

М. УСАНОВИЧ

**ОБ ОТРИЦАТЕЛЬНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ  
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ**

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 X 1939)*

Отрицательный температурный коэффициент электропроводности электролитов был предсказан Аррениусом <sup>(1)</sup> в 1889 г. на основе теории электролитической диссоциации; теоретический вывод о возможности и даже необходимости существования отрицательного температурного коэффициента Аррениус подтвердил экспериментально при изучении электропроводности водных растворов фосфорноватистой и фосфорной кислот в широком температурном интервале. За 50 лет, истекших со времени опубликования работы Аррениуса, в литературе накопилось большое число примеров отрицательного температурного коэффициента. Интересно отметить, что многие из этих случаев были установлены при изучении водных растворов <sup>(2)</sup>. В неводных растворах отрицательный коэффициент также наблюдался неоднократно; наличие его причислялось обычно к так называемым аномалиям; Вальден <sup>(3)</sup> утверждает, что отрицательный температурный коэффициент электропроводности зависит от величины диэлектрической постоянной растворителя с малыми диэлектрическими постоянными. Эта точка зрения повторяется и в новейших работах, как, например, Фуосса <sup>(4)</sup> и Кулиджа и Бента <sup>(5)</sup>.

Если обратиться как к истории вопроса, так и к фактическому экспериментальному материалу, то нельзя не удивиться тому, как устанавливается в науке и становится общепринятым положение, противоречащее всей совокупности фактов и основанное лишь на предвзятых идеях. Еще Аррениус вывел в качестве общего уравнения кривой зависимости электропроводности раствора от температуры функцию, проходящую через максимум; этот ход был подтвержден рядом исследователей, в том числе Вальденом <sup>(6)</sup>. Таким образом, отрицательный температурный коэффициент вытекает из общего вида кривой электропроводность—температура, и следовательно, во-первых, не может рассматриваться, как аномалия, а во-вторых, не может относиться только к растворителям с малыми диэлектрическими постоянными; как уже было отмечено, отрицательный коэффициент был впервые установлен на водных растворах <sup>(1,2)</sup>.

Выписав из известных монографий Вальдена <sup>(3,7)</sup> растворители, в которых наблюдался отрицательный температурный коэффициент электропроводности, получаем весьма любопытную таблицу, из которой с полной несомненностью вытекает, что величина диэлектрической постоянной не является причиной отрицательного коэффициента.

Растворитель	Диэлектрическая постоянная	Вязкость <sup>(1)</sup>
Вода . . . . .	81	$\eta_{25} = 1.00$
Ацетонитрил . . . . .	36.4	$\eta_{25} = 0.39$
Метиловый спирт . . . . .	35.4	$\eta_{25} = 0.61$
Этиловый спирт . . . . .	25.4	$\eta_{25} = 1.23$
Жидкий аммиак . . . . .	22	$\eta_{-33.5} = 0.64$
Ацетон . . . . .	21.2	$\eta_{25} = 0.33$
SO <sub>2</sub> (жидк.) . . . . .	14	$\eta_{-33.5} = 0.61$
Метиламин . . . . .	9.5	$\eta_0 = 0.27$
HCl (жидк.) . . . . .	8.85	$\eta_{-83} = 0.48$
HBr (жидк.) . . . . .	6.29	$\eta_{-69} = 0.83$
Этиловый эфир . . . . .	4.27	$\eta_{25} = 0.26$

Если учесть, что электропроводность, как это полагал еще Аррениус, обратно пропорциональна вязкости раствора, т. е.  $\kappa = \frac{\sigma}{\eta}$ , где  $\kappa$  — удельная электропроводность,  $\eta$  — вязкость, а коэффициент пропорциональности  $\sigma$  — так называемая «исправленная» электропроводность, то для температурного коэффициента электропроводности получаем:

$$\frac{1}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial T} = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} - \frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial T},$$

т. е. температурный коэффициент электропроводности равен разности между температурным коэффициентом  $\sigma$  и температурным коэффициентом вязкости. Последний — величина всегда отрицательная, и следовательно,  $\frac{1}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial T} < 0$ , когда  $\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T}$ , будучи величиной отрицательной, по абсолютному значению больше температурного коэффициента вязкости  $\left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial T}\right)$ . Отсюда вытекает, что чем меньше изменяется вязкость раствора с температурой, тем легче может появиться отрицательный температурный коэффициент электропроводности. А так как температурный коэффициент вязкости  $\left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial T}\right)$  по эмпирическим данным тем меньше, чем меньше вязкость, то

<sup>(1)</sup> Относительно воды при 25°.

мы приходим к окончательному заключению, что отрицательный температурный коэффициент электропроводности должен при обыкновенной температуре наблюдаться в растворителях с малыми вязкостями. Данные, приведенные в таблице, целиком подтверждают этот вывод. Дальнейшие доказательства правильности этого заключения можно найти в наших работах по электропроводности эфирных растворов. При изучении двойных жидких систем мы получили, например, для системы  $(C_2H_5)_2O-AsCl_3$  <sup>(8)</sup> отрицательный температурный коэффициент при всех концентрациях, в то время как для системы  $(C_2H_5)_2O-H_2SO_4$  <sup>(9)</sup> температурный коэффициент отрицателен только при большом избытке эфира. Эти факты получают полное объяснение с изложенной здесь точки зрения, если принять во внимание, что  $AsCl_3$ —подвижная жидкость ( $\eta_{30}=0.01088$ ), а  $H_2SO_4$ , как известно, обладает большой вязкостью.

Поступило  
21 X 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Sv. Arrhenius, Zschr. phys. Chem., 4, 96 (1889). <sup>2</sup> Maltby, Zschr. phys. Chem., 18, 133 (1895); Euler, Zschr. phys. Chem., 21, 257 (1896); Schaller, Zschr. phys. Chem., 25, 497 (1898); Noyes u. Coolidge, Zschr. phys. Chem., 46, 323 (1903). <sup>3</sup> P. Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen (1923). <sup>4</sup> Fuoss, Chem. Zentrbl., II, 3486 (1934). <sup>5</sup> Coolidge u. Bent, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 505 (1936). <sup>6</sup> Walden u. Centnerszwer, Zschr. phys. Chem., 39, 513 (1902); Walden, Zschr. phys. Chem., 73, 257 (1910). <sup>7</sup> P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen (1924). <sup>8</sup> Ussanowitsch, Zschr. phys. Chem., 140, 429 (1929). <sup>9</sup> Ussanowitsch, Journ. allgem. Chem. (russ), 4, 215 (1934).