

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРИЛОЖЕНИИ К ПРОЦЕССУ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

И. И. Жуков

Начало изучению электрокинетических явлений было положено в первых годах XIX столетия работами по электроосмосу и катафорезу, выполненными в Москве проф. Рейссом и опубликованными им в „*Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou*“ (2, 327, 1809). С тех пор эти явления привлекали к себе пристальное внимание и служили объектом исследования ряда первоклассных ученых, среди которых можно назвать такие имена, как Квинке, Видеман, Гельмгольц, Перрен, Смолуховский, Фрейндлих и многие другие. Но несмотря на то, что число работ по электрокинетическим явлениям весьма велико, все же и по настоящее время наши сведения в этой области далеко не полны. Между тем, необходимость широкого изучения этих явлений диктуется не только их большим теоретическим интересом, но также и тем, что они приобретают все большее значение для решения ряда важных практических проблем и для выяснения разнообразных биологических вопросов.

Не подлежит сомнению, что стремление к глубокому изучению электрокинетических явлений в ближайшее время должно будет еще значительно возрасти в связи с все усиливающимся интересом к так называемым капиллярным системам, т. е. системам, образованным твердыми телами, пронизанными открытыми с обеих сторон каналами. Диаметр этих каналов может колебаться от молекулярных и коллоидных до макроскопических размеров. Твердое тело, образующее капиллярную систему, может быть сплошным или образованным из отдельных соприкасающихся между собой зерен. Сами каналы могут иметь форму щелей, цилиндров или иную форму и быть прямыми или извитыми, а также идти отдельно или разветвляться и сообщаться между собой.

С такого рода системами мы встречаемся в случае различных мембран и диафрагм, в случае более или менее спрессованных порошков и волокнистых материалов, в случае почв и горных пород и т. д. С одной стороны, когда размеры пор становятся достаточно малы, мы наблюдаем целый ряд весьма интересных и важных электрохимических явлений, при заполнении их разбавленными растворами электролитов; с другой стороны, электрохимические явления, протекающие в таких капиллярных системах, могут служить для физико-химической характеристики последних.

Теоретическому разбору строения возможных капиллярных систем, а также методов их характеристики посвящен имеющий большое значение ряд статей Манегольда и его сотрудников¹.

Мы не имеем возможности в настоящей статье дать полного обзора вопроса о капиллярных системах, а также современного состояния вопроса об электрокинетических явлениях ввиду его чрезвычайной обширности.

Цель, которую мы ставили перед собой, является более узкой, а именно, мы намерены, с одной стороны, показать ту связь, которая существует между строением диафрагм и их электрохимическими

свойствами, и, с другой — разобрать вопрос об использовании диафрагм с определенными электрохимическими свойствами для электролиза. При этом мы имеем в виду дать общий обзор имеющихся по этому вопросу в литературе работ и объединить те результаты, которые были получены в лаборатории коллоидной химии Ленинградского государственного университета за ряд последних лет. Исходным пунктом для этих работ послужило исследование, проведенное лабораторией коллоидной химии по изучению электроосмотической очистки воды по заданию Комитета по водоочистке при Ленэнерго. Исследование это ставило своей задачей полное выяснение теоретические основы электрохимических методов очистки от электролитов естественных вод. Эта работа, вылившаяся в обширное исследование, привела к ряду теоретически и практически важных результатов². Вместе с тем она поставила перед нами ряд принципиальных вопросов, разрешение которых важно не только с практической стороны, но представляет и значительный теоретический интерес. Предварительно, для более конкретного представления тех вопросов, о которых в дальнейшем пойдет речь, я позволю себе остановиться на основных процессах, протекающих при электролизе.

Представим себе сосуд (рис. 1), содержащий раствор какого-либо электролита, например Na_2SO_4 , с опущенными в него электродами (А). При замыкании тока будет происходить электролиз. При элек-

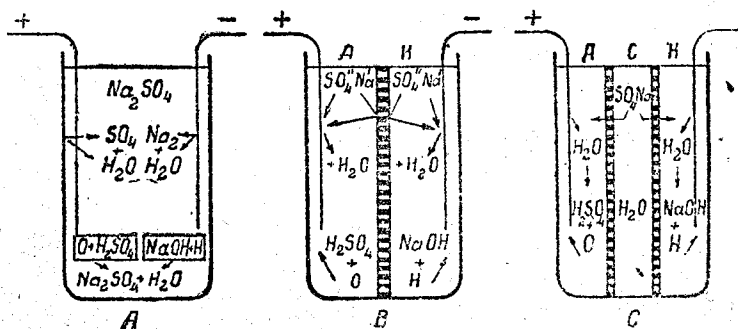


Рис. 1. Сосуды для электролиза с различным числом диафрагм

тролизе образующиеся кислота и щелочь диффундируют в глубь раствора и вновь образуют сернокислый натрий. Никакой очистки раствора от сернокислого натрия наблюдаться не будет. Применение одной перегородки, проницаемой для ионов и мешающей продуктам электролиза приходится в соприкосновение путем диффузии, приведет при электролизе к тому, что раствор сернокислого натрия будет разложен на кислоту и щелочь (B). Лишь применение двух диафрагм и разделение сосуда на три камеры или пространства, среднее и два электродных, катодное и анодное, дает принципиальную возможность очистки среднего пространства от электролита (рис. 1c).

Принцип трехкамерной ячейки предложен уже довольно давно и находит себе применение в разнообразнейших видоизменениях в аппаратах, служащих для очистки жидкостей от содержащихся в них электролитов³. На первый взгляд, описанный выше процесс, казалось бы, не отличается от обычного электролиза, однако это не так. На основное явление электролиза здесь накладывается эффект, обусловливаемый диафрагмами.

Применение диафрагм существенным образом изменяет течение основного процесса электролиза, вводя новые факторы, каковыми

являются изменение чисел переноса в порах диафрагм, по сравнению с объемом раствора и электроосмотический перенос жидкости через диафрагмы. Уже довольно давно был установлен тот факт, что природа диафрагмы оказывает существенное влияние на ход электродиализа, причем большое значение играет знак ее заряда. Таковы, например, работы Фрейндлиха и Фармер Лёба⁴ по электродиализу растворов KCl , $NaCl$, Na_2SO_4 с положительными диафрагмами из хромированной желатины и отрицательными из пергамента.

При помещении диафрагмы из хромированной желатины на анод и пергамента на катод в среднем пространстве получалась щелочная реакция, при обратном расположении получалась кислая реакция. Две пергаментных диафрагмы или две желатиновых давали также кислую реакцию среднего пространства.

В работе Брэдфильда⁵ по электродиализу серума, а также растворов $NaCl$ и Na_2SO_4 с положительной коллодиево-гемоглобиновой и отрицательной пергаментной диафрагмами были получены аналогичные результаты.

В работе по электроосмотической очистке воды² нами был подробно обследован вопрос о влиянии знака заряда диафрагмы на удаление электролита из среднего пространства, причем в качестве диафрагм мы пользовались слабо отрицательной пергаментной диафрагмой и положительной диафрагмой из обработанной формалином желатины. При помещении желатиновой диафрагмы на анод при электродиализе, в среднем пространстве ячейки получалась щелочная реакция. Это указывает на то, что удаление анионов через положительно заряженную анодную диафрагму идет быстрее, чем удаление катионов. При обратном же положении диафрагм, т. е. при желатиновой диафрагме на катоде, получалась сильно кислая реакция в среднем пространстве и удаление анионов шло весьма медленно. Указанные результаты были прослежены количественно на растворе $CaSO_4$.

Здесь следует указать, что если выбор подходящих отрицательных диафрагм довольно значителен (в литературных источниках указывается на различного рода материалы, как целлюлоза, перусина, пергамент, керамические диафрагмы, асбестовые ткани), то в отношении положительных диафрагм дело обстоит гораздо хуже и обзор весьма многочисленной как журнальной, так и патентной литературы дает очень немного ценного. В качестве положительных диафрагм указывается на диафрагмы из хромированной или дубленой формалином желатины, коллодиево-гемоглобиновые диафрагмы, хромированную кожу.

В качестве положительной диафрагмы нами был предложен бакелизованный картон⁶, показывающий в кислой среде положительный заряд и обладающий достаточной стойкостью по отношению к кислотам и хлору.

Описанные опыты с несомненностью показали, что среди характерных свойств диафрагм заряд имеет очень большое значение, а потому установление зависимости между электрохимическими свойствами диафрагмы, знаком ее заряда и величиной ζ -потенциала являлось одной из важнейших задач. В частности, представляло весьма большой интерес ближе изучить электроосмотический перенос жидкости через диафрагмы, в особенности же зависимость электроосмотического переноса жидкости от строения диафрагм, главным образом, от величины пор.

Анализ как результатов других авторов, так и полученных нами приводит к заключению, что основными данными, характеризующими электрохимическое поведение диафрагм, являются, с одной стороны

знак заряда, с другой — изменение чисел переноса ионов по сравнению со свободным раствором.

Из классического уравнения для вычисления ζ -потенциала по количеству осмотически перенесенной жидкости, принадлежащего Гельмгольцу — Смолуховскому — Перрену,

$$\zeta = \frac{4\pi\eta kv}{I \cdot D},$$

следует, что электрокинетический потенциал не зависит от радиуса и длины капилляров мембраны. Между тем работы ряда авторов указывали, что это не так и что величина ζ -потенциала, вычисленная по вышеупомянутому уравнению, находится в зависимости от радиуса пор.

Здесь можно указать хотя бы на работу Бете и Торопова¹¹, которые отмечают, что с увеличением концентрации желатины при изготовлении желатиновых диафрагм, т. е. при уменьшении диаметра пор, наблюдается уменьшение электроосмотически перенесенной воды. Подобный же результат был получен Гликсели и Штольцманом⁷, Манегольдом и Зольфом⁹. В противоречии с ним стояли данные Иллига и Шенфельда⁸, которые на керамических диафрагмах получали больший электроосмотический эффект с уменьшением пор.

Разноречивость и некоторая неопределенность имевшихся данных заставили нас заново пересмотреть этот вопрос и поставить ряд специальных опытов на ряде диафрагм. Большая работа в этом направлении была проведена А. И. Юрженко¹⁰, причем им с несомненностью было установлено, что увеличение сечения пор сопровождается увеличением электроосмотического переноса жидкости, а следовательно, и ζ -потенциала, определяемого по электроосмосу. Само собой разумеется, что это увеличение электроосмотического переноса ограничено известным пределом, после которого перенос уменьшается с дальнейшим увеличением радиуса пор. Ибо с дальнейшим увеличением радиуса пор мы должны будем дойти до такого их размера, когда движущая электрическая сила при данном напряжении окажется недостаточной для достижения стационарного потока жидкости, ввиду большой величины сил инерции, и электроосмотический поток не будет обнаруживаться, как это и наблюдается для трубок с большим сечением.

Вторая характеристика, а именно, изменение чисел переноса ионов в порах диафрагмы, оказывается еще более важной. По этому вопросу мы имеем ряд интересных работ Бете и Торопова¹¹, Михаэлиса¹² и его учеников, Вильбранда¹³, Шумпей Ока¹⁴, Михаэлиса и Фуджита¹⁵, посвященных исследованию влияния диафрагм на числа переноса по диффузионному потенциалу.

Однако рассмотрение их данных показало нам, что необходимо более полное обследование этого вопроса и, в частности, что крайне важно провести подробное параллельное исследование влияния диафрагм на числа переноса ионов и на электроосмотический перенос жидкости для ряда диафрагм. Подобное параллельное изучение этих явлений и было проведено в уже упоминавшейся диссертации А. И. Юрженко.

Им было показано на различных диафрагмах, что упомянутые две характеристики — ζ -потенциал и изменение чисел переноса в порах диафрагмы — связаны между собой только знаком заряда капиллярной стенки диафрагм.

На ряде диафрагм, изученных в этой работе, было установлено, что при большой величине ζ -потенциала изменение чисел переноса может составлять очень малую величину и, наоборот, величине ζ -по-

тенциала, близкой к нулю, может соответствовать очень большое изменение чисел переноса по сравнению со свободным раствором.

В то же время на тех же диафрагмах было установлено, что увеличение пор сопровождается возрастанием ζ -потенциала и уменьшением изменения чисел переноса, и наоборот. Отсюда с очевидностью следует, что величина электроосмотического переноса может быть одинакова при различной величине заряда стенки и при соответственной величине радиуса пор.

Однако важно было получить количественные данные по этому вопросу при строгом учете величины пор, что и было проведено в чрезвычайно тщательно выполненном исследовании О. Н. Григорова¹⁶, в котором была поставлена задача проследить зависимость между ζ -потенциалом, числами переноса и структурой мембран при условии возможно более широкого предела изменения диаметра пор диафрагмы.

Для данного исследования весьма важно было остановиться на подходящем веществе для диафрагмы. Таковым оказался по ряду соображений коллоид. Во-первых, работами Эльфорда¹⁷, Манегольда¹⁸, Грабаря^{18,19} и других исследователей было показано, что из коллоидия путем изменения условий приготовления можно получить пленки или мембраны (под мембранами мы разумеем диафрагмы, образованные тонкими пленками) различной и притом определенной, варьирующей в широких пределах пористости. Во-вторых, исходя из одного и того же коллоксилина, можно было быть уверенным в постоянстве химического состава диафрагм.

В работе О. Н. Григорова в основных чертах для изготовления мембран была использована методика Манегольда и отчасти Эльфорда. Для изготовления мембран служил коллоксилин с содержанием азота 10,6%. Мембраны получались из раствора коллоксилина в смеси 60% эфира и 40% спирта путем испарения его и коагулирования водой на поверхности ртути внутри плавающего на ней никелированного кольца. Изменяя условия получения мембран, можно было в очень сильной степени менять их пористость. После длительной промывки мембран определялась их общая пористость и протекаемость, что давало возможность вычисления среднего радиуса пор. Таким путем были получены мембраны, пористость и средний радиус пор которых варьировал в широких пределах. Так, были получены мембраны с радиусом пор около 1 мк, а также мембраны, средний радиус пор которых составлял 1 м, т. е. в тысячу раз больше.

Опыты проводились с раствором 0,01 н. KCl и числа переноса определялись по разработанному в лаборатории коллоидной химии ЛГУ аналитическому методу, учитывая изменение концентрации раствора около мембран. Величина для числа переноса Cl-иона в свободном 0,01 н. KCl была принята, по данным Кольрауша, равной 0,504.

В приведенной ниже таблице даны числа переноса для Cl-иона при применении мембран различной пористости (рис. 2).

Числа-переноса для Cl-иона	0,504—0,456	0,445	0,423	0,365	0,332	0,255	0,200		
Средний радиус пор в мк	117,4	65,3	25,5	14,7	9,76	3,28	2,87	0,76	0,86

Из приведенных данных видно, что в случае отрицательно заряженной коллоидной мембраны числа переноса Cl-иона не изменяются при радиусе пор больше 0,1 мк, уменьшение же радиуса пор ведет к уменьшению числа переноса для Cl-иона, доходящее до 0,2 при среднем радиусе пор в 1 мк. На коллоидных диафрагмах опыты с еще меньшим радиусом пор не удалось, так как такие диафрагмы обладали очень большим сопротивлением и пробивались при повышении напряжения. Число переноса для Cl-иона, равное нулю, пока-

зали по опытам аспиранта Л. В. Штейна диафрагмы из пористого стекла. В отличие от качественных наблюдений, имеющихся в литературе, опыты О. Н. Григорова с несомненностью указывают на зависимость чисел переноса от радиуса пор диафрагм.

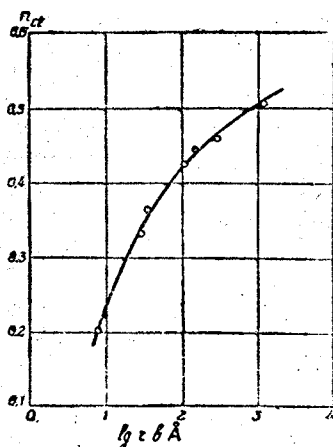


Рис. 2. Зависимость чисел переноса ионов хлора от радиуса пор отрицательно заряженных диафрагм

Что касается истолкования найденной зависимости чисел переноса от радиуса пор, то мы придерживаемся в основном взгляда Михаэлиса, который был нами развит и дополнен в предыдущих работах.

Мы считаем, что изменение чисел переноса зависит от наличия двойного электрического слоя на поверхности пор, пронизывающих мембрану. В самом деле, представим себе капилляр, заполненный слабым раствором электролита. В диффузной части двойного слоя, где ионы могут свободно передвигаться под влиянием внешнего электрического поля, концентрация катионов будет отлична от концентрации анионов, если только мы не будем находиться в изоэлектрической точке диафрагмы. Положим, что мы имеем дело с отрицательно заряженным капилляром. В этом случае в диффузном слое будут преобладать катионы.

На рис. 3 представлен схематический разрез через такой капилляр. Линии AB и CD ограничивают тот объем раствора, заполняющего капилляр, где имеются ионы, сохраняющие свою подвижность при наложении электрического поля.

Представим себе, что радиус капилляра очень велик по сравнению с толщиной двойного электрического слоя. Очевидно, что в этом случае разница в соотношении между концентрацией катионов и анионов в объеме раствора $ABCD$ в капилляре и таковым же соотношением в свободном растворе будет ничтожно мала и числа переноса в диафрагме не будут отличаться от чисел переноса в свободном растворе. Не

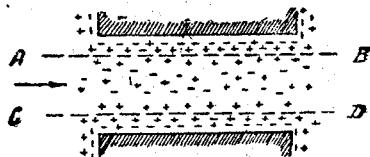


Рис. 3. Схематический разрез капилляра диафрагмы

трудно видеть, что уменьшение радиуса пор должно вести к изменению чисел переноса. Действительно, чем меньше радиус пор, чем больше он приближается к толщине двойного слоя, тем резче должна выступать разница в соотношении катионов и анионов для объема $ABCD$ и для свободного раствора и тем больше должно в нем быть преобладание катионов или анионов в зависимости от заряда стенки. Когда радиус капилляра достигнет толщины двойного слоя, изменение числа переноса достигает своего максимального значения.

Если принимать такой механизм для объяснения изменения чисел переноса от радиуса пор диафрагмы, то совершенно очевидным становится и влияние изменения концентрации электролита на числа переноса. Уменьшение концентрации электролита, ведущее к увеличению диффузного слоя, должно вести к более значительному изменению чисел переноса. Наоборот, сжатие диффузного слоя при увеличении концентрации должно вести к уменьшению изменения чисел переноса.

Подтверждение этому можно видеть в данных, полученных аспиранткой Г. Н. Скрынниковой на отрицательных коллодиевых диафрагмах, содержащих в своем составе баденскую синь (табл. 1).

Таблица 1

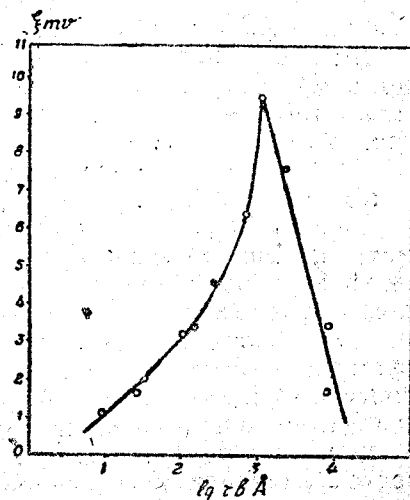
Числа переноса ионов Cl'

Средний радиус пор в μ	Концентрация KCl			
	0,001 н.	0,01 н.	0,1 н.	0,269 н.
1,78	0,108	0,163	0,339	0,470
3,00	0,219	0,285	0,419	0,504
13,5	0,329	0,376	0,487	0,504

На тех же коллодиевых диафрагмах с определенной пористостью О. Н. Григоровым были поставлены и опыты по определению ζ -потенциала в зависимости от радиуса пор, причем им были получены результаты, приводимые в табл. 2.

Таблица 2

Радиус пор в μ	$\frac{v}{J}$	ζ в mv
830	0,010	— 1,74
862	0,0212	— 3,52
212	0,0502	— 7,70
117,4	0,0592	— 9,54
65,3	0,0414	— 6,50
25,5	0,0245	— 4,64
14,7	0,0206	— 3,47
9,76	0,0196	— 3,26
3,28	0,0333	— 2,06
2,87	0,0108	— 1,68
0,76	0,0074	— 1,15
0,86	0,0036	— 0,56



ζ -потенциал вычисляется по формуле Гельмгольца — Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi k \eta v}{JD} \cdot 9 \cdot 10^4,$$

Рис. 4. Зависимость ζ -потенциала, рассчитанного по электроосмотическому переносу жидкости, от радиуса капилляров мембраны

где v — объем жидкости, перенесенный в 1 сек., J — сила тока в амперах, k — удельная электропроводность, η — вязкость раствора, D — диэлектрическая постоянная и $9 \cdot 10^4$ — фактор для перевода в систему CGS.

Как можно видеть из табл. 2 и рис. 4, если принять k , η и D за величины постоянные, то величина $\frac{v}{J}$, т. е. объем перенесенной жидкости, рассчитанный на 1 кулон, а также и величина μ -потенциала не являются постоянными, а переходят через максимум при среднем радиусе пор в 0,1 μ .

Подробный анализ этих результатов не входит в задачи настоящей статьи, он дается О. Н. Григоровым в другом месте¹⁶. Укажем только на то, что возрастание μ -потенциала, вычисленного по формуле Гельмгольца — Смолуховского, ставится О. Н. Григоровым в прямую связь с коэффициентом протекания диафрагм, который резко уменьшается по мере уменьшения диаметра пор.

Подтверждением этого взгляда служит то, что

$$\zeta \cdot \lg \frac{D_{\max}}{D_x} \cong \text{const},$$

где $\frac{D_{\max}}{D_x}$ представляет собой отношение коэффициентов протекания при максимальном ее значении и при данной величине пор. Отношение же коэффициентов протекания характеризует собой фильтрующую способность диафрагмы.

Что касается максимума, то он связан, по данным О. Н. Григорова и З. П. Козьминой^{16, 34} с изменением структуры коллоидных диафрагм, выражающимся в том, что наряду с более мелкими начинают появляться более крупные поры, которые, по развиваемым им взглядам, не участвуют при данном градиенте потенциала в общем переносе жидкости.

Это было подтверждено О. Н. Григоровым путем изготовления срезов с диафрагм при помощи микротомы и изучения их под микроскопом, а также путем получения кривой распределения пор по величине (З. П. Козьмина).

До настоящего времени при характеристике той или иной диафрагмы отдавалось главное внимание знаку заряда и величине ζ -потенциала, причем последний определялся без учета структурных особенностей диафрагмы.

Из приведенных данных совершенно очевидно, что это неправильно. При характеристике той или иной диафрагмы совершенно необходимо учитывать наряду с зарядом и ζ -потенциалом также и изменение чисел переноса, вносимое диафрагмой. При изучении диафрагм для целей электродиализа последняя характеристика, а именно изменение чисел переноса, является более важной, чем величина ζ -потенциала.

После того, как мы рассмотрели в общих чертах изменение ζ -потенциала, а также изменение чисел переноса в капиллярах в зависимости от радиуса пор, перейдем к рассмотрению явлений электродиализа с целью приложить к нему добытые результаты*.

В общих чертах явления, протекающие при электродиализе, во всяком случае с качественной стороны, были выяснены работами Бете и Торопова, работами Стендера и Сирака, Воейкова²⁰, Манегольда и Калаух²¹ и уже упоминавшимися работами, проведенными нами в Химическом институте ЛГУ. Прекрасное объединение всех предшествующих работ, а также ряд теоретических положений мы находим в работе А. В. Марковича²², посвященной теории электродиализа и послужившей темой его диссертации.

Работа А. В. Марковича, с одной стороны, базируется на результатах лаборатории коллоидной химии ЛГУ, с другой стороны, выдвигаемые им положения послужили поводом для дальнейших экспериментальных исследований той же лаборатории.

Мы остановимся сначала на общих принципиальных положениях, относящихся к электродиализу, а затем приведем иллюстрирующие их опытные данные.

Прежде всего нам следует дать общую характеристику применяемых при электродиализе диафрагм. По своему влиянию на числа переноса ионов их можно разделить на три группы:

1. Диафрагмы электрохимически неактивные, т. е. диафрагмы, в равной степени проницаемые для катионов и анионов

* Исследования по зависимости поверхностной проводимости от радиуса пор готовятся к печати (аспирант А. А. Крюков).

и не вызывающие изменения чисел переноса ионов по сравнению со свободным раствором. Таковыми, как мы видели, могут являться диафрагмы с достаточно большой величиной пор.

2. Диафрагмы идеально электрохимически активные, т. е. проницаемые в зависимости от заряда диафрагмы только для катионов или только для анионов. Такие диафрагмы осуществимы только при исключительно мелких порах.

3. Диафрагмы электрохимически активные, т. е. проницаемые как для анионов, так и для катионов, но изменяющие числа переноса, иными словами, преимущественно проницаемые в зависимости от заряда стенки пор для катионов или анионов. Это обычно применяемые на практике диафрагмы с достаточно, но не исключительно мелкими порами. Термин электрохимически неактивные и активные мембраны был предложен проф. В. В. Стендером, равным образом как им же был рассмотрен частный случай процесса электродиализа при применении двух электрохимически неактивных диафрагм²⁰.

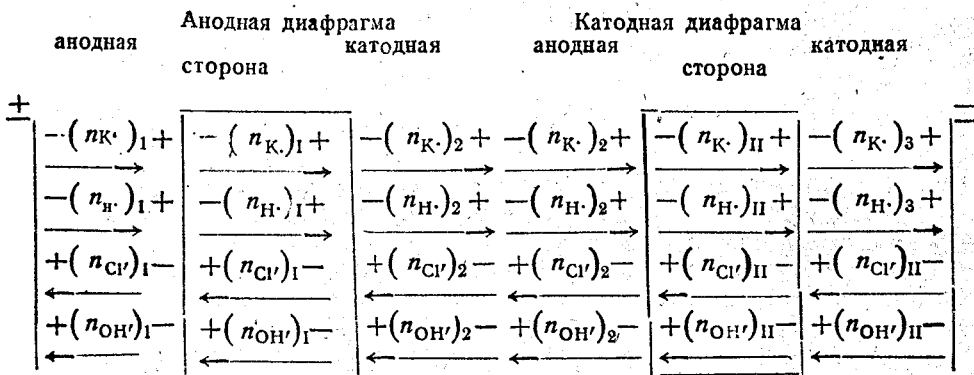
Будем в дальнейшем обозначать числа переноса через n с индексом, указывающим, к какому сорту ионов относится данное число переноса, например $n_{Cl'}$ и с индексом, указывающим, где данный ион находится.

Индекс 1 относится к ионам анодной камеры.

2	средней
3	катодной
I	в порах анодной диафрагмы
II	катодной

Рассмотрим случай электродиализа 1—1-валентного электролита, например KCl. Здесь мы будем иметь дело с ионами K, Cl', H' и OH'.

Нижеприводимая диаграмма иллюстрирует направление движения ионов и направление, в котором происходит изменение их концентрации.



Представим себе, что идет электродиализ раствора KCl в трехкамерной ячейке. Очевидно, что для каждого поперечного сечения мы будем иметь:

$$\begin{aligned}
 (n_K)_1 + (n_H)_1 + (n_{Cl'})_1 + (n_{OH'})_1 &= (n_K)_1 + (n_H)_1 + (n_{Cl'})_1 + (n_{OH'})_1 = \\
 &= (n_K)_2 + (n_H)_2 + (n_{Cl'})_2 + (n_{OH'})_2 = (n_K)_2 + (n_H)_2 + (n_{Cl'})_2 + (n_{OH'})_2 = \\
 &= (n_K)_3 + (n_H)_3 + (n_{Cl'})_3 + (n_{OH'})_3 = 1.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Разберем теперь, что будет происходить при электродиализе с диафрагмами различного типа.

Для этого сначала найдем, какие изменения произойдут в слоях, прилегающих к диафрагмам со стороны среднего пространства. Очевидно, что общее изменение концентрации электролита в средней камере можно будет найти, суммируя изменения, происшедшие в этих слоях.

В случае 1—1 валентного электролита изменение количества иона ΔS будет связано следующим образом с числом переноса n :

$$\Delta S = \frac{q}{F} n \text{ г — экв.,}$$

где q количество прошедшего электричества в кулонах, $F=96\,500$ кулонов.

Рассмотрим электродиализ с применением идеально электрохимически активных диафрагм, т. е. когда анодная диафрагма на 100% анионопроницаема, катодная диафрагма на 100% катионопроницаема.

Тогда:

$$\begin{aligned}(n_{\text{H}^+})_I &= (n_{\text{K}^+})_I = 0; \quad (n_{\text{Cl}^-})_I + (n_{\text{OH}^-})_I = 1; \\ (n_{\text{OH}^-})_{II} &= (n_{\text{Cl}^-})_{II} = 0; \quad (n_{\text{K}^+})_{II} + (n_{\text{H}^+})_{II} = 1.\end{aligned}$$

Подсчитаем отсюда изменение ионного баланса для катодной стороны анодной диафрагмы:

$$\tau_{\text{кат}} = \frac{q}{F} \left\{ -(n_{\text{K}^+})_2 - (n_{\text{H}^+})_2 + [(n_{\text{Cl}^-})_2 - (n_{\text{Cl}^-})_I] + (n_{\text{OH}^-})_2 - n_{\text{OH}^-} \right\}. \quad (2)$$

Для анодной стороны катодной диафрагмы изменение ионного баланса соответственно будет:

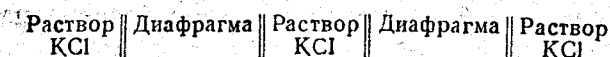
$$\tau_{\text{ан}} = \frac{q}{F} \left\{ -(n_{\text{Cl}^-})_2 - (n_{\text{OH}^-})_2 + [(n_{\text{K}^+})_2 - (n_{\text{K}^+})_{II}] + (n_{\text{H}^+})_2 - (n_{\text{H}^+})_{II} \right\}. \quad (3)$$

Сложив уравнения (2) и (3), мы найдем уравнение, дающее нам изменение в средней камере:

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{q}{F} \left\{ -(n_{\text{Cl}^-})_I - (n_{\text{OH}^-})_I - (n_{\text{K}^+})_{II} - (n_{\text{H}^+})_{II} \right\}. \quad (4)$$

Это уравнение приводит нас к весьма интересному и важному положению, которое заключается в том, что изменение состава электролита в средней камере при электродиализе зависит только от чисел переноса ионов в порах диафрагмы и не зависит от чисел переноса в свободном растворе. Это уравнение носит общий характер и применимо как при применении электрохимически активных, так и электрохимически неактивных диафрагм. В последнем случае необходимо учитывать, что анодная диафрагма проницаема не только для анионов, но и для катионов, а катодная — не только для катионов, но и для анионов.

Посмотрим теперь, каково будет изменение количества электролита в средней камере при применении электрохимически активных и электрохимически неактивных диафрагм. При этом предположим, что все три камеры заполнены раствором одного и того же электролита, например KCl. Мы будем иметь, следовательно, систему:



Для чисел переноса в диафрагмах мы имеем:

$$\begin{aligned}(n_{\text{K}^+})_I + (n_{\text{Cl}^-})_I &= 1 \\ (n_{\text{K}^+})_{II} + (n_{\text{Cl}^-})_{II} &= 1.\end{aligned}$$

Ионный баланс для средней камеры выразится следующим образом:

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{q}{F} \left\{ [(n_{\text{Cl}^-})_{\text{II}} - (n_{\text{Cl}^-})_{\text{I}}] + [(n_{\text{K}^+})_{\text{I}} - (n_{\text{K}^+})_{\text{II}}] \right\}. \quad (5)$$

Рассмотрим теперь, как пойдет процесс при применении электрохимически неактивных диафрагм.

При электрохимически неактивных диафрагмах мы имеем следующее соотношение для чисел переноса:

$$(n_{\text{K}^+})_{\text{I}} = (n_{\text{K}^+})_{\text{II}} = (n_{\text{K}^+})_{\text{своб. раст.}}$$

$$(n_{\text{Cl}^-})_{\text{I}} = (n_{\text{Cl}^-})_{\text{II}} = (n_{\text{Cl}^-})_{\text{своб. раст.}}$$

Согласно уравнению (5), в этом случае баланс изменения состава электролита в среднем пространстве равен нулю, т. е. при заполнении всех трех камер ячейки одним и тем же раствором электролита и при применении электрохимически неактивных диафрагм очистки среднего пространства не происходит.

Иначе пойдет процесс при применении электрохимически активных диафрагм. Положим, что анодная диафрагма повышает число переноса аниона, т. е.

$$(n_{\text{Cl}^-})_{\text{I}} > (n_{\text{Cl}^-})_{\text{своб. раст.}}$$

Катодная же диафрагма повышает число переноса катиона, т. е.

$$(n_{\text{K}^+})_{\text{II}} > (n_{\text{K}^+})_{\text{своб. раст.}}$$

Так как

$$(n_{\text{K}^+})_{\text{I}} + (n_{\text{Cl}^-})_{\text{I}} = (n_{\text{K}^+})_{\text{II}} + (n_{\text{Cl}^-})_{\text{II}} = 1,$$

то отсюда следует, что

$$(n_{\text{Cl}^-})_{\text{I}} > (n_{\text{Cl}^-})_{\text{II}} \text{ и}$$

$$(n_{\text{K}^+})_{\text{II}} > (n_{\text{K}^+})_{\text{I}},$$

и, как можно видеть из уравнения (5), в средней камере будет происходить уменьшение количества соли, т. е. будет идти очистка.

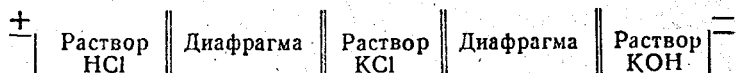
Наоборот, если

$$(n_{\text{Cl}^-})_{\text{I}} < (n_{\text{Cl}^-})_{\text{II}} \text{ и}$$

$$(n_{\text{K}^+})_{\text{II}} < (n_{\text{K}^+})_{\text{I}},$$

т. е. если анодная диафрагма повышает число переноса катиона, а катодная диафрагма повышает число переноса аниона, то, как это следует из уравнения (5), будет происходить не очистка, а загрязнение среднего пространства.

Рассмотрим иную систему, а именно, положим, что анодная камера содержит кислоту, катодная камера — щелочь, средняя камера — нейтральную соль. Положим, что мы имеем систему:



Такая система создается, естественно, в условиях работы трехкамерного электродиализера.

Допустим далее, что поры анодной диафрагмы пропитаны кислотой той же концентрации, что и в анодной камере, а поры катодной диафрагмы щелочью той же концентрации, что в катодной камере. Тогда

$$(n_{H^+})_I + (n_{Cl^-})_I = 1$$

$$(n_{K^+})_{II} + (n_{OH^-})_{II} = 1.$$

Ионный баланс для средней камеры в этом случае будет составлять:

$$\tau_{cp} = \frac{q}{F} \left[-(n_{Cl^-})_I - (n_{K^+})_{II} + (n_{H^+})_I + (n_{OH^-})_{II} \right].$$

Так как в среднюю камеру поступают H^+ -ионы из анодной и OH^- -ионы из катодной камеры, то очевидно, что реакция раствора в средней камере будет определяться величиной:

$$(n_{H^+})_I - (n_{OH^-})_{II}.$$

Если $(n_{H^+})_I - (n_{OH^-})_{II} = 0$, то реакция нейтральная.

„ $(n_{H^+})_I - (n_{OH^-})_{II} > 0$, „ „ кислая.

„ $(n_{H^+})_I - (n_{OH^-})_{II} < 0$, „ „ щелочная.

Здесь также возможны два случая:

Первый случай мы имеем при применении электрохимически неактивных диафрагм. В этом случае, принимая для стационарного процесса, что поры анодной диафрагмы пропитаны кислотой, а поры катодной диафрагмы — щелочью, мы имеем:

Для чисел переноса HCl

$$(n_{H^+})_I = (n_{H^+})_I = 0,826$$

$$(n_{Cl^-})_I = (n_{Cl^-})_I = 0,174$$

Для чисел переноса KOH

$$(n_{OH^-})_I = (n_{OH^-})_I = 0,723$$

$$(n_{K^+})_I = (n_{K^+})_I = 0,277$$

Допустим, что мы пропустили один фарадей. Тогда в средней камере образуется кислая реакция, причем

$$+ \Delta S = \frac{F}{F} \left\{ (n_{H^+})_I - (n_{OH^-})_{II} \right\} = 0,826 - 0,723 = 0,103 \text{ г-экв. HCl.}$$

Найдем теперь, какова будет убыль KCl в среднем пространстве. Из условия электронейтральности раствора следует, что

$$(n_{H^+})_I - (n_{K^+})_{II} = (n_{OH^-})_{II} - (n_{Cl^-})_I.$$

Отсюда

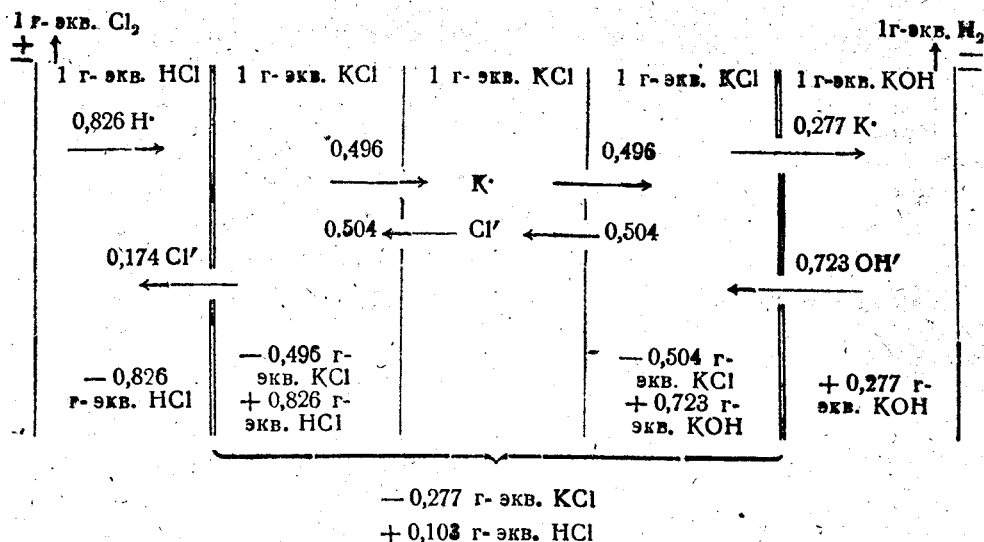
$$(n_{Cl^-})_I = (n_{K^+})_{II} - [(n_{H^+})_I - (n_{OH^-})_{II}].$$

Таким образом, выход по току, считая на Cl-ионы, составит 17,4% (после прохождения одного фарадея из средней камеры удалится 0,277 г-экв. KCl и в нем образуется 0,103 г-экв. KCl; следовательно, в действительности удалится $0,277 - 0,103 = 0,174$ г-экв. KCl).

Нам остается рассмотреть изменения, вызываемые прохождением тока у диафрагмы со стороны среднего пространства.

Для этого, как это было сделано В. В. Стендером, разобьем раствор в средней камере на три слоя, параллельные диафрагме, и примем, что в каждом слое будет по 1 г-экв. KCl.

Учитывая ионы, имевшиеся в каждом слое, а также входящие и уходящие из данного слоя, имеем:



Для катодной стороны анодной диафрагмы:

$$\begin{aligned} \text{Cl}' : 1 + 0,504 - 0,174 &= 1,330 \text{ г-экв.} \\ \text{K}' : 1 - 0,496 &= 0,504 \text{ г-экв.} \\ \text{H}' : 0 + 0,826 &= 0,826 \text{ г-экв.} \end{aligned}$$

Следовательно, мы имеем:

$$0,504 \text{ г-экв. KCl} + 0,826 \text{ г-экв. HCl.}$$

Для анодной стороны катодной диафрагмы:

$$\begin{aligned} \text{Cl}' : 1 - 0,504 &= 0,496 \text{ г-экв.} \\ \text{K}' : 1 + 0,496 &= 1,119 \text{ г-экв.} \\ \text{OH}' : 0 + 0,723 &= 0,723 \text{ г-экв.} \end{aligned}$$

Следовательно, мы имеем

$$0,496 \text{ г-экв. KCl} + 0,723 \text{ г-экв. KOH.}$$

В центральном же слое средней камеры изменения состава электролита не происходит.

При перемешивании раствора в средней камере образовавшиеся у диафрагм кислота и щелочь, нейтрализуясь, дадут 0,103 г-экв. свободной HCl. Отсюда мы можем сделать весьма важный вывод, что при электролизе, совершенно независимо от диффузии продуктов электролиза из электродных камер через диафрагмы, исключительно благодаря электролитическому переносу H' и OH' -ионов из электродных камер в среднюю, происходит образование кислой и щелочной зон у анодной и катодной диафрагм со стороны среднего пространства. При этом, при применении электрохимически неактивных мембран, подсчет показывает, что выход по току не превышает 20%.

Другой случай мы имеем при применении электрохимически активных диафрагм. Элементарный подсчет показывает, что, в зависимости от природы диафрагм и их капиллярной структуры, выход по току более или менее превышает 20% и в пределе при идеальных электрохимически активных диафрагмах он составляет 100%.

Итак, можно сказать, что изменение концентрации электролита в средней камере ячейки возможно при изменении чисел переноса электролизуемого электролита по сечению электролизера.

Это достижимо либо путем изменения чисел переноса в анодной и катодной камере за счет изменения состава электролита, либо пу-

тем изменения чисел переноса ионов электролита в порах анодной или катодной диафрагмы, или обоих вместе при помощи применения электрохимически активных диафрагм.

Но в средней камере возможно достигнуть путем электродиализа не только уменьшения, но и увеличения концентрации электролита, причем это зависит от соотношения чисел переноса ионов электролита, входящих и выходящих из средней камеры.

Если числа переноса ионов, выходящих из средней камеры через одну диафрагму, больше, чем числа переноса тех же ионов, но входящих в среднюю камеру через другую диафрагму, мы должны наблюдать уменьшение концентрации электролита в средней камере. При обратном соотношении, наоборот, будет наблюдаться увеличение концентрации электролита в средней камере.

Очевидно, что при отсутствии изменения чисел переноса по всему сечению электролизера в средней камере не может происходить изменений концентрации. Это возможно только при поддержании постоянства состава раствора во всем электродиализере путем непрерывной промывки анодного и катодного пространств раствором электролита того же состава, что и в средней камере, и при применении электрохимически неактивных диафрагм.

Что касается скорости изменения концентрации электролита в среднем пространстве в ту или другую сторону, то она зависит при прочих равных условиях (градиент потенциала, диффузия и пр.) от разницы в числах переноса, создаваемой по сечению электролизера как за счет изменения состава электролита в анодной и катодной камере, так и за счет применения электрохимически активных диафрагм.

Чем больше разница в числах переноса через анодную и катодную диафрагму, тем больше скорость процесса и тем меньшее количество электричества следует затратить, чтобы уменьшить или увеличить концентрацию электролита в среднем пространстве.

Пользуясь принятыми нами обозначениями по А. В. Марковичу, можно влияние электрохимической природы диафрагмы записать следующим образом:

1. Если

$$(n_{\text{кат}})_I = (n_{\text{кат}})_{II} = (n_{\text{кат}})_{\text{своб. раств.}} \text{ или } (n_{\text{ан}})_I = (n_{\text{ан}})_{II} = (n_{\text{ан}})_{\text{своб. раств.}},$$

изменения концентрации электролита в средней камере нет.

2. Если $(n_{\text{кат}})_{II} > (n_{\text{кат}})_I$ или $(n_{\text{ан}})_I > (n_{\text{ан}})_{II}$,

происходит уменьшение концентрации электролита в средней камере.

3. Если $(n_{\text{кат}})_{II} < (n_{\text{кат}})_I$ или $(n_{\text{ан}})_I < (n_{\text{ан}})_{II}$,

происходит увеличение концентрации в средней камере.

При рассмотрении случаев 2 и 3 предполагается, что все три отделения электродиализера заполнены раствором одного и того же состава.

Вследствие недостаточной как теоретической, так и практической разработки вопроса относительно тех факторов, которые необходимо учитывать при подборе диафрагм для рационального проведения процесса электродиализа, до настоящего времени в работах в этой области часто наблюдается либо чисто эмпирический подход, либо приходится встречаться с необоснованными и порой неправильными утверждениями. Кроме того, внимание большинства исследователей при подборе диафрагм обычно направлено только на знак заряда

диафрагмы, что нашло себе выражение в ряде патентов на весьма трудно осуществимую положительно заряженную диафрагму.

На числа же переноса через диафрагмы обычно не обращается внимания. Между тем из сказанного следует с полной очевидностью, что влияние, оказываемое диафрагмой на числа переноса, является ее в высшей степени важной электрохимической характеристикой.

Из вышеизложенных же общих положений относительно влияния диафрагм на процесс электродиализа можно сделать еще одно практически важное заключение, а именно, что не должно быть принципиальной разницы в проведении электродиализа при двух диафрагмах с одинаковым знаком или с разными знаками заряда. Все отличие сводится только к тому, что при применении двух различно заряженных диафрагм можно достигнуть большей разницы в числах переноса через них, чем при диафрагмах с одинаковым знаком заряда.

Для всесторонней проверки высказанных здесь положений в лаборатории коллоидной химии ЛГУ был поставлен ряд опытов по электродиализу с разнообразной комбинацией диафрагм. Уже упомянутыми опытами О. Н. Григорова была показана возможность получения диафрагм из одного и того же материала с различными числами переноса через нее в зависимости от радиуса пор, а также при достаточной величине радиуса пор капилляров электрохимически неактивных диафрагм.

Выше были приведены условия, которым должны удовлетворять диафрагмы для того, чтобы шла очистка в среднем пространстве при условии поддержания одинаковости состава электролита во всех трех пространствах, а именно, соотношение чисел переноса должно быть:

$$(n_{\text{кат}})_{\text{II}} > (n_{\text{кат}})_I \text{ или } (n_{\text{ан}})_I > (n_{\text{ан}})_{\text{II}}.$$

Это условие достижимо при применении не только диафрагм с разным знаком заряда, но и при диафрагмах одного знака заряда, но различной пористости. В самом деле, если мы возьмем отрицательно заряженные диафрагмы, т. е. катионо-проницаемые, то диафрагма с более мелкими порами будет обладать большим числом переноса для катионов, чем диафрагма с крупными порами. Следовательно, при двух отрицательно заряженных диафрагмах, например, коллоидных, для достижения очистки в среднем пространстве ячейки мелкопористая диафрагма должна быть поставлена со стороны катодного пространства, крупнопористая же — со стороны анодного пространства. При обратном расположении диафрагм в среднем пространстве должна идти не очистка, а загрязнение. В случае положительно заряженных диафрагм для достижения очистки расположение их должно быть обратное тому, которое имеет место при отрицательно заряженных диафрагмах.

При этом, независимо от знака заряда диафрагм, скорость очистки среднего пространства должна быть тем больше, чем больше разница чисел переноса в катодной и анодной диафрагмах.

Оптимальным условием для очистки при применении диафрагм одного знака заряда будет использование одной электрохимически неактивной диафрагмы и другой возможно мелкопористой.

Опыты, проведенные О. Н. Григоровым и Афанасьевой, прекрасно подтвердили все высказанные здесь положения. Опыты велись с 0,01 н. KCl.

В опытах с поддержанием постоянного состава раствора в электродных камерах служила установка, схематически изображенная на рис 5.

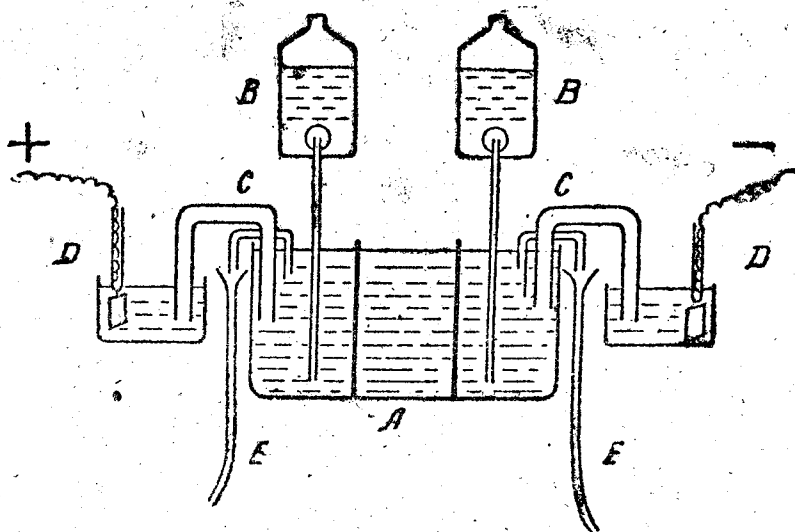


Рис. 5. Установка для поддержания постоянного состава раствора в электродных камерах: А — трехкамерная ячейка; В, В — сосуды для промывания электродных пространств; С, С — агаровые ключи; D, D — медные электроды в растворе CuSO_4 ; E, E — стоки

В качестве диафрагм были использованы:

1. Две отрицательные коллодиевые мембраны, имевшие следующую характеристику:

Исходный материал	D	$W_{\text{ср.}}$	r м μ	n'_{Cl}	ξ mV
4% коллодий	$2,56 \cdot 10^{-13}$	0,4962	1,12	0,215	-0,56
4% коллодий + 8% H_2O	$3,53 \cdot 10^{-8}$	0,9385	204	0,504	-7,7

2. Положительные мембраны, из которых одна желатиновая, обработанная формалином, показывавшая в растворе 0,01 н. HCl , число переноса $n'_{\text{Cl}} = 0,496$, и другая коллодиевая, обработанная раствором желатинны и показывавшая $n'_{\text{Cl}} = 0,174$.

3. Две отрицательные керамиковые диафрагмы, из которых одна со средним радиусом пор 6 μ , шамотовая, показывавшая в растворе 0,01 н. KCl , $n'_{\text{Cl}} = 0,504$, и другая, полученная при слабом обжиге глины, со средним радиусом пор 0,65 μ и показывавшая $n'_{\text{Cl}} = 0,274$.

Приведем данные с двумя отрицательными мембранами. Все три камеры содержали 0,01 н. KCl . На анодной стороне, например, была помещена коллодиевая мембрана с $n'_{\text{Cl}} = 0,504$, на катодной — коллодиевая с $n'_{\text{Cl}} = 0,215$. При таком расположении мембран, как мы видим, согласно теории, в среднем пространстве идет уменьшение концентрации электролита, т. е. очистка (рис. 6).

„Неправильное“ расположение тех же мембран, а именно, на анодной стороне мембраны с $n'_{\text{Cl}} = 0,215$, а на катодной стороне мембраны с $n'_{\text{Cl}} = 0,504$ ведет к увеличению концентрации в среднем пространстве, к его „загрязнению“ (рис. 7). То же самое наблюдается в случае двух положительных мембран.

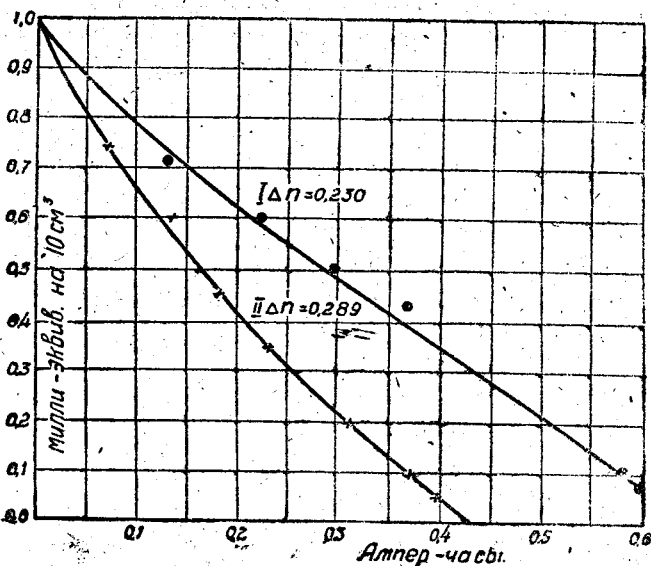


Рис. 6. Отрицательно заряженные мембраны („очистка“ среднего пространства). I — Керамические: анодная — шамот, $n_{Cl} = 0,504$; катодная — слабо обожженная; фарфор $n_{Cl} = 0,274$. II — Коллоидные: анодная, $n_{Cl} = 0,504$; катодная, $n_{Cl} = 0,215$. Система $KCl | KCl | KC$.

С исключительной ясностью выступает влияние пористости диафрагм на удаление электролита из среднего пространства в опытах, проведенных З. П. Козьминой, с коллоидными мембранами различ-

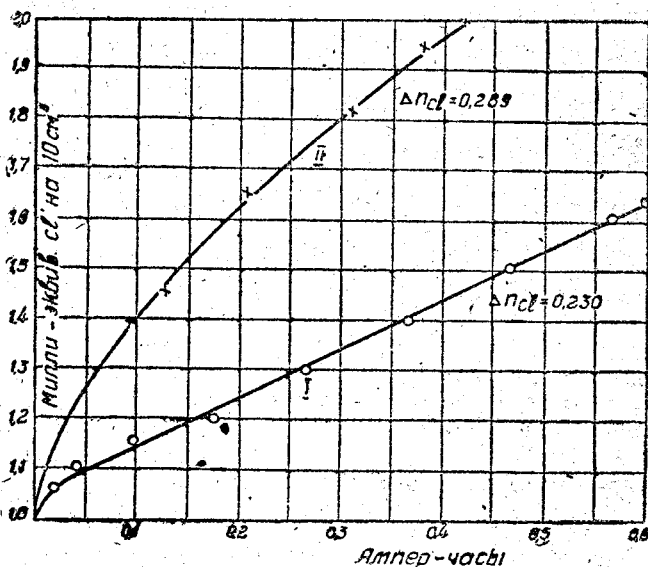


Рис. 7. Отрицательно заряженные мембраны („загрязнение“ среднего пространства). I — Керамические: анодная — шамот, $n_{Cl} = 0,504$; катодная — слабо обожженная; фарфор, $n_{Cl} = 0,274$. — Коллоидные: анодная, $n_{Cl} = 0,504$; катодная, $n_{Cl} = 0,215$. Система $KCl | KCl | KCl$.

ной пористости. При этих опытах применялся раствор 0,01 н. KCl и в боковых пространствах поддерживалась та же концентрация, что и в среднем пространстве. Мембраны имели следующие характеристики*:

Серия	I	II	III	IV
π_{Cl^-}	0,241	0,504	0,434	0,504
W^*	25,82	92,7	79,3	92,71
D^*	$2 \cdot 10^{-12}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$
r^*	1,5	1,06	10,2	0,8

На приведенном рис. 8 на оси ординат нанесено изменение концентрации KCl в среднем пространстве во время хода электродиализа, на оси абсцисс — ампер-часы.

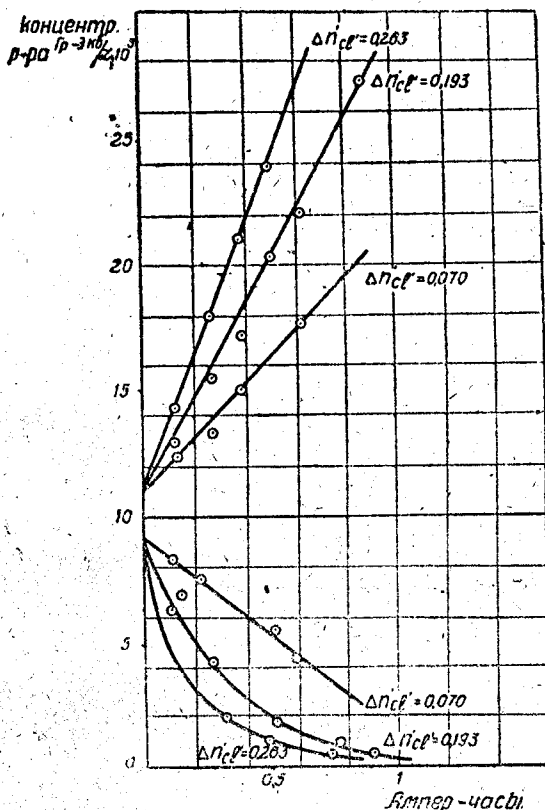


Рис. 8. „Очистка“ и „загрязнение“ среднего пространства в зависимости от пористости и размещения диафрагм

Совершенно ясно подтверждается зависимость скорости изменения концентрации в среднем пространстве от разности в числах переноса в обеих мембранах $\Delta \pi_{Cl^-}$, направление изменения концентрации от их размещения.

В настоящей статье мы ограничились рассмотрением электрохимической роли диафрагм при процессе электродиализа и не затрагивали вопроса о тех осложнениях, которые вносит процесс диффузии через диафрагмы. Между тем совершенно очевидно, что его нельзя не учитывать. В качестве первого приближения при рассмотрении процесса электродиализа в целом, как это показал А. В. Маркович в своей работе, можно исходить из аддитивности электрохимического действия диафрагмы и диффузии через нее. Дальнейшее приближение к реальным условиям процесса

электродиализа требует определения чисел переноса для систем



что и намечается в дальнейшем исследовать.

* W — общая пористость (в %);

D — коэффициент протекания;

r — средний радиус пор (в μ).

Выше мы указывали на то, что имеем в своем распоряжении разнообразный и многочисленный выбор в отношении отрицательно заряженных диафрагм; что же касается положительно заряженных диафрагм, которыми мы располагаем, то число их весьма ограничено. Это объясняется тем, что подавляющее большинство тел показывает отрицательный заряд на границе раздела с водой или водными растворами. Некоторые из диафрагм обнаруживают явление перезарядки в зависимости от концентрации водородных ионов, как, например, диафрагмы белковые (желатиновые, дубленые диафрагмы, кожаные, пергаментные) и из бакелитового картона.

Очень удобными являются отрицательно заряженные диафрагмы из коллодия для диализаторов лабораторного типа. Как нами было показано, мы можем достигать очистки среднего пространства, применяя две диафрагмы из коллодия различной пористости, но, само собой разумеется, гораздо лучший выход по току должен получаться при применении диафрагм различного заряда и, возможно, мелкопористых. С этой целью нами были поставлены опыты по получению коллодиевых мембран как положительных, так и более отрицательных, чем обычные коллодиевые мембраны.

В литературе известен ряд работ по перезарядке коллодиевых мембран. Таковы работы Монда и Гофмана²³, Гобера и Гофмана²⁴, Вильбранда²⁵, Манегольда²⁶, Харкевича²⁷, Курт Мейера и Штрауса²⁸. Указанные авторы достигали перезарядки диафрагм, но диафрагмы эти не давали удовлетворительных результатов, так как адсорбируемые на них или вводимые в них вещества сравнительно легко вымывались из них, что вело к быстрому изменению заряда.

После длительных поисков аспиранту Г. Н. Скрынниковой удалось получить как положительно, так и сильно отрицательно заряженные коллодиевые диафрагмы различной пористости, весьма стойкие, не изменявшие своих свойств в течение нескольких месяцев.

Получение таких диафрагм достигалось введением в раствор коллоксилина веществ, растворимых в смеси спирта и эфира, но не растворимых в воде.

Положительно заряженные диафрагмы из коллодия были получены путем введения нигрозина или хинина, обладающие же большим отрицательным зарядом — путем введения спиртового баденского синего. Таким путем удалось получить диафрагмы, с одной стороны, с $n_{Cl'} = 0,8$ в 0,01 н. KCl, с другой — с $n_{Cl'} = 0,1$, т. е. диафрагмы, которые должны дать очень высокий выход по току при электродиализе. Зависимость чисел переноса $n_{Cl'}$ для 0,01 н. KCl от размера пор на этих мембранах приведена на рис. 9.

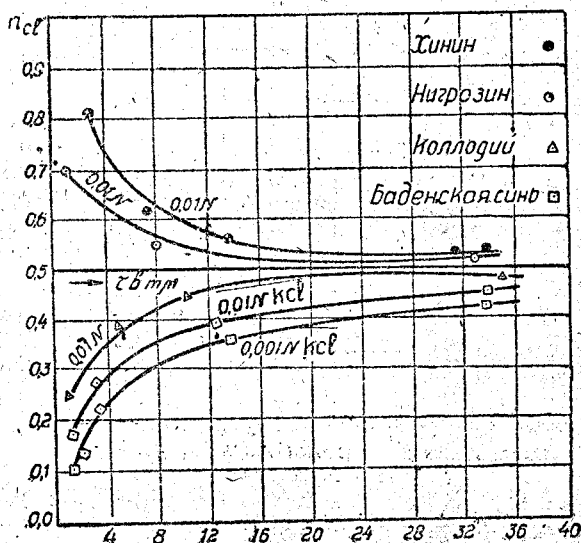


Рис. 9. Зависимость чисел переноса для Cl' -иона от размера пор в случае положительно и отрицательно заряженных диафрагм

Нам остается еще вкратце остановиться на изменении чисел переноса через диафрагмы различной пористости в зависимости от природы ионов.

А priori можно было ожидать, что влияние диафрагмы на числа переноса различных ионов должно быть различно, в частности, следовало ожидать, что должен сказаться гидродинамический объем ионов.

В этом направлении имелось несколько работ, носивших количественный характер, но не вносивших достаточной ясности.

Так, Михаэлис²⁹ в результате изучения чисел переноса ионов в растворах LiCl, NaCl, KCl через коллодиевые мембраны приходит к заключению, что последовательность их значений такова же, как и в свободном растворе, т. е. числа переноса катионов отвечают следующему ряду: $Li < Na < K$.

При этом Михаэлис указывает, что величина чисел переноса катионов в мембране выше, чем в свободном растворе, и сильно зависит от концентрации раствора. Это можно видеть из приводимой табл. 3 по данным Михаэлиса.

Полученную Михаэлисом зависимость чисел переноса от концентрации Теорелл³¹ объясняет неточностью опытов Михаэлиса и не подтверждает на своих опытах по изучению чисел переноса LiCl, NaCl, KCl и NH_4Cl на целлофановых мембранах. Понижение чисел переноса в высушенной коллодиевой мембране для Li^+ и Na^+ и повышение для Rb^+ и H^+ отмечает Михаэлис³⁰. Манегольд и Зольф³² пред-

приняли изучение чисел переноса KCl через коллодиевые мембраны различной пористости и нашли, что числа переноса изменяются только для мембран с общей пористостью 12% и средним радиусом пор в 5,9 мк. Мембраны же с большим средним радиусом пор не изменяют чисел переноса.

Опыты Михаэлиса и Теорелла проводились без учета величины пор, опыты же Манегольда и Зольфа стояли в явном противоречии с упомянутыми опытами О. Н. Григорова, показавшими на коллодиевых мембранах и на растворах, 0,01 н. KCl, при применении аналитического метода, что только для мембран, имеющих средний радиус пор 117 мк и выше, числа переноса не меняются. В пре-

делах же среднего радиуса пор, между 117 и 0,86 мк, число переноса n_{Cl} изменялось от 0,504 до 0,200.

С целью внесения большей ясности в этот вопрос, имеющий существенное значение для понимания процесса электролиза, нами были поставлены опыты по определению чисел переноса ионов растворов хлоридов щелочных металлов и NH_4 в коллодиевых мембранах различной, строго определенной пористости. причем мы пользовались для этих определений хорошо нами разработанной методикой аналитического определения чисел переноса².

Приведем здесь результаты серии опытов с 0,001 н. хлоридов, полученные З. П. Козьминой³⁴.

ТАБЛИЦА 3

Растворы	Концентрация г-экв	Числа переноса катионов в мембране
LiCl	0,01—0,02	0,934
	0,04—0,08	0,827
	0,16—0,32	0,649
NaCl	0,01—0,02	0,945
	0,04—0,08	0,888
	0,16—0,32	0,688
KCl	0,01—0,02	0,974
	0,04—0,08	0,897
	0,16—0,32	0,710

ТАБЛИЦА 4

№ серии мембран	Характеристика структуры мембран			Числа переноса катионов через мембраны в 0,001 н. растворах						Изменение чисел переноса катионов в мембране в % к их числу переноса в свободном растворе					
	D^*	W^*	r^*	Li	Na	NH_4	K	Rb	Cs	Li	Na	NH_4	K	Rb	Cs
I	$1,96 \cdot 10^{-12}$	50,27	1,6	0,598	0,665	0,733	0,750	0,759	0,770	81,2	67,9	48,9	52,1	52,7	52,8
III	$4,78 \cdot 10^{-10}$	79,56	9,27	0,461	0,522	—	0,612	0,626	0,638	39,7	31,8	—	24,1	26,0	26,6
VI	$1,14 \cdot 10^{-9}$	91,48	63,56	0,411	0,482	—	0,587	—	—	24,6	21,7	—	19,1	—	—

Общий результат опытов З. П. Козьминой с хлоридами щелочных металлов сводится к тому, что влияние природы ионов на изменение чисел переноса сказывается сильнее в случае мелкопористых мембран, причем с увеличением радиуса пор оно падает. Для мембран со средним радиусом пор 65 мμ изменение чисел переноса, вызываемое мембраной для различных ионов щелочных металлов, уже лежит на границе экспериментальных ошибок.

Числа переноса через мембраны для катионов образуют следующий ряд: $Li < Na < NH_4 < K < Rb < Cs$.

Нами проводятся работы по определению чисел переноса в мембранах и других ионов, в частности, катионов щелочно-земельных металлов.

Величина ζ-потенциала по электроосмотическому переносу жидкости для тех же мембран с 0,01 н. KCl дала ряд: $CsCl < RbCl < KCl < NH_4Cl < NaCl < LiCl$ и не является величиной постоянной для мембран с различной характеристикой структуры.

Для всех растворов наблюдался максимум для величины ζ-потенциала при общей пористости 93,6% и $r=119$ мμ.

Как уже указывалось выше, наличие этого максимума сопряжено с возникновением гетеропористости мембран по достижении ими определенной средней величины пор. З. П. Козьминой экспериментально было показано на двух сериях мембран наличие наряду с мелкими порами ряда крупных пор и получена кривая распределения пор.

Подводя итог материалу, изложенному в настоящей статье, можно сказать, что в настоящее время полученные результаты дают возможность правильного и обоснованного подхода как к выбору диафрагм для процесса электродиализа, так и для установления оптимальных условий для его проведения. Это обстоятельство, как мы полагаем, будет способствовать более широкому применению процесса электродиализа в промышленности, чем это имело место до сих пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bjeegum, Manegold, Koll. Ztschr., 78, 129, 1937; E. Manegold, Koll. Ztschr., 43, 5, 1927; 49, 372, 1929; 50, 22, 1930; 51, 220, 1930; 52, 19, 1930; 52, 201, 1930; 55, 273, 1931; 56, 267, 1931; 57, 231, 1931; 59, 179, 1932; 61, 2, 1932; 63, 316, 1933; 64, 12, 1933; 78, 129, 1936.
2. Григоров, Маркович, Жуков, Никольский, Ученые записки, ЛГУ, Серия хим. наук, I, вып. 1, 1—58, 1935; Ж. пр. хим., 8, 965, 1935.
3. Brit. P. 14195, 1903; D. R. P. 383636, 1923; D. R. P. 498048, 1930.

D — коэффициент протекания,

W — общая пористость (в %),

r — радиус пор (в мμ).

4. Freundlich, Farmer, Loeb, Biochem. Ztschr., 150, 525, 1924.
5. R. Bradfield, Naturwiss., 22, 401, 1928; G. Ettisch, R. Bradfield, W. Ewig. Koll. Ztschr., 45, 141, 1928.
6. Григоров, Маркович, Жуков, Никольский, 1 с., авт. свид. № 33464 (Жуков, Григоров, Маркович).
7. Glixelli, Stolzmann, Rocznik Chemji, 11, 690, 1931; Glixelli, Wiertelak, Koll. Ztschr., 43, 85, 1927.
8. Illig, Schönfeldt, Wiss. Veröff. Siemens Konz., 3, 97, 1929.
9. Manegold, Solf, Koll. Ztschr., 55, 273, 1931.
10. А. И. Юрженко, Электроосмотические исследования на диафрагмах (дисс.), Ученые записки ЛГУ, Серия хим. наук, II, вып. 2, 1936; Ж. пр. хим., 9, 9, 1936; 9, 1734, 1740, 1936.
11. Bethe, Toropoff, Z. phys. Chem., 88, 686, 1914; 89, 97, 1915.
12. Michaelis, Perlzweig, J. Gen. Physiol., 10, 575, 1927; Michaelis, Ellsworth, Weech, J. Gen. Physiol., 10, 671, 1927; Michaelis, Weech, Jamatzi, Gen. Physiol., 10, 685, 1927; Michaelis, Weech, J. Gen. Physiol., 11, 147, 1927; 12, 221, 1928, 473, 487, 1929; Michaelis, Koll. Ztschr., 62, 4, 1933; Naturwiss., 14, 33, 1926; Biochem. Ztschr., 358, 11, 1925, 159, 370, 1925; 173, 411, 1926.
13. Wilbrandt, J. Gen. Physiol., 18, 933, 1935.
14. Shumpei Oka, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 36, 2, 643, 1933.
15. Michaelis, Fujita, Biochem. Z., 158, 11, 1925.
16. Григоров, Влияние структуры коллоидных мембран на числа переноса и электрокинетический потенциал, Ученые записки ЛГУ (печатается).
17. W. Elford, Proc. Roy. Soc., 106, 741, 216; Path. Bact., 34, 505, 1931.
18. Grabar, Nikitine, J. ch. physique, 33, 11, 1936.
19. Grabar, Bull. Soc. Ch. Biol., 17, 965, 1935.
20. В. В. Стендери сотр., Отчет по научно-исследовательской работе „Электрохимическая очистка воды от растворенных солей“, ЛХТИ, 1935.
21. E. Manegold, K. Kalauch, Koll. Ztschr., 86, 313, 1939.
22. А. В. Маркович, (дисс.), Ученые записки ЛГУ (печатается); Бюллетень Всес. хим. о-ва, 9, 42, 1940.
23. Mond, Hoffmann, Pflüger Arch., 220, 194, 1928.
24. Höber, Hoffmann, Pflüger. Arch., 20, 1928.
25. Wilbrandt, J. Gen. Physiol., 18, 935, 1935.
26. Manegold, Koll. Ztschr., 81, 315, 1939.
27. Harkewitch, Koll. Z. Februar, 101, 1935.
28. Kurt Meyer, Strauss, Helv. Chim. Acta, 23, 795, 195, 1940.
29. Michaelis, J. Gen. Physiol., 10, 671, 1927.
30. Michaelis, Koll. Ztschr., 62, 4, 1933.
31. Teorell, J. Gen. Physiol., 19, No. 4—6, 1936.
32. Manegold, Solf, Koll. Ztschr., 55, 273, 1931.
33. Григоров, Маркович, Жуков, Никольский, Ученые записки ЛГУ, 1 с.
34. З. П. Кузьмина (Дисс.), Ученые записки ЛГУ (печатается); Бюлл. Всес. хим. о-ва, № 9, 1940; И. И. Жуков, Электроосмотические явления и их значение для техники и биологии, Ученые записки ЛГУ, № 17, 1940.