

При определении общего объема дисперсной фазы по этому методу необходимо, как уже указывалось, учесть влияние адсорбции и эффекта Доннана:

1) Адсорбция кристаллоида на коллоидных частичках понижает разность концентраций кристаллоида. При достаточно сильной адсорбции мы можем получить видимую концентрацию даже выше истинной, что исключает возможность измерения „занятого объема“. Но даже если „видимая концентрация“ и меньше „истинной“, то мы не можем считать, что адсорбция отсутствует и что, следовательно, получаемая нами разность правильно отражает влияние занятого объема.

2) Если кристаллоид — электролит, и мы определяем только концентрацию одного из его ионов (как это имеет место в настоящей работе), то „истинные концентрации“ этого иона по обе стороны мембраны в момент равновесия не должны быть равны благодаря существованию равновесия Доннана. Если определять концентрацию аниона, причем коллоид является по своему химическому характеру кислотой (условия, принятые в настоящей работе), то концентрация аниона в растворителе должна быть выше его „истинной концентрации“ в коллоидном растворе. Таким образом равновесие Доннана действует (в этих специфических условиях) в сторону повышения разности концентраций обеих жидкостей. Следовательно, даже в том случае, когда концентрация аниона в растворителе окажется выше его концентрации в растворе коллоида, мы не можем считать, что эта разность целиком вызвана влиянием „занятого объема“.

Экспериментальная часть

Кристаллоидом служит KJO_3 . Коллоид — золь желатины. Мембраны сделаны из фильтровальной бумаги, пропитанной коллодием. Гильза готовится таким образом, что в склеенный (при помощи коллодия) из фильтровальной бумаги цилиндр наливается коллодий и затем при вращении в течение некоторого времени выливается обратно. Гильза наклеивается на короткую стеклянную трубку, имеющую диаметр гильзы, высушивается в течение 15—20 минут и затем погружается в воду.

Предварительными опытами было установлено, что при разности концентрации KJO_3 в 1—2% выравнивание концентраций этого электролита по обе стороны описанной выше мембраны вполне заканчивается за 24 часа, а иногда и гораздо скорее (в зависимости от индивидуальных свойств гильзы). Затем была проведена серия опытов по определению величины $\frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100$ * по следующему образцу: эрленмейеровская колбочка на 50 см^3 наполнялась раствором, содержащим желатину и KJO_3 в известных концентрациях (концентрация желатины 0,96 г на 100 см^3 раствора, концентрация KJO_3 0,006 М). Внутрь бумажно-коллоидной гильзы наливался раствор (около 5 см^3), содержащий только KJO_3 тоже 0,006 М. Гильза вставлялась в колбочку. На стеклянную трубку, к которой была прикреплена гильза, одевался каучук, плотно входивший в горлышко колбы и предохранявший

* Если бы отсутствовали перечисленные выше причины (адсорбция, эффект Доннана), то эта величина представляла бы собой объем, занятый желатиной в 100 см^3 раствора. В дальнейшем будем писать для сокращения вместо $\frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100$ букву v .

таким образом ее содержимое от испарения. Стеклянная трубка в свою очередь закрывалась каучуковой пробкой. Наблюдалось изменение концентрации KJO_3 в гильзе и к моменту равновесия определяли концентрацию KJO_3 в обеих жидкостях. В виде образца привожу опыт № 1.

Опыт № 1

Концентр. $KJO_3 = 0,006$ М. Концентр. желатины 0,96 г в 100 см³ раствора

Время	$\nu = \frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100$	Концентрация KJO_3 в желатиновом растворе C_k^*	Концентрация KJO_3 в водном растворе C_p^*
0		9,047 } 9,040 } 9,040 }	9,097 } 9,097 } 9,100 }
6 час.	2,88		9,312
8 "	3,07		9,329
32 "	2,32	9,107**	9,323
40 "	2,28	9,108	9,320

Опускаю остальные опыты, которые также показали, что величина ν в начале опыта, как и следует ожидать, растет и достигает некоторого максимума, но затем падает. Цифры получились неустойчивыми и в различных опытах различными.

Это объяснялось просто тем, что желатина сама постепенно проникает через мембрану и тем самым понижает величину ν . Проникание желатины было констатировано прямой пробой (таннином), причем было установлено, что за 7—8 часов через мембрану проходит несколько процентов желатины (концентрация желатины в наружной жидкости принимается за 100%).

Опыт № 11

Время	C_k	C_p	ν
0	9,207	—	—
3 час.	9,207	9,524 жел. ***	3,33
18 "	9,209	9,569 ж. следы	3,76
42 "	9,233	9,567 ж. +	3,59

Опыт № 12

Время	C_k	C_p	ν
0	—	—	—
3 час.	9,197	9,494 жел. —	3,14
18 "	9,177	9,538 ж. следы	3,78
42 "	9,176	9,497 ж. + +	3,39

40 см³ раствора желатины (3 г желатины и 250 см³ раствора) диализировались в коллоидном мешочке в течение трех дней. Затем жидкость была перенесена в мерную

* Концентрации C_k и C_p условно выражаются количеством куб. сантиметров гипосульфита, идущего на титрование некоторого определенного объема жидкости (различного в разных опытах).

** Мы видим, что C_k не остается постоянным и не понижается, как это следовало ожидать, но также повышается. Это вызывается тем, что титр весьма разбавленного гипосульфита, которым мы пользовались, уменьшается со временем. Последнее не влияет на наши результаты, так как нас не интересует абсолютное значение C_p и C_k , а лишь отношение этих величин.

*** При титровании делается проба на желатину.

колбу, к ней добавлено $1,3 \text{ см}^3$ раствора KJO_3 ($0,233 \text{ M}$) и смесь доведена водой до объема 50 см^3 . В гильзу наливался водный раствор KJO_3 , концентрация которого тоже равнялась $0,00605 \text{ M}$.

Устранение этого побочного обстоятельства путем приготовления более плотных мембран оказалось неприемлемым, так как это сильно замедляло диффузию KJO_3 и очень удлиняло работу. Я предположил, что в первую очередь через мембрану проходят более мелкие частички. Таким образом, если продиализировать раствор желатины в течение некоторого времени, то белки, проходящие через мембрану, удалятся, и оставшаяся жидкость должна дать постоянную величину ν .

Для того чтобы сократить время, нужное для достижения равновесия, и тем самым уменьшить возможность прохождения желатины через мембрану, я в некоторых опытах брал с самого начала разность C_p и C_k близкой к конечной. Желатина вымачивалась в воде 24 часа. Концентрация желатины 1 г в 100 см^3 раствора, концентрация KJO_3 $0,006 \text{ M}$. Привожу подробную запись для трех опытов и окончательные результаты для остальных.

Опыт № 13

Время	C_k	C_p	ν
3 час.		9,618 ж. следы	3,86
8 .	9,247	9,719 ж. +	4,85
21 .	9,264	9,727 ж. + +	4,76

Опыт № 14

Время	C_k	C_p	ν
3 час.		9,547	3,18
8 .	9,244	9,687 ж. —	4,58
21 .	9,305	9,791 ж. +	4,96
27 .	—	9,791	4,96
35 .	—	—	—

Опыт № 15

Время	C_k	C_p	ν
3 час.	—	—	—
8 .	7,257	9,591 ж. —	3,49
21 .	9,275	9,730(?) ж. +	4,68
27 .	—	9,756	4,94
35 .	9,287	9,750	4,75

№ опытов

C_k	C_p	ν
16	9,149	4,85
17	9,152	5,02
18	9,148	5,20
19	9,149	5,13

Колебания величины ν не превосходят 8%.

Далее, были поставлены опыты, выяснявшие, как влияет концентрация желатины на величину ν . Оказалось, что величина ν довольно строго пропорциональна концентрации желатины.

Равновесие Доннана и адсорбция

Поскольку желатина является в условиях нашего опыта ($R_H \approx 6,5$) сильно диссоциированной кислотой, она должна вызывать неравное распределение ионов JO_3' по обе стороны мембраны. Концентрация JO_3' снаружи должна быть ниже, чем внутри гильзы. Таким образом весь наблюдавшийся нами эффект может вызываться исключительно равновесием Доннана. Если концентрация анионов желатины, выраженная в нормальных титрах, равна $C_{ж}$, а C_k и C_p тоже выражены в нормальных титрах, то

$$\frac{C_{ж}}{2C_p} = \frac{C_p - C_k^*}{C_p}$$

(если предположить полное отсутствие адсорбции, влияния „занятого объема“ и полную диссоциацию KJO_3).

Из этой формулы видно, что если весь эффект вызван равновесием Доннана, то при постоянном C_p величина v пропорциональна концентрации желатины, как это и имело место. Далее, если это предположение верно, то при увеличении C_p величина v должна понижаться.

Целый ряд опытов показал, что повышение концентрации KJO_3 действительно вызывает понижение величины v . В качестве примера привожу опыт 28. Концентрация KJO_3 в этом опыте менялась от 0,00595 M до 0,1462 M .

Опыт № 28

Раствор	I	II	III	IV	V
C_p	0,00595 M	0,0112 M	0,0232 M	0,0732 M	0,1462 M
v	4,62	2,79	1,93	1,16	1,09

Эти опыты показывают, что на основе всех приведенных данных нельзя сделать никаких выводов о величине занятого частицами пространства.

Однако нельзя также ничего сказать и о том, имеет ли здесь место эффект Доннана, так как понижение v с ростом C_p можно объяснить, например, тем, что с ростом C_p уменьшается размер частиц (деагрегация), следовательно, растет их поверхность и адсорбция, что понижает величину v .

Для выяснения этих вопросов чрезвычайно удобен следующий путь. Согласно Доннану в наших условиях в момент равновесия отношение концентрации какого-нибудь аниона в наружной жидкости к его концентрации во внутренней жидкости есть величина постоянная для всех анионов. Для всех катионов такое отношение тоже постоянная величина, причем оно обратно первому отношению. (Речь идет об „истинных“ концентрациях, хотя Доннан в своих работах этого не упоминает.) Таким образом нам достаточно определить истинную концентрацию какого-либо иона в наружной и внутренней жидкостях, и мы легко сумеем ввести поправку во все данные и освободить их от влияния доннановского равновесия. Мы легко умеем определять истинную кон-

* В действительности $\frac{C_p - C_k}{C_p} = \frac{C_{ж}}{C_p} \cdot \frac{C_k}{C_p + C_k}$, но так как C_p очень близко к C_k , то обе формулы почти тождественны.

центрацию ионов Н. Таким образом в добавление ко всем данным нужно еще точно определить концентрацию Н-ионов во внешней и наружной жидкостях и так как

$$\frac{C_p}{[C_k]_{\text{ист}}} = \frac{[H]_k}{[H]_p}, \text{ то } [C_k]_{\text{ист}} = \frac{[H]_p}{[H]_k} \cdot C_p,$$

где C_p — концентрация JO_2' в растворителе, $[C_k]_{\text{ист}}$ — истинная концентрация JO_2' в коллоидном растворе, $[H]_k$ — концентрация Н в коллоиде, $[H]_p$ — концентрация Н в растворителе.

Предполагаю пока полную диссоциацию KJO_2 . Для более точных вычислений легко ввести поправку.

Следовательно, истинная концентрация JO_2' в коллоиде равна не наружной концентрации JO_2' , а некоторой ее доле, причем определение поправки принципиально не представляет ничего трудного.

К сожалению, я не имел возможности достаточно точно определить величины R_H , особенно при более высоких концентрациях KJO_2 (нетрудно подсчитать, что определение R_H с точностью до 0,01 единицы R_H дает поправку, в которой возможная ошибка превышает измеряемую нами величину v). Однако полученные данные интересны тем, что они указывали на существование весьма заметной адсорбции.

Растворы из опыта № 28

Раствор N	R_{Hk}	R_{Hp}	$\frac{[H]_p}{[H]_k}$	C_p	C_k	$\frac{[H]_p}{[H]_k} C_p = [C_k]_{\text{ист}}$	$\text{JO}_2' = \frac{\% \text{ адсорбиров. } C_k - [C_k]_{\text{ист}}}{C_k} \cdot 100$
I	5,78	6,00	0,60	10,080	9,615	6,15	35,9
II	5,74	5,91	0,68	9,224	8,966	6,27	30,2

Таким образом весь эффект в этих опытах скорей всего был вызван равновесием Доннана, причем действие этого фактора настолько велико, что он маскирует адсорбцию.

Кроме этого я проверил наличие адсорбции еще следующим путем. R_H раствора желатины было доведено до 5,0. Таким образом был взят R_H близкий к изоэлектрическому пункту, но все же лежавший выше этой точки. Тем самым был понижен эффект Доннана, но не изменен его знак: желатина попрежнему выступает как кислота и должна повышать C_p . В этих условиях я получал $C_p < C_k$, что безусловно доказывает наличие адсорбции.

Для того чтобы устранить влияние адсорбции и равновесия Доннана на величину v , я наметил следующий путь: готовится раствор желатины в концентрированном растворе какого-либо электролита. Равновесие Доннана в этих условиях должно отпасть. Что касается адсорбции, то следует ожидать, что в присутствии больших количеств электролита большая часть адсорбционной способности частиц будет насыщена этим электролитом. Если мы добавим к такому раствору какой-либо другой электролит в ничтожной (по сравнению с первым) концентрации, то этот электролит должен будет адсорбироваться лишь в небольшой степени. Последнее легко проверить, меняя концентрацию второго электролита и наблюдая изменение величины v . Если имеет место адсорбция, то с увеличением концентрации этого электролита величина v должна меняться, так как с ростом концентрации изменяется процент адсорбируемого вещества от общего его количества, присутствующего в жидкости.

Опыт № 29.

Приготовлен раствор, содержащий в литре 1 моль NaCl , 0,006 М KJO_2 и 10 г желатины (желатина не подвергалась вымачиванию). Кроме того, приготовлен раствор,

содержащий 1 моль NaCl и 0,006 М КЖО₂ в литре. Эта жидкость наливалась в гильзу. Проведено обычное определение σ в двух пробах.

I			
Время	C_k	C_p	σ
18 час.	8,985	9,074 ж. ++	0,995

II			
Время	C_k	C_p	σ
18 час.	8,997	9,087 ж. ++	1,002

Опыт № 30

Было приготовлено четыре желатиновых раствора следующих концентраций:

I в 1 л содержит 1 М NaCl, 0,00595 М КЖО ₂ , 10 г желатины	
II . 1 . . . 1 . NaCl, 0,0112 . КЖО ₂ , 10 . . .	
III . 1 . . . 1 . NaCl, 0,0732 . КЖО ₂ , 10 . . .	
IV . 1 . . . 1 . NaCl, 0,1462 . КЖО ₂ , 10 . . .	

Таким образом концентрация КЖО₂ в растворе IV в 24,6 раза больше, чем в растворе I. К каждому раствору приготовлен водный раствор, содержащий только NaCl и КЖО₂ в тех же концентрациях, как и в соответствующем желатиновом. Далее проведены обычные измерения:

Опыт № 30

I			
Время	C_k	C_p	σ
17 час.	9,059	9,167 ж. —	1,18
22 . *	9,345 9,354	9,354 9,446 ж. —	1,11

II			
Время	C_k	C_p	σ
17 час.	8,882	8,954 ж. —	0,81
22 .	9,187 9,192	9,277 9,277 ж. ++	0,95

III			
Время	C_k	C_p	σ
17 час.	9,044	9,147	1,13
22 .	9,327 9,334	9,437 9,437 ж. следы	1,13

IV			
Время	C_k	C_p	σ
17 час.	9,025	9,102 ж. —	
22 .	9,288 9,299	9,410 9,404 ж. следы	1,21

Опыт № 31.

Был приготовлен двухмолярный раствор NaCl, содержащий в литре 0,0732 М КЖО₂ и 10 г желатины (не подвергалась вымачиванию). Проведено определение σ в двух пробах:

I			
Время	C_k	C_p	σ
0 24 час. *	9,424 9,487	9,512 9,595	1,13

II			
Время	C_k	C_p	σ
0 24 час.	9,322	9,374 9,437	1,22

* Новый раствор гипосульфита.