

АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ζ -ПОТЕНЦИАЛ

А. И. Рабинович (Москва)

В настоящее время существуют четыре метода определения электрокинетического или ζ -потенциала: путем измерения катафореза, электроосмоса, потенциалов при течении жидкости сквозь капилляры и при падении частиц. Хотя можно считать доказанным¹, что не все эти методы дают возможность определить одну и ту же физическую величину, все же результаты этих различных измерений, по видимому, близки друг к другу.

При дальнейшем рассмотрении ζ -потенциалов мы будем опираться на значения, полученные по наиболее разработанному из упомянутых методов — катафоретическому, хотя и он не является вполне надежным и даваемые им абсолютные значения ζ -потенциала вряд ли в большинстве случаев можно считать правильными². Тем не менее для рассматриваемого вопроса, где речь будет идти об изменениях ζ -потенциала при увеличении концентрации электролитов и где, следовательно, важны лишь относительные значения ζ -потенциала, метод катафореза является достаточно надежным. Кроме того, многократно эмпирически доказанная связь катафоретической скорости с устойчивостью коллоидных систем придает измерениям катафоретической скорости большое самостоятельное значение.

Как известно, в громадном большинстве случаев увеличение концентрации электролита в (лиофобной) коллоидной системе вызывает понижение ζ -потенциала, измеряемого катафоретической скоростью.

Это явление, имеющее громадное значение для всей теории коллоидных процессов, было многократно объясняемо с различных точек зрения. Все эти объяснения могут быть сведены к двум основным взглядам — электростатическому и адсорбционному.

Приближенная математическая теория, основанная на первом из этих взглядов в крайнем его выражении, была дана Г. Мюллером³ и приложена им же к экспериментальным данным, полученным Фрейндлихом и Цэ⁴ на коллоидальном сернистом мышьяке. Для солей, состоящих из одновалентных и одно- и двухвалентных ионов, получилось хорошее согласие с опытными данными, для солей, содержащих трех- и четырехвалентные ионы, согласие получилось несколько худшее.

Однако, если бы даже у Мюллера получилось полное согласие с опытом во всех рассмотренных им случаях, это нельзя было бы рассматривать, как он это делает, в качестве доказательства правильности предпосылок, положенных в основу его расчета. Действительно, в основу этого расчета он кладет предположение о полном

отсутствии адсорбции ионов прибавляемого электролита. Это предположение, вполне законное при проведении формального схематического расчета, должно быть отброшено как заведомо неправильное при первой попытке проверить результаты расчета на любом конкретном примере. Адсорбция ионов прибавляемого электролита — чрезвычайно распространенное, почти общее явление, и как раз для случая сернистого мышьяка, рассматриваемого Мюллером, доказанное совершенно бесспорно целым рядом авторов, в том числе и в нашей лаборатории. Таким образом, опираясь на неправильные физические предпосылки, Мюллер лишает себя возможности проверить на экспериментальном материале хотя бы только правильность математической стороны своего расчета.

В основном расчеты Мюллера сводятся к нахождению связи между потенциалом и концентрацией ионов электролита в растворе, т. е. в так называемой „интермицеллярной жидкости“. Эту концентрацию он приравнивает той, которая получилась бы, если бы электролит прибавлялся к воде. Между тем это равенство совершенно искажается именно вследствие адсорбции, которой он пренебрегает.

Как было показано в работе докладчика с В. А. Каргиным⁵, при приливании растворов хлористого бария к коллоидному раствору сернистого мышьяка практически все введенные ионы Ва вначале адсорбируются частицами As_2S_3 , и концентрация Ва-ионов, накапливающихся в растворе (интермицеллярной жидкости), практически равна нулю, по крайней мере для первых порций прибавленного электролита. Мюллер же считает концентрацию (адсорбируемых) катионов возрастающей, так же как и для анионов, и вводит эту „теоретическую“ концентрацию в свои уравнения.

То, что несмотря на эту явную ошибку, получается все же согласие с опытом, является признаком того, что предпосылка об отсутствии адсорбции не является единственной неправильной предпосылкой теории Мюллера. Другие неправильности и натяжки в работе Мюллера были указаны в прежней работе докладчика⁶.

Таким образом ясно, что чисто электростатическая точка зрения на причины снижения ζ -потенциала, высказываемая в последнее время многими авторами⁷ и получившая наиболее ясное и законченное выражение в работе Мюллера, решающей вопрос совершенно правильно с формальной стороны, бессильна объяснить снижение ζ -потенциала электролитами в его связи с рядом сопровождающих его явлений.

Неоднократно многими авторами, в особенности в прежних работах Фрейндлиха и его школы^{8,9}, высказывался взгляд, что снижение ζ -потенциала тесно связано с адсорбцией ионов. Как нам кажется, наиболее убедительные и непосредственные экспериментальные доказательства этого факта были получены за последнее время в работах Е. В. Фодиман в нашей лаборатории¹⁰ и Пенникойка¹¹: в обеих работах было показано, что наибольшее и наиболее резкое снижение ζ -потенциала, измеренное по катафоретической скорости, наблюдается при тех концентрациях прибавляемого электролита, при которых происходит обменная адсорбция его ионов, т. е. адсорбция этих ионов и одновременно вытеснение в раствор других ионов того же знака. Нами это было показано на коллоидальном сернистом мышьяке, Пенникойком — на коллоидальной платине. Рис. 1 показывает результаты, полученные нами на золе As_2S_3 при прибавлении к нему $BaCl_2$. Кривая с черными кружками показывает

спадение катафоретической скорости (KWG) с ростом концентрации соли, кривая с белыми кружками — рост электропроводности, указывающий на обменную адсорбцию. Как видно из рис. 1, обе кривые переламываются при одинаковой концентрации $BaCl_2$ $1,0-1,2 \cdot 10^{-4}$ норм.

Исследованный нами на зольях мастики, не дающих обменной адсорбции, обратный случай только подтвердил значение обменной адсорбции, так как здесь вообще не наблюдалось обычной изогнутой

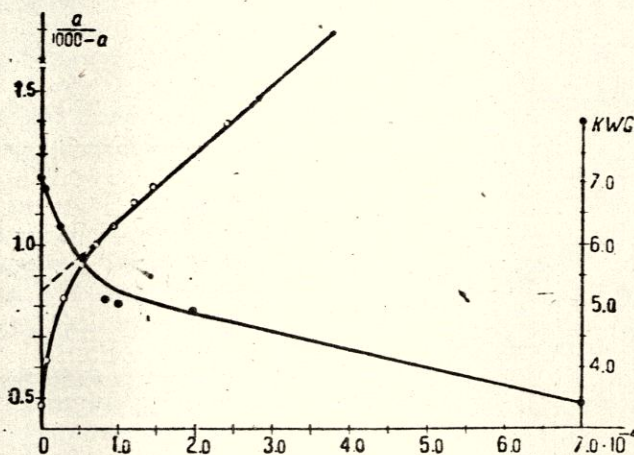


Рис. 1.

формы кривой катафоретической скорости в зависимости от концентрации: ζ -потенциал (считаемый пропорциональным катафоретической скорости KWG) изменялся с концентрацией C медленно и почти линейно (рис. 2).

Таковы экспериментальные факты, указывающие, что важнейшим фактором снижения ζ -потенциала электролита является адсорбция (и притом обменная) их ионов.

Для того чтобы составить себе представление о связи этих двух явлений, нужно исходить из каких-либо определенных представлений о строении двойного слоя и об изменении его с ростом концентрации электролита.

Нам кажется, что наиболее совершенное представление о строении двойного слоя дается в настоящее время теорией Штерна¹² и что ответ на интересующие нас вопросы может быть получен при дальнейшем развитии этой теории.

Посмотрим, что получится, согласно взглядам Штерна, если вводить в раствор, омывающий твердую стенку (поверхность коллоидной частицы), все большие количества ионов знака, противоположного заряду стенки. Часть их попадает в двойной слой (наружную его обкладку) и распределяется между внутренней („гельмгольцовской“) и наружной частью (по Гуи) этой наружной обкладки.

Часть, попавшая в гельмгольцовский слой, будет значительной как потому, что электростатическое притяжение к зарядам внутренней обкладки двойного слоя, лежащим на самой стенке, будет здесь максимальным, так и вследствие специфических адсорбционных сил. Согласно Штерну, все ионы, попавшие в гельмгольцовский слой, снижают ζ -потенциал, так как последний отсчитывается именно от границы между слоями Гельмгольца и Гуи. Снижение ζ -потенциала должно быть тем больше, чем больше ионов попало в гельмгольцовский слой. Оно может быть и больше, чем следует из теории

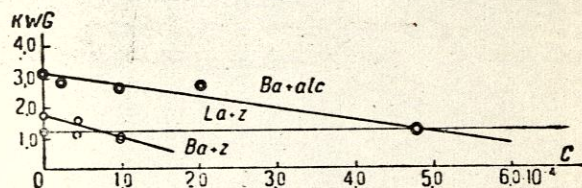


Рис. 2.

Штерна, если не считать „гельмгольцовский слой“ непременно мономолекулярным, в пользу чего в работе Штерна не приводится достаточно веских доказательств. Мы называем для краткости „гельмгольцовским слоем“, в отличие от точного смысла теории Штерна, весь тот слой, движущийся вместе с частицей, который расположен между поверхностью частицы и поверхностью отрыва (Abreissfläche), и не считаем, что он во всех случаях должен быть мономолекулярным. Если представить себе, например, что этот слой может, хотя бы отчасти, содержать гидратированные (вообще сольватированные) ионы, то легко видеть, что толщина его может равняться нескольким диаметрам молекулы воды.

Наше представление в корне отличается от представлений Мюллера, если даже принять для каких-нибудь ионов специфические адсорбционные силы равными нулю.

Действительно, мы считаем совершенно неизбежным вытекающее из законов электростатики распределение ионов между слоями Гельмгольца и Гуи, что необходимо ведет к снижению „заряда частицы E “ по терминологии Мюллера, точнее — числа зарядов E на поверхности отрыва, тогда как Мюллер, пренебрегая законами электростатики, считает заряд E постоянным.

Мюллер сводит все падение ζ -потенциала к перераспределению ионов в „слое Гуи“, тогда как мы считаем наиболее важным накопление ионов в „слое Гельмгольца“ и связанное с этим уменьшение заряда E .

С этой точки зрения легко объяснить также роль обменной адсорбции при снижении ζ -потенциала. На первый взгляд могло бы показаться, что как раз при обменной адсорбции, где на место nz зарядов вытесненных в раствор ионов становится равное число $\frac{n}{k} kz$ зарядов адсорбированных ионов, общее „число зарядов частицы“ E должно оставаться постоянным. Однако не следует забывать, что при малых концентрациях вводимого электролита обменная адсорбция протекает энергично лишь в том случае, если ионы низшей валентности вытесняются ионами вы с ш е й валентности. По законам электростатики и по своим специфическим адсорбционным свойствам последние распределяются более плотным и густым слоем вокруг частицы, в гельмгольцовский слой входит больше зарядов, чем их было раньше, E падает, и вместе с ним ζ -потенциал. Так как обменная адсорбция обычно протекает именно в этом направлении с естественной заменой менее эффективных, более диффузно расположенных ионов более эффективными, гуще окружающими частицу ионами, то поэтому обменная адсорбция наиболее энергично снижает E и ζ -потенциал. При больших общих концентрациях электролита начинается заметное вытеснение одних ионов другими ионами той же валентности. Здесь эффект накопления ионов в гельмгольцовском слое и понижение заряда E на поверхности отрыва является просто результатом суммарного повышения концентрации ионов в смысле обобщенного закона действующих масс.

Иногда в результате такого действия более эффективные ионы с большим адсорбционным потенциалом (например H^+ -ионы) замещаются менее эффективными ионами (например K^+). Тогда гельмгольцовская часть наружной обкладки обедняется ионами этого знака, вся наружная обкладка становится более диффузной, и в результате мы находим не снижение, а повышение ζ -потенциала с ростом

концентрации ионов электролита, как это уже давно известно для ионов калия на сернистом мышьяке ¹³.

Нужно признать, что, несмотря на всю убедительность и наглядность приведенных качественных рассуждений в пользу „адсорбционного“ объяснения снижения ζ -потенциала, у электростатической теории есть то большое преимущество, что она облечена в строгую и элегантную математическую форму и допускает количественный расчет (хотя и основанный на неправильных предпосылках, как было показано выше). Адсорбционная точка зрения пока лишена этого преимущества. Общее выражение, данное Штерном ¹² для числа зарядов в двойном слое:

$$\eta_0 = FZ \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{-\frac{\Phi - F\psi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi + F\psi_1}{RT}}} \right) + \sqrt{\frac{DRT}{2\pi \cdot 18}} c \left(e^{\frac{F\psi_1}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi_1}{2RT}} \right),$$

где F — число Фарадея, Z — максимальное число ионов (в молях), могущее находиться на единице поверхности стенки, c — концентрация электролита, ψ_1 — электростатический потенциал, содержит еще члены с Φ_- и Φ_+ — специфическими потенциалами адсорбционных сил аниона и катиона, недоступными пока количественному учету и делающими невозможным использование выражения для подсчета экспериментальных данных. Пока не будет найдено методов для нахождения этих потенциалов для каждого данного иона и каждой данной стенки (вещества коллоидной частицы), теория Штерна в ее специфической форме не дает возможности вычислить снижение ζ -потенциала при адсорбции ионов электролита.

Однако сейчас уже ясно, что дальнейшие успехи в этой области возможны только при учете той картины строения двойного слоя, которую Штерн положил в основу своей теории.

Как уже указывалось выше, в последние годы прежняя почти безраздельно господствовавшая точка зрения на причины снижения ζ -потенциала, связывавшегося с явлением адсорбции ионов, стала уступать место новой точке зрения, электростатической, связанной с новой теорией сильных электролитов.

Важнейшие экспериментальные данные, заставившие усомниться в правильности адсорбционной теории, получены в лаборатории Фрейндлиха, одного из основателей этой теории, и опубликованы им в совместной работе с Иоахимсон и Эттишем ¹⁴. Тот факт, что работа эта привела самого Фрейндлиха к крайне пессимистическим выводам о применимости им же предложенной теории, обратил на нее большое внимание научного мира и вызвал ряд суждений, неблагоприятных для адсорбционного взгляда вообще.

Опираясь на эту работу, Кройт писал ¹⁵: „Теперь вопрос о механизме действия растворенных электролитов на электрокинетические явления . . . и — в тесной связи с этим — на устойчивость зольей остается открытым. Адсорбция иона противоположного знака не является решением вопроса, хотя несомненно действующим агентом является этот ион. Вопрос идет о том, можно ли говорить об „адсорбции“ и, если можно, то как себе представить ее“. Аналогичные

взгляды были высказаны Кройтом и в его докладе на настоящей конференции.

Между тем у каждого физико-химика, когда-либо занимавшегося электрохимией коллоидов, при чтении работы Фрейндлиха, Иоахимсон и Эттиша появляются тяжелые сомнения в правильности полученных ими экспериментальных данных. Эти сомнения основаны на сравнении точности, необходимой для нахождения небольших количеств адсорбированных ионов с максимальной точностью примененных методов.

Учитывая, с одной стороны, эти сомнения, а с другой — большую важность разбираемой работы и влияние ее на развитие основных воззрений коллоидной химии, мы предприняли в нашей лаборатории несколько работ, имевших целью проверить результаты, полученные тремя германскими авторами, и сравнить практически достижимую точность методов с точностью, необходимой для нахождения адсорбции ионов.

Так как большинство результатов было получено потенциометрическим методом, мы ограничились проверкой последнего. Обычным способом был приготовлен коллоидный раствор сернистого мышьяка, содержащий 2 г As_2S_3 на литр, т. е. по концентрации близкий к золю As_2S_3 , примененному тремя германскими авторами, с содержанием 1,55 г As_2S_3 на литр. С этим раствором были проведены адсорбционные опыты и проверена применимость различных электродов.

Н. М. Дешалыт и П. С. Васильев повторили работу Фрейндлиха, Иоахимсон и Эттиша с цинковым и никелевым электродами.

Цинковый электрод был приготовлен, так же как и у германских авторов, по методу Ферстера, путем электролитического покрытия цинком медной или платиновой пластинки (и проволоочки), чистой или предварительно покрытой медью или серебром, из ванны следующего состава:

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 200 г H_3BO_3 5 г Дистилл. воды до 1 л
 Na_2SO_4 40 г, H_2SO_4 0,1 N 3—4 капли, Плотность тока—20 мА на 1 см².

Применялась также цилиндрическая палочка из чистого цинка „Кальбаум“.

Раньше чем приступить к измерениям в фильтрате после коагуляции золя сернистого мышьяка, осажденного солью цинка, мы сравнивали электродвижущие силы (э. д. с.) наших цинковых электродов (против насыщенного каломельного электрода) в растворах сернокислого цинка различной концентрации — для проверки применимости формулы Нернста, которой германские авторы пользовались для определения концентрации ионов Zn. Не приводя здесь всех полученных результатов, укажем только некоторые, вполне достаточные для суждения о степени пригодности электродов.

Электролитически покрытая Zn медная пластинка дала в 0,005 N растворе $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ э. д. с. 823 mV (в пересчете на нормальный водородный электрод). Тот же электрод в 0,5 N растворе $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 797 mV. Разность 26 mV. Цинковая палочка дала в первом растворе 822 mV, во втором — 798 mV; разность — 24 mV. Теоретически вычисленная разность для данных растворов, по уравнению Нернста, с учетом коэффициентов активности по Льюису и Рандаллю ¹⁶ составляет 39 mV.

Таким образом полученная разность э. д. с. значительно ниже,

вычисленной. Еще гораздо худшие результаты были получены с другим электродом (Си-проволока, электролитически покрытая Zn) и для других концентраций: в 0,01*N* растворе э.д.с. была 796, в 0,1*N* растворе 800mV, разность 4mV и притом с обратным знаком; в другом опыте, соответственно, 806 и 807mV. Теоретическое значение — 20 mV. Такие низкие значения не являются единичными и показывают, что цинковые электроды, приготовленные по способу, применявшемуся тремя авторами в Далеме, во всяком случае являются очень ненадежными: каждый электрод должен быть предварительно испытан в водных растворах цинковой соли и лишь в случае хорошего согласия его показаний с формулой Нернста применен для ответственных измерений. Весьма важно, чтобы с одним и тем же электродом измерения производились в определенной последовательности, от более слабых к более концентрированным растворам; в противном случае получаются совершенно неправильные значения. Так как германские авторы не упоминают в своей работе о соблюдении ими всех указанных предосторожностей, мы позволяем себе сомневаться в точности полученных ими данных.

Наши попытки применить цинковые электроды, приготовленные по вышеуказанному способу, для измерения концентрации Zn-ионов в ультрафильтратах золя As₂S₃ также привели к отрицательным результатам. В воде для 0,05 *N* раствора э.д.с. была 811mV, в ультрафильтрате 798mV. Таким образом, если судить по этим потенциометрическим измерениям, концентрация ионов Zn в ультрафильтрате больше, чем в чистой воде, что явно невероятно. Здесь, повидимому, имеет место отравление электрода, которое должно в меньшей мере искажать результаты, полученные Фрейндлихом, Иоахимсон и Эттишем в фильтрах после коагуляции коллоида.

Еще более неутешительные результаты получились с никелевыми электродами. Из литературы известно, что эти электроды являются чрезвычайно капризными, показания их зависят от того газа, в контакте с которым находится раствор электролита, и что в особенности наличие кислорода или воздуха совершенно искажает показания электродов. Поэтому большинство авторов заботилось о полном исключении доступа воздуха. Даже при этом условии с трудом удается достигнуть постоянных и воспроизводимых значений нормального потенциала. Из значений, полученных за последнее время, укажем только некоторые найденные при соблюдении максимальных предосторожностей (все значения даны против нормального водородного электрода): Мурата¹⁷ нашел значение нормального потенциала Ni-электрода (в нормальном растворе никелевой соли в атмосфере водорода) — 0,250 V, Смитс и де-Бройн¹⁸ — 0,198 V, Гаринг¹⁹ — 0,230 V (на мелкоизмельченном никеле одно из лучших значений), Шох²⁰ — 0,198 V (при исключении кислорода воздуха). Совершенно особняком стоит значение, полученное Ньюберри²¹ + 0,170 V, где никелевый электрод является положительным по отношению к нормальному водородному электроду. Это объясняется тем, что Ньюберри работал на воздухе, не обращая внимания на явное пассивирование поверхности никелевого электрода. К сожалению, ту же ошибку допустили в рассматриваемой работе германские авторы.

При повторении их работы мы приготовили никелевые электроды по указываемому ими рецепту Ферстера и измерили их электродвижущую силу в 0,01 *N* растворе NiSO₄. Если не принимались меры против действия кислорода воздуха, потенциал был крайне неустой-

чив и колебался в широких пределах от $+110$ до $+270$ mV (положительнее нормального водородного электрода). Когда выяснилась полная невозможность работы по этому способу, мы воспроизвели установку Шоху²⁰, позволяющую освободить электрод и электродную жидкость путем кипячения от кислорода воздуха. Потенциал сразу же стал несколько более устойчивым и колебался в пределах от -230 до -250 mV (отрицательнее водородного электрода). Опыты, проведенные по Шоху, дали для нормального раствора потенциал около -185 mV.

Таким образом наше значение ближе всего подходит к числу, найденному Шохом²⁰ и Смитсом и де-Бройном¹⁸. Как только мы давали возможность проникнуть в установку небольшому количеству воздуха, потенциал за несколько секунд изменялся от -180 до $+105$ mV.

Эти опыты показали, что потенциалы, получаемые без исключения доступа воздуха, имеют совершенно случайное значение и никак не могут служить для измерения концентрации Ni-ионов, в особенности же тонких изменений ее, наступающих при адсорбции. Поэтому измерениям трех германских авторов с никелевым электродом совершенно нельзя приписать никакого количественного значения. Это же подтверждается и рассмотрением их собственных данных в цитируемой работе. Изменение э.д.с. при адсорбции составляло всего 25 mV, изменение же показаний электрода во времени (за 10 час.) составляло $203,8 - 42,2 = 161,6$ mV.

Так же ненадежны измерения адсорбции Na-ионов посредством натриевого амальгамного электрода. Для проверки этой части работы трех авторов в нашей лаборатории был сконструирован З. Я. Берестневой и В. А. Каргиным амальгамный электрод с небольшими изменениями, воспроизводящий электрод Эттиша²². Он был испытан с амальгамами лития, калия и натрия в водных растворах их солей. Оказалось, что с литием этот электрод не дает постоянных значений, так как капля литиевой амальгамы разлагает воду и дает пузырьки водорода. С калием и натрием в водных растворах получаются более благоприятные результаты. Потенциалы довольно устойчивы и воспроизводимы при выжимании каждой новой капли амальгамы; между 0,1 N и 0,01 N растворами KCl получается разность потенциалов от 51,2 до 61 mV, в зависимости от концентрации амальгамы; между 0,1 N и 0,01 N NaCl — 47,9 до 50,8 mV, между 1,0 N и 0,1 N NaCl — 61,2 mV. Две Na-амальгамы, приготовленные в различное время с одинаковым содержанием Na 0,015%, дали совершенно одинаковые значения э.д.с. в 1,0 N растворе NaCl (против насыщенного каломельного электрода) — 2,0314 V. Точность определения э.д.с. в нашей установке можно оценить в $\pm 0,4$ mV.

Все это, казалось бы, оправдывает применение тремя германскими авторами натриевого амальгамного электрода для определения адсорбции Na-ионов. Однако результаты резко изменяются к худшему, если перейти от чистых водных растворов к фильтрам после коагуляции коллоидного сернистого мышьяка, с которыми они производили свои измерения. Значения э.д.с. делаются чрезвычайно непостоянными, неустойчивы и изменяются скачками настолько быстро, что иногда вообще не удается их определить.

Это объясняется тем, что эти фильтры содержат свободный H_2S и некоторое количество мышьяковистой кислоты, крайне вредно отражающихся на свойствах электрода. Для доказательства этого мы приготовили „модели“ фильтратов, прибавляя к водным растворам

хлористых солей щелочных металлов сероводород и мышьяковистую кислоту в тех количествах, в которых они встречаются в фильтратах.

Насыщение H_2S дает большие колебания между соседними измерениями: так, один и тот же раствор $0,1 N$ по $NaCl$ давал с одной и той же Na -амальгамой э.д.с. 2,0505 и 2,0457 V, т. е. различие на 4,8 mV; раствор $0,01 N$ — 2,0945 и 2,1032 V; — различие на 8,7 mV.

Таким образом одно уже наличие сероводорода снижает точность измерения до такой степени, что электрод становится абсолютно неприменимым для определения адсорбции Na -ионов.

Влияние мышьяковистой кислоты показывает следующий опыт. Na -амальгама с 0,015% Na дала в $0,1 N$ растворе $NaCl$ э.д.с. — 2,0874; 2,0877; 2,0879 V, в среднем 2,0877 V против насыщенного каломельного электрода. Фильтрат нашего As_2S_3 -золя, к которому было добавлено $NaCl$ до той же концентрации $0,1 N$ (20 см^3 золя + 20 см^3 $0,2 N NaCl$), дал 2,0844; 2,0840; 2,0840; 2,0852 V, в среднем 2,0846 V. Таким образом фильтрат дает значение на 3 mV ниже, чем чистый водный раствор, что соответствует не понижению, а повышению концентрации Na -ионов. Однако третий опыт показывает, что этот эффект является кажущимся и вызван отравлением электрода: к 10 см^3 $0,1 N$ раствора $NaCl$ было прибавлено $0,02\text{ см}^3$ раствора As_2O_3 , так что конечная концентрация As_2O_3 равнялась $0,00002\text{ г}$ в 1 см^3 . Эта концентрация соответствует тому, что имеется в фильтрате после коагуляции золя As_2S_3 . Амальгамный электрод дал э.д.с. 2,0837; 2,0833; 2,0841; 2,0845; 2,0849 V, в среднем 2,0841 V, т. е. почти столько же, сколько в фильтрате.

В $0,1 N$ растворе KCl прибавление мышьяковистой кислоты вызывает почти такой же эффект (изменение э.д.с. на 4 mV), но с обратным знаком; фильтрат же дает меньшее повышение э.д.с. (на 1,5 mV). Таким образом и здесь отравление амальгамного электрода вызывает значительно больший эффект, чем возможная адсорбция K -ионов.

В результате нужно заключить, что в фильтратах после коагуляции золей As_2S_3 амальгамный электрод не может дать настолько точных результатов, чтобы этим способом можно было измерить адсорбцию ионов щелочных металлов.

Вопрос о применимости каломельного электрода к измерению адсорбции Cl -ионов золем сернистого мышьяка был исследован в нашей лаборатории П. Я. Рюбом и И. И. Паулем. Предварительно было показано, что этот электрод в отличие от описанных раньше не отравляется сероводородом и мышьяковистой кислотой в малых количествах, встречающихся в фильтратах As_2S_3 . Однако самая точность потенциометрического метода здесь оказывается недостаточной, чтобы можно было установить незначительное изменение концентрации Cl -ионов, наступающее при адсорбции их коллоидными частицами As_2S_3 (из KCl). Действительно, изменение концентрации ионов Cl , вызванное их адсорбцией, составляет около 1 миллимоля. Это количество адсорбируется при общей концентрации введенного KCl в 50—100 миллимолей. Таким образом максимальный эффект, которого можно ожидать, составляет всего 1—2% от общей концентрации KCl . Соответствующее изменение э.д.с. равно 0,25—0,5 mV, т. е. находится на пределе точности измерений (0,003—0,006 pCl или 0,1—0,2 деления на мостике) и к тому же маскируется посторонними явлениями (изменением объема и пр.). Для других электролитов, где

точность метода больше, самый эффект адсорбции значительно меньше, чем в случае солей типа KCl.

Подводя итог работам, проведенным в нашей лаборатории для проверки результатов Фрейндлиха, Иоахимсон и Эттиша, приходится сказать следующее. На золях сернистого мышьяка тремя германскими авторами была исследована адсорбция десяти катионов. Для пяти катионов она была определена потенциометрически. Эта методика была нами проверена для трех катионов и найдена недостаточно точной, во всяком случае в той форме, в какой ее применяли в Далеми. Для никеля и натрия мы считаем полученные значения совершенно неправильными или, вернее, случайными и методику совершенно непригодной. Относительно индиевого электрода мы не можем высказаться, так как с ним никогда не работали. Лишь для водородных ионов мы считаем значения адсорбции, полученные посредством хингидронного электрода, более или менее точными. Но водородный ион играет в отношении золя As_2S_3 особую роль как естественный Gegenion его коллоидных частиц, и здесь об адсорбции ионов приходится говорить в особом смысле.

Принимая во внимание полученные нами при проверке результаты, мы не можем считать выводы трех авторов достаточно обоснованными *. Эти выводы сводятся к тому, что при концентрациях различных электролитов, достаточных для коагуляции золя (KOW), катионы их адсорбируются в неэквивалентных количествах. Ввиду большой важности этого вопроса мы считаем необходимым продолжение работ в этом направлении и отыскание новых, более точных и чувствительных методов. Большое значение работы трех германских авторов заключается, по нашему мнению, в том, что она, хотя и не разрешила, но во всяком случае остро поставила этот вопрос и вновь привлекла к нему общее внимание.

Положение этого вопроса в настоящий момент правильно охарактеризовано Кройтом в его докладе: хотя не все результаты трех авторов могут претендовать на количественное значение, во всяком случае уже теперь можно сказать с большой вероятностью, что при KOW не все катионы адсорбируются отрицательным золем в эквивалентных количествах.

Мы, однако, совершенно не можем согласиться с тем пессимистическим выводом о роли адсорбции ионов, к которому приходит Кройт, исходя из этого положения. Неэквивалентность адсорбированных количеств различных ионов, если она будет окончательно доказана, окажется убийственной для адсорбционной теории снижения ζ -потенциала в той специальной форме, которая ей была придана Фрейндлихом; но она никак не затрагивает адсорбционного взгляда в том более общем виде, который был изложен в настоящем докладе.

Теория Фрейндлиха уже неоднократно подвергалась сомнениям и серьезной критике ²³. В нашей работе с В. А. Дорфманом ²⁴ мы также указывали на то, что лежащее в основе ее предположение об одинаковой форме изотермы адсорбции для ионов различной валентности весьма мало вероятно и во всяком случае не доказано.

* В. М. Бирштейн в своем дискуссионном выступлении на конференции указала, что и в школе Фрейндлиха результаты, опубликованные в работе Фрейндлиха, Иоахимсон и Эттиша, считаются только предварительными, что работа в этом направлении продолжается в Далеми по новым, более тонким и чувствительным методам и привела уже отчасти к иным результатам (разрядка наша—А. Р.).

Однако это предположение не играет никакой роли в том объяснении снижения ζ -потенциала при адсорбции ионов, которое дано нами выше. Для нашего взгляда существенно то, что различные катионы вытесняют приблизительно эквивалентные количества Gegenion'ов коллоида (в рассматриваемом случае сернистого мышьяка водородных ионов). Этот эффект почти не зависит от валентности соответствующих катионов. Валентность сказывается при больших концентрациях прибавленных электролитов во „второй фазе“ коагуляции²⁴.

В этой фазе коагуляции, когда ζ -потенциал уже снизился до очень малых значений, может происходить дальнейшая адсорбция катионов, но механизм ее иной, чем в начале процесса: это уже не обменная электрохимическая адсорбция ионов, резко снижающая ζ -потенциал.

Мы вполне допускаем, что она может быть различна для различных катионов и поэтому может достигать различных значений при *KOW* для отдельных катионов. Мы считаем исследование этого вопроса весьма интересным и своевременным, но не видим прямой связи между ним и темой настоящего доклада.

Резюмируя, мы можем сказать, что чисто электростатические воззрения не могут полностью объяснить снижения ζ -потенциала на высокодисперсных поверхностях с учетом всех сопутствующих ему явлений.

Объяснение этого нужно искать в дальнейшем развитии адсорбционной теории, опираясь на теорию двойного слоя, данную О. Штерном, и не упуская из виду большого значения обменной адсорбции, подчеркнутого в настоящем докладе.

Наметившееся в последние годы разочарование в положениях адсорбционной теории мы считаем недостаточно обоснованным и вызвавшие его экспериментальные данные неточными ввиду применения несовершенной методики.

Даже, если эти данные полностью подтвердились бы, они нисколько не затронули бы основных положений адсорбционной теории в том виде, как они были изложены здесь, а лишь окончательно заставили бы отвергнуть ту ее специальную форму, которую в свое время предложил Фрейндлих и от которой он сам впоследствии отказался.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ettisch und A. Zwanzig, Ztschr. f. phys. Chem. **147**, 151, 1930.
2. A. J. Rabinowitsch und E. Fodiman, Koll.-Ztschr. **59**, 310, 1932.
3. H. Müller, Kolloidchem., Beih. **26**, 274, 1928.
4. H. Freundlich und Zeh, Ztschr. f. phys. Chem. **114**, 65, 1925.
5. A. Rabinowitsch und V. Kargin, Ztschr. f. phys. Chem. A. **143**, 21, 1929.
6. А. Рабинович, Журн. физич. хим. **1**, 469, 1930.
7. См., например доклад Г. Кройта в наст. Трудах. 9-й ф.-х. конференции.
8. H. Freundlich, Ztschr. f. phys. Chem. **73**, 385, 1910. О более поздних работах см.:
9. H. Freundlich, Fortschritte der Kolloid-Chemie, гл. III, 1926.
10. A. Rabinowitsch und E. Fodimann, Ztschr. f. phys. Chem. A. **154**, 255, 1931.
11. Pennycuick, Koll.-Ztschr. **54**, 21, 1931.
12. O. Stern, Ztschr. f. Elektrochem. **30**, 508, 1924.
13. См., например, H. Kruyt, Roodvoets and v. d. Willigen, Colloid Symposium. **4**, 304, 1926.
14. H. Freundlich, Joachimsohn und G. Ettisch, Ztschr. f. phys. Chem., **141**, 129, 1929.
15. H. Kruyt, Chemisch Weekblad **27**, 54, 1930. Цитировано по Сборнику рефератов по химии, вып. II, часть I, стр. 85, 1931.
16. G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik, p. 294 и 311.
17. K. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan, **3**, 57, 1928.
18. Smits und de Bruyn, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **29**, 394, 1918.
19. M. Haring, und E. v. d. Bosche, Journ. Phys. Chem. **33**, 161, 1929.
20. E. Schoch, Am. Chem. Journ. **41**, 208, 1909.
21. E. Newbery, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1429, 1929.
22. G. Ettich und Joachimsohn, Ztschr. Elektrochem. **34**, 404, 1928.
23. W. Ostwald, Koll.-Ztschr. **26**, 28, 69, 1920; см. также H. Kruyt ⁷.
24. A. Rabinowitsch und W. Dorfmann, Ztschr. f. phys. Chem. **131** 313, 1927.