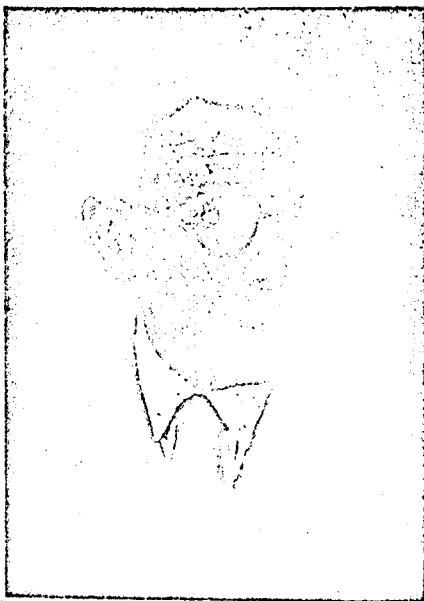


А. И. РАБИНОВИЧ

Скончавшийся в 1942 г. в Казани член-корреспондент АН СССР А. И. Рабинович свою научную деятельность начал работами в области электрохимии. Его первые работы посвящены исследованию явления аномальной электропроводности, заключающегося в том, что в ряде случаев при разбавлении раствора молекулярная электропроводность растворенного вещества не увеличивается, а уменьшается. А. И. Рабинович исследовал ряд подобных систем, причем наиболее важные результаты были им получены при изучении концентрированных растворов электролитов. Ему удалось впервые получить полную кривую электропроводности раствора соли от чистой воды до чистой расплавленной соли. Для этой цели он воспользовался двойной солью азотнокислое серебро — таллий, плавящейся при $82,5^\circ$ и смешивающейся при этой температуре с водой во всех отношениях. А. И. Рабинович показал, что причиной „аномальной диссоциации“ является то, что мы принимаем за электролит не то вещество, которое в действительности диссоциирует на ионы; что в этих случаях ионы появляются вследствие диссоциации не самого электролита, а его сольватов, или же в результате диссоциации того вещества, которое мы принимали за растворитель. В этих случаях, принимая за растворитель сам электролит, можно получить обращение кривых молекулярной электропроводности.

С 1925 г. А. И. Рабинович начинает работать в области коллоидной химии. В этой области его научные интересы сосредоточивались на вопросах электрохимических свойств коллоидов, в первую очередь, на явлениях, происходящих при действии электролитов на коллоиды. Большая часть работ А. И. Рабиновича посвящена выяснению механизма коагуляции коллоидов электролитами и выяснению связи между адсорбцией ионов и стабильностью гидрофобных золей.



К моменту начала работы А. И. Рабиновича в области коллоидной химии электрохимия коллоидов еще только возникала. Было известно, что при коагуляции коллоидов электролитами происходит адсорбция их на частицах коллоида. Так, например, при коагуляции золей As_2S_3 хлористым барием часть ионов Ва исчезает из раствора. При этом всегда наблюдали подкисление раствора, причем исследователи более раннего периода считали, что при коагуляции происходит гидролитическая адсорбция $Ba(OH)_2$ и раствор подкисляется вследствие освобождения HCl . Позже подкисление приписывали обменной адсорбции ионов Ва с эквивалентным вытеснением ионов водорода. Эти предположения не были доказаны, и количественная сторона явления также не была исследована. Совершенно неясен был также вопрос о связи между адсорбционными явлениями, изменением заряда частиц и стабильностью коллоида. Известно было, что частицы коллоида заряжены и что коагуляция связана с уменьшением их заряда при введении электролита. Выдвинутая Фрейндлихом адсорбционная теория коагуляции сводилась к тому, что ионы электролита адсорбируются на свободные заряды частиц, нейтрализуя их, следствием чего является уменьшение сил отталкивания между частицами и коагуляция коллоида. Однако предположение о гидролитической или обменной адсорбции не предусматривало изменения общего заряда частиц, и вопрос о причинах подкисления золей As_2S_3 и о связи между адсорбцией зарядом и стабильностью оставался открытым. Выяснению этих вопросов и была посвящена первая работа А. И. Рабиновича по коагуляции коллоидов электролитами, выполненная на золях сернистого мышьяка.

А. И. Рабинович определил общую концентрацию Н-ионов путем кондуктометрического титрования, а концентрацию свободных ионов — из значений электропроводностей золей. При этом он обнаружил, что количество свободных ионов составляет около половины полного содержания Н-ионов в золе. При коагуляции золя As_2S_3 хлористым барием происходит подкисление золя, причем все связанные Н-ионы переходят в раствор и содержание Н-ионов в фильтрате после коагуляции равняется полному содержанию Н-ионов в золе. Он показал также, что при коагуляции происходит адсорбция Ва-ионов, а не $Ba(OH)_2$, причем количество адсорбированных Н-ионов эквивалентно полному содержанию Н-ионов в золе.

В результате работы было доказано, что подкисление золя при коагуляции происходит в результате обменной адсорбции ионов, а не гидролитической адсорбции; что количества адсорбированных ионов не соответствуют числу свободных зарядов частиц, а превышают его и что адсорбционные явления при коагуляции более сложны, чем это предполагалось ранее. Для объяснения этих более сложных явлений требовались новые представления, которые были созданы в дальнейших работах А. И. Рабиновича в течение ближайших 5—6 лет после появления его первой работы по коагуляции, являющейся основной работой в большой серии работ „О коагуляции коллоидов электролитами“.

Как в работах предыдущих исследователей, так и в первых работах А. И. Рабиновича исследовались только конечные адсорбционные эффекты при коагуляции. Для того же чтобы установить связь между адсорбцией и изменением стабильности коллоида, необходимо было исследовать адсорбцию ионов непрерывно по мере введения электролита, не разрушая при этом коллоидной системы. Эту задачу и поставил перед собой А. И. Рабинович в своих последующих работах.

Из известных методов только электрометрические методы дают возможность определять концентрацию ионов в коллоидных растворах, не изменяя состояния коллоидной системы в процессе измерения. Из этих методов кондуктометрический метод, основанный на измерении электропроводности, является косвенным, так как электропроводность определяется всеми ионами, находящимися в растворе, и может использоваться только в отдельных случаях для оценки изменения концентрации ионов. Прямым методом является потенциометрия, где из значений электродных потенциалов определяется активность каждого из интересующих нас ионов. Таким образом, возможность изучения адсорбции ионов в коллоидных растворах неразрывно связана с развитием потенциометрических методов. Поэтому одновременно с исследованием коллоидных систем А. И. Рабинович предпринял ряд систематических исследований по новым потенциометрическим методам. Эти работы являлись первыми советскими работами в этой области и положили начало широкому использованию потенциометрии как в области исследовательской работы, так и в различных отраслях промышленности. Из работ лаборатории А. И. Рабиновича в области потенциометрии следует отметить первые в СССР работы по хингидроному и стеклянному электродам, работы по потенциометрическому определению активности ионов Na, Ba и Al при помощи амальгамных электродов, ионов цинка, никеля и ряда анионов. Разработка этих методов дала возможность в дальнейшем детально изучить адсорбционные процессы в коллоидных системах. Результаты этих работ также широко использовались в ряде институтов и заводских лабораториях.

Как уже указывалось, общей задачей работ А. И. Рабиновича являлось выяснение связи между адсорбционными процессами при введении электролитов в коллоидные растворы, и изменением электрического заряда частиц и стабильности золей. При этом предполагалось, что стабильность коллоидного раствора обусловлена именно электрическими зарядами частиц, и таким образом электрохимическая часть общей проблемы устойчивости сводилась к исследованию изменения заряда частиц при адсорбции ионов.

В большой серии работ А. И. Рабинович исследовал ряд гидрофобных золей — золи сернистого мышьяка, окиси железа, окиси алюминия, мастики, кремнекислоты и др. При этом им была получена полная картина адсорбционных явлений при коагуляции и создана общая теория этих процессов. Основные представления А. И. Рабиновича сводятся к следующему.

Всякий гидрофобный коллоид содержит на поверхности частиц определенное количество ионогенных групп. Эти группы образуются или путем адсорбции электролитов, содержащихся в коллоидном растворе по его методу получения (например, H_2S в золях сернистого мышьяка) или же эти ионогенные группы образуются вследствие ионизации самого вещества коллоидных частиц (например, золи кремнекислоты, мастики). Эти группы диссоциируют, отщепляя в раствор компенсирующие ионы. Таким образом, гидрофобный золь можно рассматривать как коллоидный электролит, содержащий заряженные частицы, и компенсирующие ионы обратного знака, распределенные в жидкости. При этом ионогенные группы диссоциированы не полностью, и в раствор переходит лишь часть компенсирующих ионов, часть же их остается адсорбированной на поверхности частиц. А. И. Рабинович обнаружил, что при введении электролитов в первую очередь происходит обменная адсорбция ионов, причем адсорбирующиеся ионы вводимой соли замещают те компенсирующие ионы, которые были адсорбированы частицами. Так, например, в золях сернисто-

го мышьяка содержится H_2S , адсорбированный на поверхности частиц. Около половины H_2S диссоциирует, и схематично коллоидную частицу можно изобразить $[nAs_2S_3 \cdot mHS^-] + mH^+$. При введении, например, $BaCl_2$, ионы бария вытесняют H -ионы в эквивалентном количестве из группы HS^- . Совершенно аналогичные эффекты А. И. Рабинович наблюдал и на других золях, например, окиси железа. При этом им был обнаружен весьма важный факт. При введении в золь электролитов процесс обменной адсорбции не связан непосредственно с коагуляцией коллоида. Например, для калия, бария и алюминия ионов процесс обмена заканчивается при введении приблизительно эквивалентного количества этих ионов, в то время как количества ионов, которые нужно ввести для коагуляции коллоида, отличаются между собою в сотни раз. Таким образом, А. И. Рабинович установил, что процесс коагуляции гидрофобных золь протекает в две стадии. В первую очередь происходит процесс обменной адсорбции, которая заканчивается приблизительно для всех ионов; после же окончания обмена наступает вторая стадия, когда для коагуляции необходимо ввести избыток электролита. Во второй стадии необходимое для коагуляции количество электролита зависит от валентности ионов соответственно правилу Гарди — Шульце.

Измерения электрокинетического потенциала частиц показали, что ζ -потенциал уменьшается при введении электролитов, причем сначала очень быстро. Это быстрое падение ζ -потенциала продолжается до прекращения обменной адсорбции. После прекращения обмена, во второй стадии процесса коагуляции ζ -потенциал изменяется уже очень медленно. Это явление было объяснено А. И. Рабиновичем исходя из современных представлений о строении двойного электрического слоя. По этой теории компенсирующие ионы образуют внешнюю обкладку двойного электрического слоя, причем часть из них находится во внутренней части электрического слоя (слой Гельмгольца), а остальные образуют диффузную часть. При этом ζ -потенциал, определяющий устойчивость коллоида, зависит от количества ионов, находящихся в диффузной части электрического двойного слоя и от значения емкости слоя. При адсорбции ионов в первую очередь происходит обменная адсорбция, заключающаяся в обмене ионов во внутренней части электрического двойного слоя. В том случае, когда вводимые ионы имеют большую валентность и меньшие размеры, чем вытесняемые ионы, происходит увеличение емкости электрического двойного слоя, и значение ζ -потенциала резко уменьшается. После окончания обмена дальнейшее введение электролитов приводит к сжатию диффузной части электрического двойного слоя. Для этого требуются более высокие концентрации электролита и ζ -потенциал меняется медленно. Коагуляция происходит, когда значение ζ -потенциала достигает критической величины.

А. И. Рабинович является наиболее ярким представителем адсорбционных воззрений на природу устойчивости гидрофобных золь. Принимая, что стабильность коллоида определяется в первую очередь электрокинетическим потенциалом частиц, А. И. Рабинович считал, что ζ -потенциал частиц изменяется, главным образом, вследствие адсорбции ионов. Подчеркивая роль адсорбционных процессов, А. И. Рабинович неоднократно выступал с критикой электростатических теорий стабильности, в частности Мюллера, рассматривающего только изменения диффузной части электрического двойного слоя в присутствии электролитов. Последние работы А. И. Рабиновича в области коллоидной химии посвящены именно доказательству адсорбционного механизма процессов коагуляции и критике теории Мюллера.

В 1934—35 г. в лаборатории А. И. Рабиновича были обнаружены новые явления, происходящие при введении электролитов в гидрофобные золи. Эти явления, заключающиеся в процессах химического взаимодействия между коагулирующим и стабилизирующим электролитами, заставили заново пересмотреть вопрос о том, в какой мере законно рассматривать гидрофобные золи как растворы коллоидных электролитов. Последние годы А. И. Рабиновича особенно интересовали вопросы электрохимии чистых коллоидных растворов, и в частности вопрос об активности компенсирующих ионов. В ряде работ он исследовал явления распределения ионов между коллоидом и интермиллярной жидкостью при ультрафильтрации и центрифугировании и создал количественную теорию ультрафильтрации, основанную на правиле распределения Доннана.

Одновременно с работами по коллоидной химии, А. И. Рабинович, начиная с 1930 г., начинает свои исследования в области фотохимии и научной фотографии, уделяя этой области с течением времени все-большее и большее внимание. В этих работах А. И. Рабинович исследовал, главным образом, адсорбционные процессы на бромистом серебре и роль этих процессов в фотографических и фотохимических явлениях.

Первая большая группа работ А. И. Рабиновича в области научной фотографии посвящена разработке и проверке предложенной им адсорбционной теории проявления. Как известно, фотографическое проявление заключается в том, что ряд восстановителей (проявителей) восстанавливает бромистое серебро лишь в присутствии зародышей металлического серебра, образующихся при действии света. Поэтому основной задачей теорий проявления является выяснение роли металлического серебра при восстановлении бромистого серебра. А. И. Рабинович предположил, что проявление происходит вследствие адсорбции восстановителя на металлическом серебре, причем адсорбированный проявитель восстанавливает бромистое серебро на границе раздела серебро/бромистое серебро. В экспериментальных работах им было показано, что гидрохинон адсорбирует в значительных количествах на частицах металлического серебра, в то время как адсорбция гидрохинона на бромистом серебре чрезвычайно мала. Эти опыты по определению адсорбции восстановителей, проводимые на золях металлического серебра, являются весьма тонким и трудным экспериментом, вследствие возможности окисления гидрохинона как кислородом воздуха, так и окисью серебра, постоянно присутствующей в золях металлического серебра. А. И. Рабинович в течение ряда лет занимался разработкой наиболее совершенной методики для определения адсорбции в этих системах. В последние годы он перешел к исследованию кинетики проявления отдельных зерен бромистого серебра, и эти работы, наряду с проверкой адсорбционной теории проявления, дали первые точные данные об элементарном процессе проявления. Необходимо отметить, что предложенная А. И. Рабиновичем адсорбционная теория явилась первой теорией, которая предложила конкретный механизм для процесса проявления, что в первую очередь определяет ее большую научную ценность.

Вторая группа работ А. И. Рабиновича касалась вопросов сенсibilизации бромистого серебра, причем в первую очередь выяснению роли адсорбционных процессов. Эти работы явились первыми физико-химическими исследованиями, в которых была систематически изучена адсорбция сенсibilизаторов на бромистом серебре, связь между адсорбцией и сенсibilизирующим эффектом и изменение свойств сенсibilизатора при адсорбции.

А. И. Рабинович впервые показал, что адсорбция сенсibilизатора необходима для достижения сенсibilизирующего эффекта, причем максимальный эффект достигается при образовании мономолекулярного слоя красителя. Наиболее существенными являются результаты, полученные им при изучении спектров поглощения адсорбированных сенсibilизаторов. Как известно, спектр поглощения чистого сенсibilизатора не совпадает со спектром сенсibilизации (т. е. с кривой спектральной чувствительности сенсibilизированного бромистого серебра); предлагался ряд теорий для объяснения этого несовпадения спектров. А. И. Рабинович показал, что спектр поглощения сенсibilизирующего красителя изменяется при адсорбции его на бромистом серебре. При этом спектр поглощения адсорбированного красителя совпадает со спектром сенсibilизации. Таким образом, было доказано, что и в случае сенсibilизации соблюдается простой закон Дрепера—Гротгуса, а смещение спектра сенсibilизации происходит лишь вследствие изменения спектра поглощения красителя при его адсорбции. Эти работы А. И. Рабиновича по простоте и ясности результатов справедливо должны быть отнесены к классическим работам в этой области.

А. И. Рабинович в последние годы уделял также внимание вопросам цветной фотографии и ряду технических вопросов, связанных с производством фотоматериалов. Являясь крупным специалистом в этой области, он дважды был на международных фотографических конгрессах в качестве представителя СССР.

Работы А. И. Рабиновича имели очень большое значение для развития коллоидной химии и научной фотографии. Но значение этих работ не исчерпывается только их непосредственным содержанием. А. И. Рабинович, работая в той или иной области, всегда оставался физико-химиком, использовавшим весь материал и опыт современной физической химии для решения более узких вопросов. Этот широкий подход к вопросам коллоидной химии и научной фотографии является наиболее характерным для всей научной деятельности А. И. Рабиновича. Будучи современным ученым в лучшем смысле этого слова, он не только создал целую школу исследователей, но своими работами дал новые направления в тех областях, в которых он работал.

Преждевременная смерть А. И. Рабиновича является тяжелой утратой для нашей науки. Эта утрата особенно тяжела для тех, кто непосредственно работал с А. И. Рабиновичем и кто всегда сохранит воспоминание о нем не только как о большом ученом, но и прекрасном руководителе и товарище.

В. А. Каргин