

М. А. КЛОЧКО

**ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ \***

*(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 21 XI 1936)*

§ 1. В настоящее время не существует теории электролитической проводимости, которая была бы в состоянии хотя бы качественно охватить изменение электропроводности в системах в зависимости от концентрации и температуры. Старая теория Аррениуса, равно как и новейшие электростатические теории, применимы к сильно разбавленным растворам, т. е. к крайне незначительному участку электропроводящей системы. К этой же области разбавленных растворов относится и подавляющая часть экспериментального материала по электролитической проводимости. В тех же случаях, когда исследовались сравнительно концентрированные растворы, обработка и толкование результатов эксперимента велись с точки зрения указанных выше теорий, что приводило к одностороннему взгляду на изучаемое явление. Количественное преобладание растворителя в изученных системах приводило к приписыванию ему каких-то особенных свойств, вроде «диссоциирующей силы», которой пытались объяснить распад электролита на ионы; индивидуальные свойства электролита, в частности его электропроводность, почти не принимались во внимание.

Те немногочисленные исследователи, которые подходили к растворам, как к системам, состоящим из равноценных (в смысле объектов изучения) компонентов, не могли однако правильно истолковать ход изотерм электропроводности даже в случае бинарной системы и склонны были рассматривать состав, отвечающий абсциссе любой замечательной точки на этих изотермах (максимуму, минимуму, точке перегиба или излома), в качестве химического соединения, независимо от того, постоянен ли этот состав или он меняется или даже сама замечательная точка вовсе исчезает при изменении условий равновесия системы.

§ 2. Наиболее верный подход к изучению изменения свойств равновесных химических систем в связи с изменением их состава дается в теории физико-химического анализа, основы которой разработаны акад. Н. С. Курнаковым<sup>(1)</sup>.

Физико-химический анализ рассматривает системы и их свойства «в движении», т. е. изучает изменение свойств при изменении условий

\* Доложено на научном заседании Института общей и неорганической химии Академии Наук СССР 17 ноября 1936 г.

равновесия (концентрации компонентов, температуры, давления и т. д.) на всем интервале существования данной системы.

Свойства системы изучаются во взаимной связи, учитывается также влияние свойств исходных компонентов.

Наконец учение о сингулярных элементах химической диаграммы, — составляющее стержень теории физико-химического анализа и сводящееся к тому, что химическое соединение, образующееся в системе, проявляет свою индивидуальность на диаграмме любого свойства системы, измеренного в пределах области существования данного соединения, — охватывает единой точкой зрения системы, состоящие из компонентов с самыми различными (порой противоположными) химическими свойствами и функциями.

§ 3. Применяя принципы физико-химического анализа к электролитическим системам и опираясь на общепринятые представления о свойствах и строении электролитов в индивидуальном состоянии, можно высказать несколько положений, дающих возможность предсказать ход изменений электропроводности в жидких системах в зависимости от изменения их концентрации и температуры.

1. Система проводит ток (электролитически), если один (или несколько) из ее компонентов или продуктов их химического взаимодействия проводит ток в индивидуальном состоянии.

Роль непроводящих или плохо проводящих компонентов системы помимо возможности образования проводящих соединений заключается в переводе электролита в жидкое состояние («растворение»), если он при условиях опыта находится в твердом агрегатном состоянии, где его ионы получают большую подвижность, и в уменьшении электропроводности системы в меру концентрации непроводящих компонентов.

2. Образование проводящего соединения из плохо проводящих (или вовсе практически непроводящих) компонентов сопровождается появлением ионных связей и увеличением электрической асимметрии молекул вновь образованного электролита по сравнению с величиной этой асимметрии в молекулах исходных компонентов.

3. Величины электропроводности системы зависят от: 1) количества ионов в ней, 2) их подвижности.

Количество ионов почти на всем концентрационном протяжении системы прямо пропорционально концентрации электролита (или электролитов, если их несколько). Изменение подвижности ионов в основном связано с изменением вязкости.

4. Изменение температуры системы сказывается на величинах электропроводности главным образом благодаря изменению вязкости (и следовательно подвижности ионов).

В области температур, где имеет место термическая диссоциация электролита на непроводящие составные части, изменение температуры связано с изменением числа ионов.

5. Влияние электростатических сил, существующих между ионами системы, на величины электропроводности начинает сказываться при таких (очень малых) концентрациях электролита, где в элементе объема, превышающем в несколько раз объем одного иона, может оказаться избыток электрических зарядов, вызванных ближайшими ионами, что может оказать влияние на подвижность данного иона. Чем больше концентрация электролита, тем больше вероятность отсутствия избыточных зарядов вблизи каждого иона и следовательно тем меньше влияние внутренних электростатических сил на подвижность ионов.

§ 4. Применим эти положения для вывода общего вида политерм и изотерм электропроводности.

Политермы электропроводности систем, в том числе и однокомпонентных, должны иметь в общем случае положительный температурный коэффициент вследствие уменьшения вязкости с увеличением температуры. В тех областях температур, где вследствие увеличения термического распада электролита с увеличением температуры на непроводящие вещества число ионов в системе уменьшается, политерма электропроводности может, пройдя через максимум, изменить свой положительный температурный коэффициент на отрицательный. В последнем случае уменьшение числа ионов вследствие термической диссоциации сказывается на величине электропроводности системы больше, чем рост подвижности ионов из-за уменьшения вязкости.

Изотерма электропроводности в случае наличия в системе одного проводящего компонента должна плавно опускаться от значения электропроводности для этого компонента к значению нуля (или очень малому значению) для другого. В тройной системе, изображаемой трехгранной призмой с треугольником состава в основании, изотермическая поверхность будет спускаться от значения этого свойства для проводящего компонента до соответствующих (близких к нулю) значений для двух других компонентов, т. е. до двух точек, лежащих очень близко к основанию призмы и отвечающих составу этих двух компонентов.

Если все компоненты системы проводят, то в случае бинарной системы изотерма будет плавно опускаться от значения электропроводности для более проводящего к значению этого свойства для менее проводящего компонента.

В тройной системе будем иметь в этом случае плавную поверхность, соединяющую значения данного свойства для трех компонентов.

В случае, если из плохо проводящих (или практически непроводящих) компонентов образуется проводящее соединение, изотерма электропроводности в бинарной системе должна иметь максимум, отвечающий одному и тому же составу (абсциссе), независимо от температуры, в температурном интервале существования этого соединения (сингулярный максимум в случае отсутствия диссоциации электролита на непроводящие составные части).

В тройной системе должно существовать сингулярное ребро, начинающееся максимумом на боковой стороне треугольной призмы, если проводящее соединение образовано двумя из трех компонентов, и идущее, плавно понижаясь, к значению электропроводности (близкому в данном случае к нулю) третьего компонента.

Таким образом существуют два основных типа изотерм электропроводности (для бинарной системы).

1. Кривая соединяет значения электропроводности для исходных компонентов в том случае, если проводит один или оба исходных компонента.

2. Кривая дает несмещающий своей абсциссы с изменением температуры максимум, если проводит образовавшееся из компонентов химическое соединение.

Возможны и комбинации этих двух типов.

Изменения вязкости в системе могут резко изменить вид изотермы электропроводности.

Вследствие больших значений для вязкости образующегося в системе химического соединения подвижность ионов его настолько мала по срав-

нению с их подвижностью для других составов системы, что на изотермах электропроводности по мере понижения температуры измерения максимумы сглаживаются, исчезают и, что часто имеет место при температурах, сравнительно близких к температурам застывания данных составов, переходят в минимум.

§ 5. Влияние вязкости на электропроводность до сих пор количественно полностью не учтено. При изменении температуры в пределах, где значительный распад электролитов на непроводящие составные части не имеет места, эта связь может быть выражена для одно- и многокомпонентных систем уравнением

$$\kappa^n \eta = \text{const},$$

где  $\kappa$ —численное значение электропроводности системы при какой-либо температуре,  $\eta$ —соответствующее значение вязкости, а  $n$ —положительное число, имеющее для многих веществ и систем значение от 0.7 до 1.5<sup>(2)</sup>.

Так как величина  $n$  в вышеприведенной формуле колеблется около единицы, то, перемножая значение электропроводности для разных составов и температур системы на соответствующие значения вязкости и элиминируя таким образом влияние изменения подвижности ионов на величины электропроводности, можно получить представление об изменении количества ионов в системе с изменением концентрации или температуры (или того и другого вместе).

Исправленные таким образом политермы электропроводности в интервалах температур, где распад электролита на непроводящие вещества не имеет места, будут идти параллельно оси температур (нужно, правда, учесть еще изменение удельного объема с температурой). Исправленные на вязкость изотермы будут иметь вид, указанный в предыдущем параграфе.

При температурах, близких к температурам застывания системы, или при больших концентрациях компонентов, обладающих значительной вязкостью, изотерма  $\kappa \cdot \eta - \varepsilon$  (где  $\varepsilon$ —состав) отражает на этих участках диаграммы главным образом ход изотермы вязкости. Однако с повышением температуры это «чрезмерное» влияние вязкости уменьшается, и  $\kappa \cdot \eta - \varepsilon$ -изотермы принимают вид, описанный в § 4.

§ 6. Рассмотрим вид изотерм и политерм электропроводности для некоторых систем.

а) Системы с о л ь—в о д а. Соли хорошо проводят в жидком индивидуальном состоянии. Вода переводит соль в жидкое состояние, что сообщает ее ионам большую подвижность по сравнению с той, которую они имели, когда соль была в твердом агрегатном состоянии. Количество ионов вода не может в этом случае увеличить: увеличение количества воды уменьшает электропроводность, которая, наоборот, увеличивается с увеличением концентрации соли. Наступление максимума и дальнейшее уменьшение электропроводности с увеличением концентрации соли зависит исключительно от вязкости: этот максимум наступает для различных систем при тех концентрациях, где вязкость начинает значительно увеличиваться с концентрацией. Исправленная же на вязкость  $\kappa \cdot \eta - \varepsilon$ -изотерма плавно поднимается от значения  $\kappa \eta$  для чистой воды до значения этой величины для самых концентрированных растворов солей или до чистой соли в том случае, когда электропроводность и вязкость удается исследовать от 0% до 100% соли.

б) П л о х о п р о в о д я щ и е в и н д и в и д у а л ь н о м с о с т о я н и и в е щ е с т в а, дающие с водой хорошо проводящие растворы, образуют с ней химические соединения, удовлетворяющие условиям

п. 2 § 3. В этом случае имеются максимумы, отвечающие составам этих соединений, выступающие особенно резко, если учесть влияние вязкости (серная кислота—вода и др.).

в) Система из расплавленных солей. Оба компонента бинарной системы в данном случае проводят, и изотерма электропроводности соединяет значения этого свойства для обоих компонентов. Образование максимумов мало вероятно, так как всякое новое соединение должно состоять из тех же ионов, что и компоненты, следовательно число ионов не изменится; нет также никаких оснований ждать изменения подвижности ионов, что могло бы быть вызвано резким изменением вязкости. Если же образуется комплексное соединение, распадающееся на иные по сравнению с исходными веществами ионы, то можно ожидать скорее минимума электропроводности из-за образования меньшего числа ионов, что не всегда компенсируется увеличением валентности вновь образованных ионов.

Опыт показывает, что склонность к комплексообразованию проявляется главным образом плохо проводящими в индивидуальном состоянии солями (имеются в виду комплексы, компонентами которых являются только соли). В этом случае возможны максимумы на изотермах электропроводности. Большинство исследованных до сих пор солевых пар не дают значительных минимумов или максимумов.

г) Неводные растворы. В этих системах чаще всего из плохо проводящих компонентов образуется хорошо проводящее соединение, которому в случае бинарной системы на диаграмме состав—электропроводность (εх-изотерма) отвечает максимум, абсцисса которого (состав) не смещается при изменении температуры (бензойная кислота—анилин) (3).

Однако этот максимум в большинстве случаев переходит в минимум под влиянием резкого максимума внутреннего трения. Тогда максимум можно обнаружить на исправленной на вязкость изотерме электропроводности [метил—анилин—аллиловое горчичное масло (4)]. Ганци нашел, что растворение ряда веществ в серной кислоте не увеличивает ее электропроводности (5), а М. Усанович, нашедший, что в системе «диметил-сульфат—серная кислота» электропроводность уменьшается от второго компонента к первому, утверждает, что в этом случае мы имеем новый тип изотерм электропроводности (6).

С точки зрения рассматриваемых в этом сообщении взглядов изотермы электропроводности системы  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$  принципиально ничем не отличаются от изотерм систем «соль—вода». В том и другом случае электропроводность понижается от 100% проводящего вещества к 100% не проводящего, и вода таким же образом «разбавляет» электропроводность соли, как  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ —электропроводность серной кислоты. Сходство станет еще более наглядным, если взять системы  $\text{AgTl}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$  (7) или  $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$  (8), где мы имеем при 90—100° оба компонента—и соль и воду—в жидком состоянии.

Ближайшей задачей в данной области является пересмотр наличного фактического экспериментального материала по электролитическим системам с точки зрения изложенных выше взглядов, дополнение его новыми экспериментальными исследованиями и переход от качественных («топологических») соотношений к количественным («метрическим»).

Лаборатория неводных растворов.  
Институт общей химии.  
Академия Наук СССР.

Поступило  
21 XI 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Курнаков, акад., а) Введение в физико-химический анализ, II изд., Ленинград (1928); б) Растворы и сплавы. Отдельный оттиск из 9-го издания «Основ химии Д. И. Менделеева», т. II, стр. 503—556 (1928). <sup>2</sup> К. С. Евстропьев, Ж. физ. химии, **6**, 454—467 (1935). <sup>3</sup> А. Басков, ЖРХО, **45**, 1604—1634 (1913). <sup>4</sup> Н. К. Воскресенская, Изв. Института физ.-хим. анализа, **4**, вып. 1, 160—182 (1928). <sup>5</sup> A. Hantzsch, ZS. f. phys. Chemie, **61**, 257—312 (1908). <sup>6</sup> М. Усанович, Ж. физ. химии, **6**, 923—944 (1935). <sup>7</sup> А. И. Рабинович, Труды Хим. института им. Карпова, № 4, 41—55 (1925). <sup>8</sup> М. С. Сканава-Григорьева и Э. Б. Штернин, ЖОХ, **5**, 709—806 (1935).