

О ПРИМЕНИМОСТИ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ РАЗЛИЧЕНИЯ
КОЛЛОИДОВ И КРИСТАЛЛОИДОВ

Б. Эршлер

Ультрафильтрация является весьма важным методом исследования коллоидов. Она широко применяется для доказательства коллоидного состояния вещества. Задерживание вещества таким фильтром, который пропускает обычные молекулы, считают доказательством коллоидного состояния задерживаемого вещества. Этим путем удалось обнаружить коллоидальные конститuentы даже в истинном растворе. Так Мак Бэн¹ нашел, что водный раствор KJO_3 обладает коллоидными свойствами. Он воспользовался для этого фильтром, который пропускал через себя раствор антрацена в бензоле, совершенно не меняя его концентрации. Таким образом надо было полагать, что самые мелкие поры этого фильтра были крупнее молекул антрацена. Однако, этот же фильтр задерживал на себе при фильтрации до 40% KJO_3 из водного 0,33 М раствора этой соли. На основе этого автор пришел к выводу, что в водном растворе KJO_3 имеются коллоидальные конститuentы.

Однако, нам казалось, что способность обычно применяемых мембран задерживать при фильтрации молекулы кристаллоидов не изучена до сих пор достаточно детально, и поэтому мы считаем приведенный выше вывод о наличии коллоидальных конститuentов в растворе KJO_3 недостаточно обоснованным. Для выяснения этого вопроса мы изучили количественно способность коллоидных мембран (как наиболее широко известных) задерживать при фильтрации различные кристаллоиды. Это исследование убедило нас, что весьма значительное задерживание электролитов на фильтрах, свободно пропускающих даже такие крупные молекулы, как молекулы глюкозы и мальтозы, не является указанием на наличие коллоидных конститuentов в растворах этих электролитов. Результаты нашего исследования можно сформулировать в следующих положениях.

1. Способность коллоидных мембран задерживать при фильтрации кристаллоиды резко отличается для неэлектролитов и электролитов.

2. В случае неэлектролитов — глюкозы и мальтозы — эта способность не зависит от концентрации раствора. Вообще же задерживающая способность для неэлектролитов невелика (задерживается 2—3%).

3. В случае электролитов задерживающая способность коллоидных мембран прежде всего сильно зависит от концентрации раствора. Она очень велика для разведенных растворов (легко достигает 30—50% для 0,005 М растворов) и мала для концентрированных. Она весьма различна для разных электролитов; решающую роль играют не размеры молекул, но заряд ионов электролита. К обсуждению этих результатов мы вернемся в конце работы.

Экспериментальная часть

I. Определение задерживающей способности мембран по отношению к коллоидам методом фильтрации.

Коллоидные мембраны готовились из обычного 4%-ного коллодия. Некоторое количество коллодия наливалось в чашку Петри с диаметром 8 см. Наклоном чашки в разные стороны коллодий равномерно распределялся по дну. Затем чашка ставилась на ребро, и коллодий стекал в одно место. После стекания обычно коллодий наливался снова, причем ему давали стекать в противоположную сторону.

Высушивание мембраны длилось 10—15 мин. Задерживающая способность мембран в значительной степени зависит от степени высушивания. Мы характеризуем наши мембраны только по скорости, с какой они пропускают воду при определенном давлении. Фильтрация велась в аппарате Бехгольда под давлением азота от 1 до 6 ат.

Перемешивание фильтрата (фильтруемой жидкости) играет решающую роль для обнаруживания задерживающей способности мембран. Если не производить такого перемешивания, то фильтрат имеет ту же концентрацию, что и фильтрант, хотя мембрана может обладать при этом весьма большой задерживающей способностью. Это легко предсказать теоретически. В самом деле, допустим, что вся площадь мембраны, способная пропускать через себя жидкость, разделяется на две части: одна ее часть α полупроницаема, она пропускает только воду и задерживает молекулы растворенного вещества; другая часть $1-\alpha$ вполне проницаема и, следовательно, пропускает неизменившийся раствор. Когда через такую мембрану фильтруют раствор с концентрацией C , то, очевидно, что концентрация фильтрата в первый момент будет $C[1-\alpha]$; концентрация же жидкости над фильтром (фильтранта), напротив, в первый момент несколько возрастает и станет больше C . Далее, вещество, сконцентрировавшееся у поверхности фильтра, начнет диффундировать внутрь фильтранта (частично и наружу в фильтрат, но в меньшей степени). Если принять для простоты рассуждений, что над фильтром существует некоторый достаточно толстый слой жидкости, в пределах которого практически остается все задержанное фильтром вещество, и если принять концентрацию в любой точке этого слоя одной и той же (конечные выводы не изменятся и без этих упрощений), то легко показать, что при продолжающейся фильтрации концентрация этого слоя вообще должна расти, но расти лишь до определенной величины, именно до $C/(1-\alpha)$. В дальнейшем она должна оставаться постоянной, так как с этого момента количество соли, отфильтровываемое через мембрану и, следовательно, удаляемое из нашего слоя, будет равно количеству соли, вносимой в этот слой свежим объемом фильтранта (вошедшим в слой вместо отфильтрованной жидкости). Таким образом, с этого момента концентрация фильтрата станет также постоянной, причем она будет равна

$$[C/(1-\alpha)] \cdot (1-\alpha) = C,$$

т. е. будет равна концентрации жидкости, взятой нами для фильтрации. На основе такого равенства концентраций фильтрата и фильтранта легко сделать ошибочное заключение об отсутствии у мембраны задерживающей способности по отношению к данному веществу. Табл. 1 подтверждает эти рассуждения.

Все опыты делались при энергичном размешивании фильтранта.

Вначале было установлено, что в случае разведенных растворов (с концентрацией около 0,01 M) коллоидные мембраны легко пропускают глюкозу

и весьма заметно задерживают различные электролиты. Некоторые примеры приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 1

Влияние перемешивания фильтрата на разность концентраций фильтрата и фильтрата*

Мембрана №	Скорость фильтрации воды	Раствор	Концентрация**			Количество задержанного вещества в процентах	
	$\frac{см^3}{1 ат.3 мин.22,9 сек^2}$		филь- трант	фильтрат без пере- мешивания	фильтрат при пере- мешивании	без пере- мешива- ния	при пере- мешива- нии
2	1,33	0,01 $MKJO_3$	9,41	9,24	6,35	1,81	32,5
3	1,00	0,001 $MKJO_3$	1,135	1,115	0,770	1,76	32,2
4	2,70	0,01 $MKJO_3$	10,26	10,16	9,69	0,98	5,56
8	9,50	0,01 $MKJO_3$	10,13	10,13	10,02	0,0	1,1
9	0,75	1,01 $MKJO_3$	10,51	10,20	8,96	2,95	18,4

ТАБЛИЦА 2

Процент задерживаемого кристаллоида для одной мембраны в случае различных веществ
Мембрана № 10

$$\text{Скорость фильтрации воды} = 1,33 \frac{см^3}{1 ат. 3 мин. 22,9 см^3}$$

Фильтрация идет под давлением 4 ат.

Раствор	Концентрация			Процент за- держанного вещества
	фильтрат	фильтрат без размешив.***	фильтрат с размешив.	
0,01 M глюкоза	1,75	1,74	1,73	1,14
0,01 M $KHCO_3$	0,64	0,64	0,59	7,8
0,01 M KOH	0,92	0,92	0,81	11,95
0,01 M $CuSO_4$ ****	2,05	2,03	1,92	6,35
0,007 M $Na_2S_2O_3$	3,18	3,00	2,57	19,2
0,01 M KJO_3	10,97	10,6	9,95	9,3
0,001 M KJO_3	1,205	1,205	0,84	30,3

* В завинченную бомбу наливали при помощи стеклянного капилляра $150 см^3$ раствора известной концентрации. Затем отфильтровывали без размешивания $10 см^3$ для промывки фильтра; после этого отфильтровывали пробу для анализа. Далее при энергичном размешивании отфильтровывали снова $10 см^3$ и затем, не прекращая размешивания, набирали вторую пробу для анализа.

** Концентрация здесь (и в дальнейшем) условно выражается количеством куб. сантиметров какого-либо титрованного раствора, идущего на титрование некоторого определенного объема жидкости, различного в разных опытах. Нам не нужно пересчитывать цифры, найденные из опыта, на абсолютные концентрации, так как нам важно знать лишь процент задерживаемого вещества.

*** Концентрация без размешивания приведена здесь для того, чтобы показать, что задерживание не связано с адсорбцией вещества на мембране. В отсутствии адсорбции мы неоднократно убеждались прямым путем — по увеличению концентрации фильтрата после фильтрации.

**** Для устранения гидролиза раствор подкислен H_2SO_4 .

Далее было обнаружено, что при увеличении давления, под которым ведется фильтрация, количество задерживаемого вещества растет и приближается к некоторому определенному пределу, зависящему от концентрации раствора и рода электролита. Этот предел тем ниже, чем выше концентрация электролита. Приводим наиболее точные данные, полученные на мембране № 11 для растворов KJO_3 .

В основном ход кривых — „давление — процент задерживаемого вещества“ — мало отличается и для других электролитов. Зависимость изменения процента задерживаемого вещества от давления, под которым идет фильтрация,

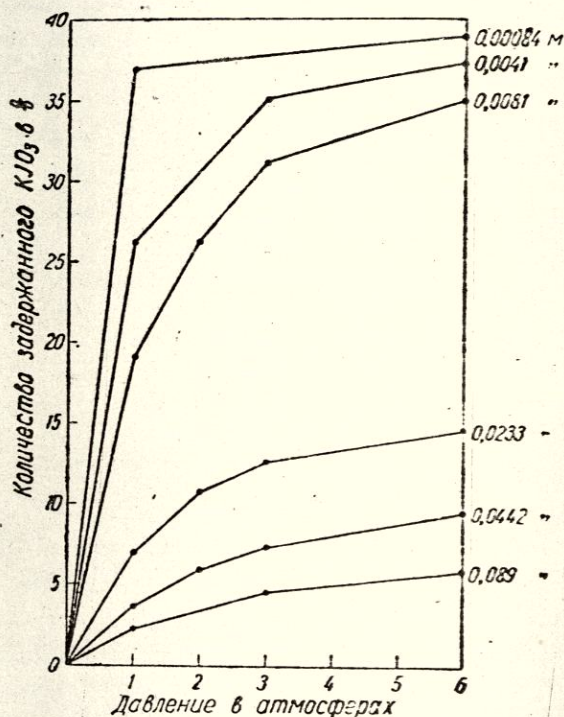


Рис. 1.

можно удовлетворительно объяснить, приняв во внимание диффузию, которая должна идти через мембрану вследствие разности концентраций фильтрата и фильтранта. Действительно, количество растворенного вещества, диффундирующее за единицу времени через мембрану, пропорционально разности концентраций фильтрата и фильтранта. Количество же жидкости, проходящей за единицу времени через мембрану, пропорционально давлению, под которым идет фильтрация. Вещество, продиффундировавшее за некоторое время через мембрану, распределяется в отфильтрованной за это время жидкости и, следовательно, повышает концентрацию этой жидкости. Чем большее количество жидкости отфильтровывается за единицу времени, тем меньше влияние оказывает диффузия растворенного вещества на концентрацию фильтрата. В пределе концентрация фильтрата стремится к C ($1 - \alpha$). Математически это можно записать следующим образом. Если полупроницаемая часть мембраны имеет площадь α и фильтрация идет под давлением p , то при установившемся стационарном токе жидкости фильтрат и фильтрант будут иметь некоторую постоянную разность концентраций ΔC . При этой разности количество растворенного вещества, диффундирующее за время dt через мембрану, равно $k_1 \Delta C \cdot dt$, где k_1 — коэффициент пропорциональности. Объем жидкости, проходящей через мембрану за это же время, равен $k_2 p dt$.

* Так как мы будем часто пользоваться величиной α („полупроницаемая площадь“ или „коэффициент полупроницаемости“) для различных вычислений, то считаем нужным дать точное определение этого термина. Величина α не выражает собой, конечно, действительного отношения полупроницаемой площади мембраны ко всей площади, пропускающей жидкость. Она лишь указывает, какая часть фильтруемой жидкости проходит через полупроницаемую площадь. Таким образом, если через данную мембрану за единицу времени отфильтровывается v см³ жидкости, а коэффициент полупроницаемости этой мембраны равен α , то это означает, что из v см³ отфильтрованной жидкости αv см³ прошли через полупроницаемую площадь.

ТАБЛИЦА 3

Количество задерживаемого на фильтре вещества (в %) в зависимости от давления фильтрации и от концентрации раствора.
Кристаллоид KJO_3^1

Мембрана № 11*

Скорость фильтрации воды равна 0,72 $\frac{см^3}{1 \text{ ат. } 3 \text{ мин. } 22,9 \text{ см}^2}$

Давление в ат.	Концентрация в молях**					
	0,00084	0,0041	0,0081	0,0233	0,0442	0,089
0,6	—	—	—	5,55	—	—
1	38,4	26,6	19,6	6,98	2,55	1,78
2	—	—	27,4	11,3	5,60	—
3	—	36,0	32,5	12,8	7,60	3,79
6	39,9	38,3	37,0	15,6	10,2	4,75

Отсюда концентрация фильтрата должна равняться

$$\frac{(k_2 p dt) \cdot C (1 - \alpha) + k_1 \Delta C \cdot dt}{k_2 p dt},$$

но эта концентрация равна $(C - \Delta C)$, и мы имеем:

$$\frac{k_2 p C (1 - \alpha) + k_1 \Delta C}{k_2 p} = C - \Delta C,$$

отсюда

$$\frac{\Delta C}{C} = \alpha \left(\frac{p}{k + p} \right). \quad (1)***$$

Здесь

$$k = \frac{k_1}{k_2}.$$

* Обычно мембрана при длительной фильтрации понижает постепенно скорость пропускания воды. Так как для этого случая нам нужна была мембрана с постоянными свойствами, то она была сделана с бумажной подкладкой: на квадратик из фильтровальной бумаги с загнутыми краями наливался коллоид, затем наклоняли квадратик и давали коллоиду стечь. Высушивание длилось 8 мин. Фильтр с подкладкой весьма долго сохранял постоянную скорость фильтрации воды. Скорость фильтрования растворов почти не отличалась от скорости фильтрования воды.

** Каждый раствор изучался в течение двух-трех дней, причем во второй день повторялись определения, сделанные за первый. Мы убедились, что процент задерживаемого вещества для данной концентрации и данного давления — весьма постоянная величина. Мембрана все время хранилась в дистиллированной воде.

*** Это уравнение выведено при допущении, что количество жидкости, проходящей через полупроницаемую площадь, пропорционально давлению, под которым идет фильтрация. Однако такое допущение верно лишь в том случае, если разность осмотических давлений фильтрата и фильтранта (назовем ее π) мала по сравнению с давлением фильтрации p . В самом деле, количество жидкости w , проходящее через полупроницаемую площадь, будет равно:

$$w = v(p - \pi) \cdot \alpha,$$

где v — объем жидкости, проходящей через всю площадь мембраны под давлением p . Следовательно, вообще w непропорционально p ; однако в нашем случае p достаточно велико по сравнению с π , и мы можем считать, что

$$w = v p \alpha,$$

В этом уравнении, при постоянном C , величины α и k будут постоянными. Беря из опыта два значения $\frac{\Delta C}{C}$, отвечающие двум различным p при постоянном C , мы получаем два уравнения, из которых можно вычислить α и k для данного C . Далее, зная эти постоянные, мы можем вычислить значения $\frac{\Delta C}{C}$, отвечающие различным p при постоянном C . Такое вычисление сделано для данных табл. 3 (см. табл. 4). Совпадение достаточно хорошее.

ТАБЛИЦА 4

Сравнение найденных величин $\frac{\Delta C}{C} \cdot 100$ с вычислениями по уравнению (1)*

Концентрация раствора в молях	Давление в ат.	$\frac{\Delta C}{C} \cdot 100$	
		наблюдаемое	вычисленное
0,0041	3	36,0	35,5
0,0081	2	27,4	27,5
0,0081	3	32,5	31,8
0,0233	1	6,98	7,80
0,0233	2	11,3	11,1
0,0233	3	12,8	12,9
0,042	2	5,60	4,65
0,042	3	7,60	6,40
0,089	3	3,79	3,57

Следовательно, для точного определения полупроницаемой площади мембраны α (см. примечание на стр. 1284) по отношению к данному раствору, достаточно отфильтровать этот раствор под возможно большим давлением и затем, определив разность концентраций фильтрата и фильтранта, ввести поправку на диффузию растворенного вещества. Поправка эта для больших p вообще невелика, особенно в случае разбавленных растворов.

Обсуждение полученных результатов

Таким образом, найдено, что полупроницаемая площадь коллоидных мембран весьма мала по отношению к неэлектролитам и велика для электролитов, причем в последнем случае она сильно зависит от концентрации раствора, именно она тем меньше, чем выше концентрация раствора. Нам кажется, что этому можно дать только следующее объяснение. Каждая частица геля (из которого состоит мембрана) несет известный заряд и, следовательно, окружена силовым полем. Это поле отталкивает ионы, заряженные одноименно с частицей, и притягивает ионы, заряженные противоположно.

* Для каждой концентрации нужно отдельно вычислить α и k по двум значениям $\frac{\Delta C}{C}$, найденным при этой концентрации для двух различных p . Мы вычисляли α и k по значениям $\frac{\Delta C}{C}$, найденным при наибольшем и наименьшем p (т. е. при $p = 1$ и $p = 6$).

В результате этих притяжения и отталкивания имеется некоторое минимальное расстояние, ближе которого молекула электролита не может подойти к частице геля. Величина этого расстояния должна быть тем больше, чем больше заряд отталкиваемого и чем ниже заряд притягиваемого иона. Для любого электролита величина этого „непроницаемого“ пространства должна, естественно, падать с увеличением концентрации раствора. Поры мембраны представляют собой пространства между частицами геля. Если взять сечение одной поры (рис. 2), то у стенок ее должен находиться слой некоторой толщины, в который не могут войти ионы электролита, но легко входят незаряженные молекулы воды (и незлектролитов). Площадь этого слоя и есть полупроницаемая площадь поры. Чем выше концентрация раствора электролита, тем меньше величина полупроницаемой площади мембраны (при неменяющейся общей площади, пропускающей воду).

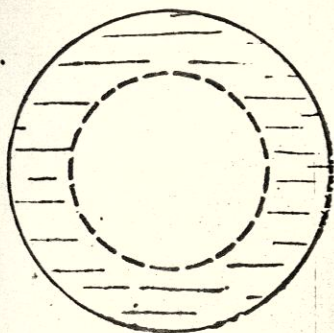


Рис. 2.

II. Определение величины полупроницаемой площади коллоидных мембран методом осмоса

Для проверки высказанных выше взглядов нужно было бы изучить задерживающую способность коллоидных мембран по отношению к большому количеству различных электролитов. Проводить такое исследование методом фильтрации было бы весьма кропотливой задачей. Поэтому нам казалось более удобным провести такое исследование методом осмоса. Это тем проще, что осмос для растворов электролитов на коллоидных мембранах хорошо изучен в работах Бартелла и Лэба ^{2,3}.

Рассмотрим прежде всего теоретически вопрос о величине осмоса на относительно полупроницаемой мембране с полупроницаемой площадью α .

Если такая мембрана отделяет раствор от растворителя, то мы должны наблюдать осмотическое перетекание жидкости в сторону раствора; это перетекание вызвано осмотическим давлением раствора. Однако, раствор способен всасывать осмотически воду лишь через полупроницаемую площадь мембраны. Остальная (неполупроницаемая) площадь мембраны будет пропускать через себя раствор как целое в растворитель; это перетекание раствора происходит, конечно, лишь в том случае, если в осмотической ячейке имеется гидростатическое давление. Если вся площадь мембраны при давлении в 1 ат. пропускает v см³ жидкости в минуту и если осмотическое давление раствора равно π , а гидростатическое давление в осмотической ячейке равно p , то количество воды, всасываемое за минуту в ячейку, равно $(\pi - p)\alpha v$, а количество раствора, выдавливаемого за то же время из ячейки гидростатическим давлением, равно $p(1 - \alpha)v$. Отсюда окончательно объем w всасываемой за единицу времени жидкости равен:

$$w = (\pi - p)\alpha v - p(1 - \alpha)v = (\pi\alpha - p)v.$$

Эта формула верна лишь для первых мгновений, когда концентрация раствора в ячейке не изменилась в результате диффузии растворенного вещества в растворитель. Кроме того, объем наружной жидкости, окружающей

ячейку, должен быть достаточно велик, чтобы концентрация растворенного вещества в этой жидкости во все время опыта оставалась равной нулю. В этой формуле не учтено также различие в вязкости раствора и растворителя, которое невелико в случае разведенных растворов.

Если гидростатическое давление мало по сравнению с осмотическим (как это обычно бывает в опытах по осмосу), то им можно пренебречь, и мы окончательно получаем:

$$w = \pi v. \quad (2)$$

Находя из опыта w и зная осмотическое давление раствора и скорость фильтрации воды через мембрану, мы можем вычислить α . Наша задача состояла лишь в том, чтобы экспериментально доказать верность этой формулы, так как вообще количество осмотически всасываемой воды измерено для весьма большого количества электролитов³.

Необходимо подчеркнуть следующее обстоятельство: осмотическое давление совершенно не связано со свойствами полупроницаемой мембраны; оно связано лишь со свойствами раствора. Однако, количество воды, осмотически всасываемое раствором через данную мембрану, зависит от α и v , т. е. от свойств мембраны. Так как α у одной и той же мембраны весьма различно для разных веществ и разных концентраций, то легко может оказаться, что раствор с меньшим осмотическим давлением будет всасывать через данную мембрану больше жидкости, чем раствор с большим осмотическим давлением. Например, если мы поместим по одну сторону мембраны № 10 (табл. 2) 0,001 М KJO_3 с осмотическим давлением, примерно, 0,045 ат, а по другую сторону 0,01 М глюкозу с осмотическим давлением около 0,23 ат, то видимый осмотический ток будет направлен от раствора глюкозы к раствору KJO_3 . Объясняется это тем, что KJO_3 всасывает раствор глюкозы через 30,3% площади мембраны, а глюкоза всасывает воду из раствора KJO_3 через 1,14% площади мембраны. Скорость фильтрации воды через мембрану № 10 равна 1,33 см³/ат/3 мин., следовательно количество жидкости, перетягиваемое глюкозой в 3 мин., будет:

$$1,33 \cdot \frac{1,14}{100} \cdot 0,23 = 0,00349 \text{ см}^3.$$

Количество жидкости, перетягиваемое KJO_3 за то же время, будет:

$$1,33 \cdot \frac{30,3}{100} \cdot 0,045 = 0,00926 \text{ см}^3.$$

Таким образом, окончательно мы будем наблюдать переход жидкости от раствора с осмотическим давлением 0,23 ат к раствору с осмотическим давлением 0,045 ат. В этом нет, конечно ничего аномального, так как KJO_3 всасывает не чистый растворитель, а именно раствор глюкозы, для которой мембрана проницаема в тех точках, где она непроницаема для KJO_3 .

Далее, так же легко может оказаться, что для одного и того же электролита и, для одной и той же мембраны количество осмотически всасываемой воды будет большим для менее концентрированного раствора (аномальный осмос?). Эти явления, действительно, наблюдал Лэб³. Из того факта, что раствор электролита перетягивал жидкость из раствора сахарозы с большим осмотическим давлением, Лэб делал вывод, что всасывание жидкости в данном случае носит не осмотический, а электрический характер. Кроме того, он заметил

что в известной области концентраций (в области довольно разбавленных растворов) растворы, менее концентрированные, всасывают больше жидкости, чем растворы, более концентрированные. Это явление еще больше убедило автора в электрическом характере этого всасывания. Еще один факт подтверждал, по мнению автора, электрический характер сил, всасывающих жидкость. Именно он обнаружил, что проницаемость мембраны по отношению к различным электролитам одна и та же, а количество всасываемой ими воды весьма значительно меняется с валентностью их ионов. Одинаковая проницаемость мембран была доказана тем, что скорость диффузии через эти мембраны весьма мало отличалась для разных электролитов. Как мало убедительно это последнее соображение, легко видеть из следующего примера. Если полупроницаемая площадь данной мембраны для одного электролита равна 1% , а для другого — 10% , то диффузия первого электролита идет через 99% площади мембраны, а второго — через 90% . Таким образом различие в количестве протиффундировавшего вещества, вызванное различной проницаемостью мембран, не превышает $1/10$ и едва ли может быть установлено в условиях работы Лэба. Количество же осмотически всасываемой воды для обоих электролитов различается, вследствие различной проницаемости мембраны, в 10 раз.

Для проверки формулы:

$$w = \pi a v,$$

мы находили путем фильтрации a и v и затем вычисляли w . Далее из мембраны склеивалась осмотическая ячейка, и мы измеряли w прямым путем. Вычисленные и найденные значения w совпадают довольно хорошо.

Для того, чтобы из мембраны можно было сделать осмотическую ячейку, ее готовили, как указано на рис. 3. Из фильтровальной бумаги вырезывалась

форма a , которая сильно пропитывалась коллодием. После полного высыхания коллодия форма выравнивалась и вставлялась в чашку Петри (края b загибались кверху перпендикулярно к дну чашки). Затем в чашке обычным путем делалась коллодийная мембрана, которая оказывалась, таким образом, тесно спаянной с ободком. После того как фильтрованием определяли коэффициент полупроницаемости a этой мембраны и скорость фильтрации жидкости через нее, из мембраны склеивали при помощи коллодия осмотическую ячейку c . Перед склеиванием, которое проводится по самому краю ободка, необходимо ободок подсушить. Для того чтобы при этом не высохла и не изменилась сама мембрана, на нее накладывались влажные кружки фильтровальной бумаги с диаметром в 7 см. Эти кружки поддерживались все время влажными, пока ободок не подсыхал достаточно, чтобы приступить к склеиванию. Обычно на это нужно не более 30 мин. При склеивании (как показано на рис. 3) в мешочек вклеивают стеклянную трубку с диаметром около 1 см. Трубку

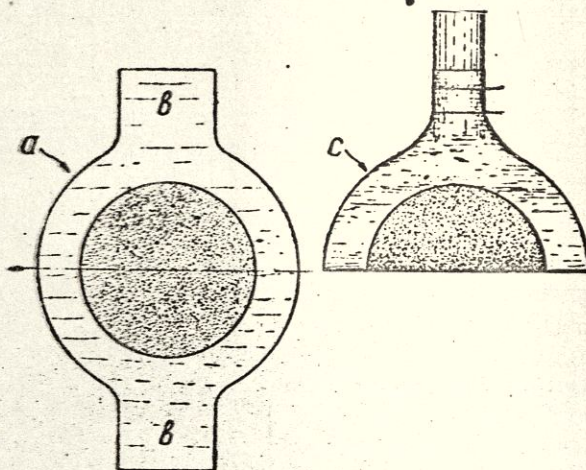


Рис. 3.

эту необходимо прикрутить тонкой проволокой и аккуратно залить край бумажного ободка, примыкающий к трубке, коллодием.

Полная поверхность получившейся ячейки равна $38,4 \text{ см}^2$ (бумажный ободок можно считать практически совершенно непроницаемым).

Поверхность мембраны во время фильтрации определяется размером каучукового кружка в аппарате Бехгольда; она равна $22,9 \text{ см}^2$.

Для определения w в получившийся мешочек (емкость которого около 28 см^3) наливали сначала дистиллированную воду. Мешочек помещался в большую баню с дистиллированной водой. Стеклоанное горлышко ячейки закрывалось каучуковой пробкой и соединялось с горизонтальной калиброванной трубкой (диаметр ее равен 3 мм), как показано на рис. 4. При помощи кранов в эту трубку можно было вводить воду, а также и удалять ее. В обоих случаях необходимо было закрывать кран a . Жидкость в бане все время перемешивалась энергичным, но равномерным током пузырьков азота. В этих условиях по движению мениска в горизонтальной трубке определялся объем дистиллированной воды, выходящий из ячейки за 3 мин. Обычно он был равен $0,006—0,007 \text{ см}^3$. Затем в мешочек наливали исследуемый раствор и помещали мешочек в баню. (Мешочек необходимо соединять с горизонталь-

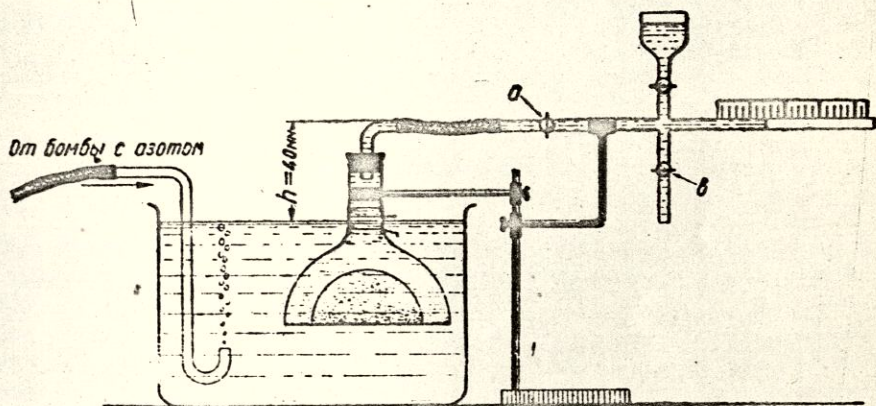


Рис. 4.

ной трубкой еще до помещения в баню и помещать его в баню при закрытом кране a .) Сначала открывают кран a , при этом избыточная жидкость из мешочка быстро входит в трубку. Кран a закрывают и жидкость удаляют через b . После этого, закрыв b , снова открывают a , ожидают, когда мениск начнет двигаться совершенно плавно и равномерно ($10—20 \text{ сек.}$). В этот момент отмечают время и положение мениска. Затем по передвижению мениска определяют объем жидкости, вошедшей в мешочек за 3 мин. К полученной цифре добавляют найденную отдельно поправку на гидростатическое выдавливание раствора. Для каждого определения мешочек снова наполняют свежим раствором. Отдельные определения расходятся в пределах $10—15\%$. Каждая приводимая нами цифра есть среднее шести определений. Хотя объем воды в бане довольно велик, мы считали необходимым обновлять его после каждых трех определений, так как получавшиеся в бане слабые растворы электролита высасывают заметные количества жидкости из мешка.

В табл. 5 приведены данные по величине задерживающей способности трех коллоидных мембран по отношению к некоторым растворам. Данные эти найдены методом фильтрации. В табл. 6 приведены вычисленные и наблюденные значения w . Мы видим довольно хорошее совпадение, что подтверждает правильность формулы $w = \pi \alpha v$.

ТАБЛИЦА 5

Определение коэффициентов полупроницаемости методом фильтрации

Мембрана №	Раствор	$p = 2 \text{ ат}$ $\frac{\Delta C}{C} \cdot 100$	$p = 4 \text{ ат}$ $\frac{\Delta C}{C} \cdot 100$	α^*
14	0,00168 М КJО ₃	45,0	45,2	0,454
	0,00410 " "	32,7	36,0	0,399
	0,0081 " "	25,6	—	0,256 (преуменьшено)
15	0,0081 " "	26,8	29,1	0,321
	0,0233 " "	11,8	13,3	0,152
	0,0442 " "	5,05	6,45	0,089

Мембрана № 16

Р а с т в о р	Концентрация			Задержано вещества в проц.	Поправка на диффузию***	α^{***}
	филь- трант	фильтрат без раз- мешив. **	фильтрат с разме- шиван.			
0,01 М мальтоза	1,65	1,65	1,62	1,8	—	0,018
0,10 М	1,28	1,28	1,25	2,3	—	0,023
0,01 М КСl	0,86	0,81	0,70	18,6	2,3	0,209
0,0066 М СаСl ₂	1,21	1,21	1,16	4,1	0,2	0,043
0,00666 М К ₂ Сг ₂ О ₇	3,76	3,57	2,79	25,8	2,9	0,287
0,0050 М К ₃ Fe (CN) ₆	0,96	0,87	0,49	49,0	1,5	0,505

* α находится из уравнения (1). Если $\frac{\Delta C_1}{C} \cdot 100$ — процент задержанного вещества при давлении p_1 , а $\frac{\Delta C_2}{C} \cdot 100$ — процент задержанного вещества при давлении p_2 то:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\Delta C_2}{C}\right) \left(\frac{\Delta C_1}{C}\right) (p_2 - p_1)}{p_2 \left(\frac{\Delta C_1}{C}\right) - p_1 \left(\frac{\Delta C_2}{C}\right)}$$

** Цифры доказывают, что задерживание не связано с адсорбцией, окислением мембраны и тому подобными явлениями.

*** Фильтрация при низких давлениях — очень длительная операция. Поэтому мы находили для мембраны № 16 поправку на диффузию прямым путем. В мешочек, склеенный из этой мембраны, наливалось определенное количество дистиллированной воды (24 см³), и он погружался в исследуемый раствор. Наружный раствор и вода в мешочке все время перемешивались током пузырьков азота. Через 3 мин. измеряли концентрацию соли в мешочке и определяли, таким образом, количество вещества, прошедшее за это время через мембрану при разности концентраций по обе ее стороны, в 100%. Затем делали перерасчет на разность концентраций, имеющуюся при опытах с фильтрацией, принимая во внимание скорость фильтрации. Поправка представляет количество вещества, продиффундировавшего в фильтрат, выраженное в процентах от концентрации фильтрата. Она прибавляется к проценту задержанного вещества, и полученная цифра выражает величину полупроницаемой площади в процентах.

Т БЛИЦА 6

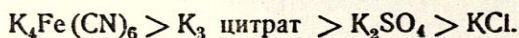
Сравнение вычисленного и наблюдаемого осмоса

Мембрана №	Р а с т в о р	Осмотиче- ское давление ** в ат π	α	Осмоз за 3 мин. в см³	
				вычислен- ный **	наблюда- емый
14 $v^* = 1,36 \text{ см}^3$	0,00168 M KJO_3 . . .	0,0804	0,454	0,083	0,087
	0,0041 " " . . .	0,196	0,399	0,178	0,149
	0,0081 " " . . .	0,388	0,256	0,227	0,243
15 $v = 1,14 \text{ см}^3$	0,0081 " " . . .	0,388	0,321	0,238	0,160
	0,0233 " " . . .	1,11	0,152	0,322	0,286
	0,0442 " " . . .	2,11	0,089	0,359	0,377
16 $v = 1,07 \text{ см}^3$	0,01 M мальтоза . . .	0,239	0,018	0,008	0,000
	0,10 " мальтоза . . .	2,39	0,023	0,098	0,063
	0,01 " KCl . . .	0,477	0,209	0,179	0,148
	0,00666 M CaCl_2 . . .	0,477	0,043	0,035	0,024
	0,00666 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. .	0,477	0,287	0,246	0,213
	0,00500 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,477	0,505	0,433	0,292

Обсуждение данных, полученных по осмосу, для растворов электролитов в случае коллоидных мембран

Лэб наполнял коллоидный мешочек растворами различных электролитов и помещал его в баню с дистиллированной водой. Затем определялась высота поднятия жидкости в капилляре, вставленном в горлышко мешочка за 20 мин. Кроме того, он определял заряд мембраны. Так как он всегда сравнивал растворы с одинаковым осмотическим давлением, то, следовательно, в его опытах $w = k\pi$, где k — постоянная. Таким образом, можно считать, что полупроницаемая площадь данной мембраны в опытах Лэба больше для того электролита, для которого больше w . Наиболее существенные результаты, полученные Лэбом для разведенных растворов, можно сформулировать в следующих положениях.

1. Если мембрана несет отрицательный заряд, то соли с моновалентными катионами располагаются в следующий ряд по количеству всасываемой воды:



Если мембрана имеет положительный заряд, то ряд располагается в обратном порядке: по крайней мере найдено, что в этом случае $\text{KCl} > \text{K}_2\text{SO}_4$ (далее нет данных).

2. Если мембрана имеет отрицательный заряд, то хлористые соли с одновалентными катионами (LiCl , NaCl , KCl , RbCl) сильнее всасывают воду, чем соли с двухвалентными катионами (CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2). В случае положительно заряженных мембран наблюдается обратное явление.

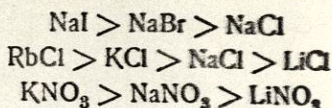
* v — количество воды, проходящее за 3 мин. через площадь мембраны ($22,9 \text{ см}^2$) при фильтрации под давлением 1 ат.

** Осмотическое давление вычислено для 18°C в предположении, что происходит полная диссоциация.

** Осмос находится по формуле:

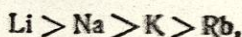
$$w = \frac{\text{площадь мешочка}}{\text{площадь мембраны}} \cdot v \cdot \alpha \cdot \pi = \frac{38,5}{22,9} \cdot v \cdot \pi.$$

3. Если мембрана заряжена отрицательно, то мы имеем следующий ряд для солей с одновалентными анионами и катионами:

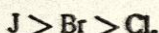


Если мембрана положительна, то ряды меняются на противоположные.

Все это прекрасно подтверждает нашу точку зрения. Величина полу-проницаемой площади (равная скорости всасывания воды) оказывается тем выше, чем выше валентность отталкиваемого от стенки иона и чем ниже валентность притягиваемого иона, как это и следовало ожидать. Результат 3 можно сформулировать следующим образом: по силе отталкивания (или притягивания) моновалентные катионы располагаются в ряд:



а галоидные анионы в ряд:



Данные Бартелла в общих чертах подтверждают результаты Лэба. Однако, ими труднее пользоваться в данном случае, так как величина осмоса определялась в его работах через весьма длительные промежутки времени (2—4—6 час.) и, кроме того, объем воды был невелик (20 см³). Все это создавало условия, в которых диффузия электролита из раствора в воду должна оказывать большое влияние на величину осмоса.

Выводы

1. Было показано, что коллоидные мембраны способны при фильтрации в весьма сильной степени задерживать кристаллоиды.
2. Задерживание кристаллоидов резко отличается для электролитов и неэлектролитов.
3. В случае неэлектролитов задерживание не зависит от концентрации раствора и вообще весьма невелико (2—3%).
4. В случае электролитов задерживание сильно зависит от концентрации раствора. Оно велико для разбавленных растворов (достигает 30—50% для 0,005 М раствора) и резко падает с возрастанием концентрации (2—3% при 1 М).
5. Сильнее задерживается тот электролит, у которого больше валентность иона, заряженного одноименно с мембраной, и меньше валентность иона, заряженного противоположно мембране.
6. Предложено объяснение для фактов, наблюдавшихся в этой работе.

Институт Химии
пищевых средств

Поступило в Редакцию
19 апреля 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mc Bain, J. Phys. Chem. 35, 130, 1931.
2. Bartell, J. Phys. Chem., 27, 101, 252, 346, 1932, 28, 161, 1924.
3. Loeb, J. Gen. Physiol. 1, 717, 2, 87, 1919, 2, 174, 267, 1920.