

КОАГУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АЛКОГОЛЕЙ НА РАСТВОРЫ  
БЕЛКОВ И ПРАВИЛО ТРАУБЕ

С. С. Васильев

Вопрос о денатурирующем и коагулирующем действии органических молекул различного строения на растворы белков представляет весьма большой интерес, особенно в связи с тем, что процессы денатурации и коагуляции, несомненно, лежат в основе многих изменений белков живых организмов, вызываемых действием различных органических препаратов и продуктов обмена веществ организмов.

Нельзя, однако, сказать, что в настоящее время по литературным данным можно составить себе сколько-нибудь полную картину механизма коагуляционного процесса, стимулируемого органическими молекулами. Большинство сюда относящихся работ не выходит из рамок феноменологического описания явлений и чисто качественных попыток интерпретации наблюдаемых закономерностей; при этом данные и взгляды различных исследователей часто противоречат друг другу. Пожалуй, наиболее систематическим характером обладают работы, посвященные изучению коагулирующего действия алкоголей на растворы белков. Здесь следует указать, прежде всего, на известные работы Кройта и Ионга<sup>1, 2, 14</sup>, работы Спиро<sup>3</sup>, Юргенсона<sup>4</sup>, Эйзенменгера<sup>5</sup>, Оствальда<sup>6</sup>.

Однако, несмотря на обилие экспериментального материала, собранного этими авторами, вопрос о механизме коагулирующего действия алкоголей на растворы белков этими исследованиями не разрешен однозначно, ибо, например, между взглядами Кройта и Ионга, с одной стороны, и работами Юргенсона, с другой стороны, существует значительное противоречие.

Простота строения молекул алкоголей жирного ряда и явная способность их влиять на устойчивость белков в растворе делают процесс коагуляции в присутствии алкоголей весьма удобным объектом изучения. Выбрав его в качестве процесса основного — «стандартного» — и изучив на нем систематически возможные количественные закономерности коагуляционного процесса, можно получить доступ к выяснению механизма и классификации разнообразных, важных для химии, биологии и медицины процессов денатурации и коагуляции белков, стимулируемых органическими молекулами с более сложной структурой и сопровождаемых рядом специфических особенностей в ходе и конечном эффекте процесса коагуляции. Эти процессы могут быть выявлены и объяснены при помощи сопоставления количественных закономерностей процесса коагуляции в присутствии алкоголей и в присутствии молекул данного специфического строения.

Не отрицая основных экспериментальных данных, полученных ранее работавшими исследователями, мы, однако, намерены подвергнуть их взгляды на природу процесса коагуляции белков в присутствии алкоголей критическому пересмотру, а также дополнить собранный этими авторами материал собственными исследованиями

механизма и кинетики процесса коагуляции в присутствии алкоголей жирного ряда при разных температурах.

Наибольшим распространением в настоящее время пользуется теория коагуляции белков, предложенная Кройтом и Ионгом.

Эти авторы, исследуя вязкость растворов агар-агара в присутствии разных количеств этилового алкоголя, нашли, что «приближаясь к концентрациям, отвечающим значительному образованию гидратов (т. е. при концентрации 45% алкоголя в растворе), когда вода крепко связывается со спиртом и поэтому отнимается им от частиц агар-агара..., свойства золя резко изменяются по двум направлениям, а именно: резко уменьшается вязкость, и оптические свойства приближаются к свойствам суспензидов»<sup>12</sup>.

Окончательное осаждение дегидратированного алкоголем золя наступает при введении в раствор электролитов, причем осаждающее действие электролитов на дегидратированные золи подчиняется правилу Гарди-Шульце, типичному для настоящих гидрофобных коллоидов.

Производя подобные же измерения вязкости с растворами яичного альбумина, Кройт и Ионг приходят к выводу, что выдвигнутая ими гипотеза для объяснения коагуляции золя агара может быть «без натяжки» применена и к случаю коагуляции золя альбумина<sup>2</sup>. Таким образом процесс коагуляции белков под влиянием алкоголя толкуется Кройтом и Ионгом как процесс отнятия алкоголем воды от белковой мицеллы в силу способности алкоголя давать гидраты. С этой точки зрения алкоголь (и подобные ему вещества, как, например, ацетон) может проявлять свое коагулирующее действие лишь при больших его концентрациях в растворе, чем этот процесс должен существенно отличаться, например, от процесса коагуляции при введении в раствор белка танина, наступающий при малых концентрациях танина в растворе и объясняемый Кройтом и Ионгом адсорбцией танина на поверхности белковой частицы<sup>7</sup>. Другими словами, согласно Кройту и Ионгу процесс алкогольной коагуляции может быть сопоставлен с процессом высаливания белков, наступающим при введении в раствор белка легко гидратируемых солей  $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4, \text{MgSO}_4]$ <sup>1, 7, 14</sup>.

Едва ли можно возражать против той постановки проблемы стабильности гидрофильных коллоидов, которая дана в приведенной выше формулировке Кройта и Ионга, указывающей на два главных фактора устойчивости гидрофильных систем: гидратацию и заряд коллоидной мицеллы. Однако в таком виде эта формулировка слишком обща и поэтому не позволяет рационально предвидеть ряд действительно наблюдаемых явлений при коагуляции белков. Так например, можно указать, что, несомненно, механизм одновременного действия органических молекул и солей не во всех случаях так «аддитивен» и прост, как это следует из взглядов Кройта и Ионга. В подтверждение этого достаточно сослаться на работы Юргенсона<sup>4в, г, д</sup>. Этот автор указывает, что совместное коагулирующее действие органических молекул и солей иногда проявляется лишь при определенной их концентрации в растворе, при других их концентрациях увеличение одного из компонентов может приводить к стабилизации коллоида.

Наконец, факт возрастания коагулирующего действия в ряду алкоголей с ростом их молекулярного веса, известный уже со времени работы Спиро<sup>3</sup> и в последнее время вновь выдвинутый работами Эйзенменгера<sup>5</sup> и Оствальда<sup>6</sup>, не может быть согласован с гипотезой Кройта и Ионга о легкой гидратируемости этилового алкоголя как главной причине его коагулирующего действия на растворы белков, ибо в ряду алкоголей коагулирующее действие возрастает непре-

рывно от метилового к этиловому алкоголю и к высшим членам ряда, а растворимость, т. е. способность гидратироваться в этом ряду, непрерывно падает.

Кроме того, как будет показано в настоящем сообщении, алкоголи способны сенсibilизировать коагуляционный процесс при таких концентрациях, когда возможное понижение активной массы воды в смеси золь — алкоголь совершенно ничтожно. Это приводит к выводу, что если даже в некоторых частных случаях и может оправдываться «дегидратационный механизм», предложенный Кройтом и Ионгом, все же подобный механизм коагуляции не может иметь достаточно общего значения, и, следовательно, надо искать иного объяснения коагулирующему действию алкоголей на растворы белков.

Как показано в настоящей работе, такое объяснение может быть найдено, если принять во внимание капиллярно-активные свойства алкоголей. Такой взгляд не является совершенно новым — он уже ранее высказывался, например, Юргенсоном<sup>4а</sup>. Однако, встав на правильный путь анализа, Юргенсон не довел своих выводов до конца, — все его объяснения носят чисто качественный характер и не вскрывают тех количественных закономерностей в явлении коагуляции белков алкоголями, которые, как это будет показано ниже, прямо указывают на роль поверхностной активности алкоголей в их коагулирующем действии на белки (правило Траубе).

Анализ количественных соотношений при коагуляции белков алкоголями (а также другими молекулами) весьма важен и для выяснения уже неоднократно привлекавшего внимание ряда исследователей вопроса — вопроса о связи между диэлектрическими свойствами этих веществ и их способностью производить коагулирующее действие на белки<sup>4б, 6</sup>. К рассмотрению этой проблемы мы вернемся в одном из последующих сообщений.

Наконец, следует указать на необходимость тщательной дифференциации первичных и вторичных эффектов при коагуляции. Как показано ниже, к числу последних относятся, например, необратимые изменения в молекуле альбумина, наступающие в результате адсорбции на мицеллах альбумина молекул алкоголя. Этот вопрос особенно интересен в связи с биологическим действием<sup>1</sup> алкоголей и других органических молекул.

#### Экспериментальная часть

Наша работа была начата с воспроизведения некоторых опытов Эйзенменгера, в которых устанавливалось относительное коагулирующее действие ряда алкоголей на растворы белков.

Свои опыты Эйзенменгер<sup>5</sup> проводил на холоду с неочищенными белками (натуральный яичный белок, белки кровяной сыворотки). Концентрация алкоголей им подбиралась так, что через определенный промежуток времени могла быть констатирована приблизительно равная степень коагуляции раствора.

Показателем коагулирующего действия алкоголя (коагуляционное число) служило отношение

$$\alpha_1 = \frac{\text{концентрация метилового алкоголя при данной степени коагуляции}}{\text{концентрация исследуемого алкоголя при той же степени коагуляции}}. \quad (1)$$

Наши измерения были выполнены с очищенным электродиализом раствором кристаллического альбумина. В случае хорошо смешивающихся с водой алкоголей коагуляция вызывалась смешением раствора белка и раствора алкоголя в воде. Когда же испытывался труднорастворимый алкоголь (бутиловый, амиловый), то вместо ра-

створа бралась эмульсия алкоголя в воде; смешение производилось при энергичном встряхивании. При больших содержаниях алкоголя почти мгновенно наступает выпадение осадка; при малом содержании алкоголя смешение эмульсии и белка приводит к растворению капелек алкоголя, после чего раствор постепенно мутнеет, и наступает выпадение осадка. Наблюдение производилось через 5 мин. и через 24 часа. Единицей сравнения служил метиловый алкоголь.

Таблица 1

Влияние концентрации метилового алкоголя на коагуляцию раствора альбумина (опыты на холоду), pH = 4,795

Содержание метилового алкоголя		Состояние раствора через 5 мин.
в см <sup>3</sup>	конечная молярная концентрация в моль/л	
0,5	3,57	Прозрачный раствор
0,6	4,28	» »
0,7	5,0	» »
0,75	5,35	Слегка синеватый раствор
0,80	5,71	Слабая муть
0,90	6,43	Значительная муть
1,0	7,14	Молочная муть и осадок

Смешение 2,5 см<sup>3</sup> 5<sup>0</sup>/<sub>6</sub> белка и 1 см<sup>3</sup> смеси метилового алкоголя и воды дало результаты, приведенные в табл. 1.

Опыты с подобными же рядами других алкоголей дали возможность сравнить коагулирующее действие данного алкоголя и метилового алкоголя. Результаты такого сравнения приведены в табл. 2. В этой и последующих таблицах используются следующие обозначения для концентраций алкоголей в растворе <sup>1)</sup>:

$p_i$  — весовой процент алкоголя в растворе,  $x_i$  — молярная концентрация алкоголя в растворе,  $N_i$  — молярная доля алкоголя в растворе, показывающая относительное число молекул алкоголя к общему числу молекул в растворе («термодинамическая концентрация»).

В этих обозначениях индекс  $i$  показывает число атомов углерода, содержащихся в молекуле алкоголя, помимо атома углерода, входящего в основной алкогольный радикал C — OH (для метилового алкоголя  $i = 0$ , для этилового  $i = 1$  и т. д.), т. е. в случае нормальных алкоголей число  $\text{CH}_2$ -групп в молекуле. Если указанные концентрации соответствуют равному коагуляционному эффекту, то они отмечаются штрихом:  $p'_i, x'_i, N'_i$ .

Таблица 2

Коагулирующее действие алкоголей на раствор яичного альбумина (опыты на холоду), pH = 4,795

Алкоголи	$t^\circ$ кипения	Содержание алкоголя в растворе, соответствующее явной, приблизительно равной коагуляции			Коагуляционные числа	
		$p'_i$	$x'_i$	$N'_i$	по Эйзенменгеру	$\alpha_i$
Метиловый . . . . .	66	21,0	6,56	0,130	1,0	1,0
Этиловый . . . . .	78	13,8	3,00	0,059	2,0	2,2
N-пропиловый . . . . .	97	11,8	1,94	0,038	3,2	3,3
N-бутиловый . . . . .	117	5,3	0,72	0,013	8,2	9,2
Изо-амиловый (наблюдение через 5 мин.) .	131	3,2	0,37	0,006	39,5	18,0
Изо-амиловый (наблюдение через 24 часа) .	131	2,1	0,24	0,004	—	27,0

<sup>1)</sup> Как показывают криоскопические измерения, при расчете концентраций алкоголя в растворе адсорбция алкоголя на белковых мицеллах может практически не приниматься во внимание, так как абсолютная величина этой адсорбции невелика.

Величины молярных долей дают представление о возможном изменении активной массы воды при введении в раствор алкоголя. Хотя для точного анализа следует пользоваться не молярными долями, а активностями, однако при рассмотрении поверхностно-активных свойств алкоголей принято выражать концентрации просто через молярные концентрации. Поэтому в настоящей работе весь расчет ведется также при помощи молярных концентраций, и коагуляционные числа полагаются равными

$$\alpha_i = \frac{x_i'}{x_i'} \quad (2)$$

Табл. 2 показывает, что значения  $\alpha_i$ , полученные для очищенного раствора альбумина для разных алкоголей, повторяют ту же закономерность, которую наблюдал Эйзенменгер для натурального белка. Другой важный вывод из этой таблицы может быть почерпнут из рассмотрения абсолютного значения тех концентраций алкоголей (особенно этилового), при которых наблюдается заметный коагуляционный эффект. Очевидно, что если бы все дело сводилось к дегидратации, то она всегда должна была бы соответствовать примерно одинаковой концентрации данного алкоголя в растворе. Но в то время как Кройт и Нюнг отмечают заметное образование гидрата этилового алкоголя при 45 вес. % в растворе, в наших опытах коагуляция амиллового алкоголя этот процент был всего 3—2%.

Те же закономерности в коагулирующем действии алкоголей могут быть обнаружены и при еще более меньших концентрациях алкоголей в растворе, если процесс коагуляции вести при повышенной температуре. Введение в раствор алкоголя в этом случае приводит к заметному ускорению коагуляционного процесса. Степень коагуляции легко может быть оценена объективно, если в некоторый момент прекратить прогревание раствора и определить аналитически количество выпавшего осадка или степень помутнения раствора при помощи, например, фотоэлемента.

В табл. 3 приведены результаты подобных опытов: 2,5 см<sup>3</sup> 5% раствора альбумина смешивались с 1 см<sup>3</sup> ра-

створа алкоголя. Прогревание продолжалось 5 мин. при 59°. В этих условиях, начиная с некоторого значения содержания алкоголя в растворе, коагуляция в присутствии алкоголя идет значительно быстрее, чем без алкоголя; изменением концентрации алкоголя можно найти ту концентрацию, при которой степень коагуляции (помутнение раствора, определяемое фотоэлементом) оказывается одинаковой для разных алкоголей. Рассмотрение значений молярных долей  $N_i'$ , приведенных в табл. 3, с полной определенностью приводит к выводу, что в коагулирующем действии алкоголей на белки главная роль должна принадлежать не процессу взаимодействия алкоголя и воды, а процессу взаимодействия молекул алкоголя и мицелл белка.

Таблица 3

Коагулирующее действие алкоголей на растворы яичного альбумина (опыты при 59°, pH = 4,759)

Алкоголи	Содержание алкоголя, соответствующее явной, приблизительно равной коагуляции			$\alpha_i$
	$p_i'$	$x_i'$	$N_i'$	
Метиловый . . . . .	2,9	0,90	0,0169	1,0
Этиловый . . . . .	2,3	0,50	0,0091	1,8
N-пропиловый . . . . .	1,44	0,24	0,0044	3,8
N-бутиловый . . . . .	0,53	0,07	0,0013	13,0
Изо-амиловый . . . . .	0,33	0,04	0,0007	22,5

В этом убеждает и детальное сопоставление характера воздействия на белковый раствор, с одной стороны, этилового алкоголя, с другой — типичных дегидратирующих веществ, например сернокислого аммония. Правда, в некоторых случаях между этими процессами, как будто, не слишком резко выступает различие: например, в случае коагуляции агарового золь под влиянием этилового алкоголя процесс оказывается частично обратимым и при удалении алкоголя из раствора золь частично восстанавливает свои первоначальные свойства<sup>7</sup>. Однако ничего подобного не наблюдается при воздействии алкоголей на растворы яичного альбумина: этот процесс необратим в том смысле, что добавление воды к раствору не приводит к обратному растворению выпавшего осадка, в то время как высоленный сернокислым аммонием яичный альбумин весьма легко растворяется при разбавлении раствора водой. Это видно, например, из данных табл. 4

Таблица 4

Необратимость процесса коагуляции в присутствии алкоголя и обратимость процесса высаливания  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Осаждение вызвано	Взято белка (3,2%) в $\text{см}^3$	Взято осадителя в $\text{см}^3$	Общий объем доведен до $\text{см}^3$	Состояние раствора после добавления воды	Найдено в фильтрате азота $г \cdot 10^3$
—	5,0	0,0	100,0	Прозрачный раствор	27,0
Этиловым алкоголем	5,0	5,0	100,0	Значительный осадок	0,68
Этиловым алкоголем	1,0	0,5	40,0	Значительный осадок	Не определялось
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ насыщени. (4 моль/л)	1,0	0,5	2,5	Полное растворение осадка	Не определялось

Конечно, Кройту и Ионгу это различие не могло не быть известно, но они не придали ему должного значения. Сравнивая высаливающее действие легко гидратирующихся солей с коагулирующим действием алкоголей, они упустили из виду то, что если главная причина коагуляции под влиянием алкоголя это отнятие от белка воды с образованием гидрата алкоголя, то подобный процесс должен быть обратим во всех тех случаях, в которых дегидратирующее действие обратимо [например при  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ]. Таким образом наличие необратимости в процессе

Таблица 5

Стимулирующее влияние алкоголей и задерживающее влияние сернокислого аммония на коагуляционный процесс при 50°

Примесь	x	$\delta$ через t минут		
		t = 0	10	30
Этиловый алкоголь . . . . .	0,70	1	0,83	0,63
Амиловый алкоголь . . . . .	0,04	1	0,83	0,64
Сернокислый аммоний . . . . .	0,66	1	1,1	1,4

алкогольной коагуляции непосредственно указывает на недостаточность «дегидратационной теории» коагуляции под влиянием алкоголей.

Различие в воздействии на ра-

створ яичного альбумина алкоголей и типичного дегидрататора — сернокислого аммония — может быть продемонстрировано также данными табл. 5. В этой таблице влияние добавления к раствору алкоголей или сернокислого аммония на процесс коагуляции представлено в виде отношения

$$\delta = \frac{\text{показание фотоэлемента, регистрирующего мутность раствора, в случае присутствия в растворе примеси алкоголя или сернокислого аммония}}{\text{показание того же фотоэлемента в растворе, не содержащем примесей}} \quad (3)$$

Как видно, при малых концентрациях и при повышенной температуре действие алкоголей и сернокислого аммония прямо противоположно: в случае алкоголей  $\delta < 1$  коагуляция ускоряется, в случае сернокислого аммония  $\delta > 1$  коагуляция замедляется.

Конечно, этим не исключается возможность и того, что молекулы алкоголя, приходящие в соприкосновение с белковой мицеллой, производят в ней некоторые изменения, имеющие своим вторичным следствием потерю белковой частицей ее гидрофильных свойств. Другими словами, в процессе коагуляции белковых растворов под влиянием алкоголей вполне можно ожидать наличия стадии перехода гидрофильного золя в гидрофобный суспензоид. Подобное явление было установлено Кройтом и Ионгом, как указывалось выше, при воздействии алкоголя на агаровый золь. Для золя альбумина мы также могли констатировать стадию «гидрофобного суспензоида»: при добавлении к раствору золя не слишком больших количеств алкоголей образуется мутный раствор, осаждающийся окончательно лишь при добавлении солей; при этом осаждающее действие этих солей подчиняется правилу Гарди-Шульце, характерному для гидрофобных коллоидов. Это видно из рассмотрения табл. 6, которая показывает, что осаждающее действие солей на денатурированный алкоголем золь альбумина возрастает с ростом значности противоположно заряженных мицелле ионов (в данном случае катионов).

Таблица 6

Влияние электролитов на окончательное осаждение альбумина, денатурированного добавлением алкоголя (белок при электродиализе двигался к аноду)

Денатурирующий алкоголь	Удельная электропроводность белка до добавления электролита в $\Omega^{-1} \cdot 10^5$	Электролит	Концентрация электролита при осаждении (при равном конечном объеме) N	Относительное коагулирующее действие одного эквивалента
Этиловый . . . . .	50	KCl	1,00	1
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,00	1
		BaCl <sub>2</sub>	0,25	4
Этиловый . . . . .	2	KCl	0,20	1
		BaCl <sub>2</sub>	0,14	1,43
		La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,07	3,0
Бутиловый . . . . .	2	KCl	0,48	1
		BaCl <sub>2</sub>	0,24	2

Проверка приложимости правила Траубе к интерпретации опытов по коагулирующему действию гомологического ряда алкоголей на растворы белков

Согласно правилу Траубе, равному понижению поверхностного натяжения раствора соответствует ряд концентраций  $\bar{x}_i$  в растворе, представляющих собой убывающую геометрическую прогрессию

$$\bar{x}_0 : \bar{x}_1 : \bar{x}_2 : \dots = 1 : \frac{1}{\eta} : \frac{1}{\eta^2} \quad (4)$$

$$\bar{x}_i = \bar{x}_0 \eta^{-i} \quad (5)$$

$$\frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_{i+1}} = \eta \quad (6)$$

где  $\eta$  — показатель прогрессии.

Физическая природа этой закономерности была объяснена Лэнгмюром<sup>16</sup> и может быть выражена следующим образом.

Подобно тому как для случая разбавленных растворов равному понижению упругости пара раствора при растворении различных веществ соответствует равная концентрация этих веществ в растворе, так и равному понижению поверхностного натяжения должна соответствовать равная поверхностная концентрация поверхностно-активного вещества.

Поверхностная концентрация поверхностно-активных веществ определяется уравнением Лэнгмюра<sup>17</sup>

$$\sigma_i = \frac{z \cdot \omega e^{\frac{\varphi_i}{RT}} x_i}{1 + \omega e^{\frac{\varphi_i}{RT}} x_i} \quad (7)$$

где  $z$  — число адсорбционных мест на поверхности,  $\omega$  — объем (в литрах), занимаемый 1 молекул адсорбированных молекул в поверхностном слое,  $\varphi$  — адсорбционный потенциал,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $e$  — основание натуральных логарифмов,  $x_i$  — концентрация поверхностно активного вещества в растворе (в молях на литр). Из уравнения (7) следует, что

$$x_i = \frac{\sigma_i}{(z - a_i) \omega} e^{-\frac{\varphi_i}{RT}} \quad (8)$$

Если допустить, что адсорбированные молекулы, независимо от их положения в гомологическом ряду, экранируют один и тот же объем, в котором действуют поверхностные силы, и если адсорбционный потенциал  $\varphi$  не зависит от числа адсорбированных молекул, то при разной адсорбции разных членов гомологического ряда, т. е. при соблюдении условия

$$a_0 = a_1 = a_2 = \dots = \bar{a}, \quad (9)$$

получим

$$\frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_{i+1}} = e^{\frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{RT}} = \eta, \quad (10)$$

и если  $\eta$  постоянно, то

$$\varphi_{i+1} - \varphi_i = RT \ln \eta = \text{const.} \quad (11)$$

Таким образом физический смысл закономерности, выражаемой правилом Траубе, заключается в том, что каждой новой группе  $\text{CH}_2$ , вводимой в молекулу поверхностно-активного вещества, соответствует равное увеличение адсорбционного потенциала этой молекулы. Это позволяет представить адсорбционный потенциал в виде

$$\varphi = \varphi_0 + i\bar{\varphi}, \quad (12)$$

где  $\varphi_0$  — адсорбционный потенциал специфической группы, общей для всех членов гомологического ряда,  $\bar{\varphi}$  — адсорбционный потенциал  $\text{CH}_2$ -группы. Согласно (10) и (12)

$$\eta = e^{\frac{\bar{\varphi}}{RT}} \quad (13)$$

Приведенные соотношения выражают основную закономерность, существующую при адсорбции разных членов одного и того же го-



гомологического ряда молекул. Покажем теперь, что они могут быть с успехом использованы для объяснения коагулирующего действия алкоголей на растворы белков.

Как отмечалось выше, весьма естественным является допущение, что в основе этого процесса лежит адсорбция алкоголя на поверхности белка.

Однако а priori можно ожидать, что различие в относительной коагулирующей силе разных алкоголей будет определяться как различной способностью этих алкоголей адсорбироваться на поверхности мицеллы, так и различием в действии каждой адсорбированной молекулы разных алкоголей.

Выяснение роли этих факторов может быть произведено следующим образом. Пусть, согласно определению, концентрации алкоголей в растворе, соответствующие равному коагуляционному эффекту, будут попрежнему  $x'_i$  и пусть этим концентрациям соответствуют адсорбированные количества алкоголей  $a'_i$ . Тогда из уравнения (8) получим

$$\frac{x'_i}{x'_{i+1}} = \frac{a'_i}{a'_{i+1}} \cdot \frac{z - a'_{i+1}}{z - a'_i} e^{\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{RT}}. \quad (14)$$

Если равному коагуляционному эффекту соответствует и равная адсорбция молекул алкоголя на мицеллах белка, то

$$x'_i = \bar{x}_i, \quad (15)$$

$$a'_i = a'_{i+1}. \quad (16)$$

Если к этому добавить еще условие, что адсорбционный потенциал представляет линейную функцию от числа атомов углерода, присоединенных к основному радикалу, то из (10), (14), (15), (16) найдем

$$\frac{x'_i}{x'_{i+1}} = \eta, \quad (17)$$

и так как коагуляционные числа  $\alpha_i$  обратно пропорциональны концентрациям  $x'_i$ , то

$$\frac{\alpha_{i+1}}{\alpha_i} = \eta. \quad (18)$$

Рассматривая последовательно разные члены гомологического ряда и замечая, что, согласно определению,  $\alpha_0$  (для метилового алкоголя) равно 1, найдем

$$\alpha_1 = \eta \alpha_0 = \eta, \quad (19)$$

$$\alpha_2 = \eta \alpha_1 = \eta^2, \quad (20)$$

или

$$\alpha_i = \eta^i. \quad (21)$$

Таким образом постоянство значений  $\eta$ , вычисляемых из опытов по коагуляции, может служить прямым подтверждением справедливости сделанных допущений относительно приложимости к адсорбции молекул алкоголя на белке уравнения Лэнгмюра (уравнения 7), линейного характера зависимости адсорбционного потенциала от числа  $\text{CH}_2$  в молекулах алкоголей и предположения, что равному коагуляционному эффекту, вызываемому разными алкоголями, соответствует и равная адсорбция этих алкоголей на белковых мицеллах.

В дальнейшем ограничим наше рассмотрение тем случаем, когда

степень заполнения поверхности достаточно мала, т. е. когда  $a_i \ll z$ , и когда, следовательно, уравнение (7) принимает вид

$$a_i = z \omega e^{\frac{\bar{\varphi}}{RT}} x_0 \quad (7a)$$

а уравнение (14)

$$\frac{x'_i}{x'_{i+1}} = \frac{a'_i}{a'_{i+1}} e^{\frac{\bar{\varphi}_i - \bar{\varphi}_{i+1}}{RT}} \quad (14a)$$

В этом случае процент адсорбции алкоголя на белке может быть представлен в виде

$$\pi_i = z \frac{a_i}{x_i} = \pi_0 e^{\frac{\bar{\varphi}_i}{RT}} \quad (22)$$

где,  $x'$  и  $\pi_0$  — коэффициенты пропорциональности. Из уравнений (22), (12), (13) получим

$$\frac{\pi_{i+1}}{\pi_i} = e^{\frac{\bar{\varphi}}{RT}} = \eta \quad (23)$$

и, рассуждая подобно тому, как это было сделано при выводе соотношения (21), получим

$$\pi_i = \pi_0 \eta^i \quad (24)$$

Таким образом для случая не слишком сильной адсорбции значения коэффициента  $\eta$ , найденные из опытов по коагуляции и из опытов по относительной адсорбции различных алкоголей на белковой мицелле, т. е. при помощи уравнений (18) и (23), должны быть равны, если различие в коагулирующем действии алкоголей определяется лишь разницей в их адсорбции. Посмотрим теперь, может ли при каких-либо других условиях сохраняться постоянным отношение  $\eta$ , определяемое уравнением (18) для разных соседних членов гомологического ряда.

Положим теперь, что равному коагуляционному эффекту соответствует неравная адсорбция разных алкоголей, т. е. пусть

$$a'_i \neq a'_{i+1} \quad (25)$$

Из рассмотрения равенства (14a) следует, что постоянство величины  $\eta$  в этом случае возможно только тогда, когда

$$\frac{a'_i}{a'_{i+1}} = f = \text{const.} \quad (26)$$

Но так как это равенство должно сохраняться постоянным для произвольного значения  $i$ , то оно возможно лишь при условии, когда

$$a'_i = a'_0 \cdot f^i \quad (27)$$

т. е. когда концентрации адсорбированных молекул в поверхностном слое разных алкоголей при равных коагуляционных эффектах составляют между собой также геометрическую прогрессию. Легко сообразить, что этот случай может быть сведен к предыдущему, ибо из соотношений (18), (14), (13), (26) получим

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = f e^{\frac{\bar{\varphi}_i - \bar{\varphi}_{i+1}}{RT}} = e^{\frac{\bar{\varphi}^*}{RT}} \quad (28)$$

где

$$\bar{\varphi}^* = \bar{\varphi} + RT \ln f \quad (29)$$

т. е. сделанное допущение эквивалентно предположению, что потенциал  $\text{СН}_2$ -группы изменится на постоянную величину. Если ограничиваться только опытами по коагуляции, то рассмотренные два варианта не будут различимы друг от друга. Но если параллельно определению коагуляционных чисел определять энергию адсорбции коагулирующих молекул, например, калориметрическими измерениями или самую адсорбцию [по уравнению (23)], то выбор может быть произведен однозначно.

Таким образом мы приходим к тому весьма важному выводу, что всякие отклонения от постоянства величины  $\eta$  как в опытах по коагуляции, так и в опытах по адсорбции будут весьма показательны для специфичности процесса адсорбции или специфичности того эффекта, который производит адсорбированная молекула.

В табл. 7 сведен ряд значений коагуляционных чисел разных алкоголей для растворов яичного альбумина (данные экспериментальной части настоящей работы), для растворов натурального белка и для серума крови человека, овцы и курицы (данные Эйзенменгера<sup>5</sup>). По этим значениям  $\alpha_i$  вычислены и коэффициенты  $\eta$ . Как

Таблица 7

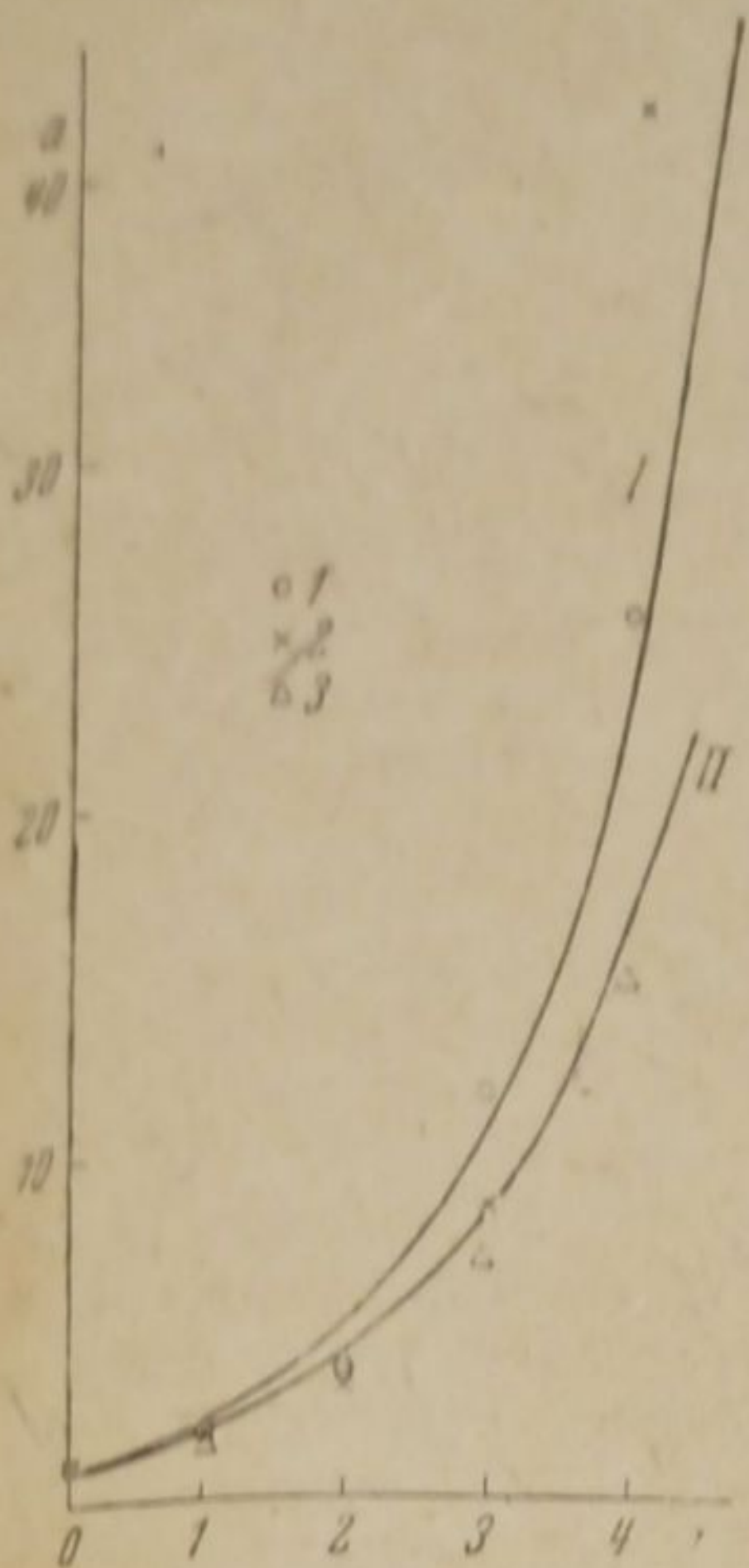
Проверка приложимости правила Траубе к объяснению коагулирующего действия алкоголей на растворы белков (данные Эйзенменгера отмечены звездочкой)

Алкоголи	Раствор яичного альбумина $t = 18^\circ$		Раствор яичного альбумина $t = 59^\circ$		Яичный белок *		Серум крови человека *		Серум крови овцы *		Серум крови курицы *		Среднее для серума крови *	
	$\alpha_i$	$\eta$	$\alpha_i$	$\eta$	$\alpha_i$	$\eta$	$\alpha_i$	$\eta$	$\alpha_i$	$\eta$	$\alpha_i$	$\eta$	$\alpha_i$	$\eta$
Метиловый . . . . .	1,0	—	1,0	—	1,0	—	1,0	—	1,0	—	1,0	—	1	—
Этиловый . . . . .	2,2	2,2	1,8	1,8	2,0	2,0	1,8	1,8	1,6	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6
N-пропиловый . . . . .	3,3	1,5	3,9	2,0	3,3	1,6	3,8	2,0	3,1	1,9	4,6	3,0	3,8	2,4
N-бутиловый . . . . .	9,2	2,8	13,0	3,4	8,2	2,5	5,8	1,5	4,5	1,5	9,4	2,0	6,6	1,7
Изо-амиловый . . . . .	27,0	2,9	22,5	1,7	33,0	4,7	15,7	2,7	16,9	3,8	11,2	1,2	14,6	2,2
		2,3		2,2		2,7		2,0		2,2		1,9		2,0

видно, эти значения сохраняют удовлетворительное постоянство, за исключением разве некоторых случаев, в которых  $\eta$  отклоняется как в сторону больших, так и в сторону меньших значений. Случайный характер этих отклонений хорошо виден из графического сопоставления опытных и вычисленных по уравнению (21) по среднему значению  $\eta$  коагуляционных чисел, которое дано на рис. 1. Этот рисунок показывает, что закономерность, выражаемая уравнением (21), оправдывается достаточно хорошо как для альбумина и яичного белка, так и для серума крови. При этом обращает на себя внимание тот факт, что средние значения  $\eta$  для всех белков оказываются весьма близкими. Это показывает, что адсорбция алкоголей на белках не носит специфического характера.

Коагулирующее действие алкоголей резко зависит от концентрации алкоголей. При достаточно большой концентрации белка с ростом концентрации алкоголя возрастает и его коагулирующее действие (подробно этот вопрос будет рассмотрен особо). Однако в случае сильно разведенного белка (0,2—0,4%) можно наблюдать отчетливый оптимум концентрации алкоголей, при которых коагуляция протекает наиболее интенсивно. Это явление было описано Юргенсоном<sup>46</sup>, причем им отмечалось, что для разных алкоголей оптимум соответствует разным молярным концентрациям алкоголей

в растворе. Можно показать, что и в данном случае правило Траубе оправдывается в общем достаточно хорошо и что, следовательно, в основе этого явления лежит адсорбция алкоголей на поверхности белковой мицеллы.



В табл. 8 приведены относящиеся сюда данные опытов Юргенсона. Величины коагуляционных чисел  $\alpha_i$  рассчитаны по концентрациям, соответствующим оптимальному коагуляции. Как видно, коэффициент  $\eta$  сохраняет удовлетворительное постоянство в ряду изученных Юргенсоном алкоголей, хотя и имеет несколько меньшую величину, чем в опытах табл. 7. Возможно, что это уменьшение коэффициента  $\eta$  должно быть поставлено в связь с изменением адсорбционного потенциала поверхности при сильном ее заполнении адсорбированными молекулами<sup>10</sup>.

Определенные указанным способом величины коэффициента  $\eta$  позволяют вычислить энергию адсорбции  $\text{СН}_2$ -групп на поверхности белковой мицеллы. Полагая  $\eta$  равным, например, 2,2, найдем, что этот потенциал согласно уравнению (11) будет для  $t = 20^\circ$

$$\varphi = 2,3 RT \lg 2,2 = 436 \text{ г кал/моль.}$$

Рис. 1. Зависимость коагулирующего действия алкоголей от числа групп в молекуле алкоголя; I — теоретическая кривая, рассчитанная для  $\eta = 2,3$ ; 1 — опыты с раствором кристаллического альбумина; 2 — опыты с яичным белком (данные Эйзенменгера); II — теоретическая кривая, рассчитанная для  $\eta = 2$ ; 3 — средние значения для опытов с кровяной сывороткой

Эта величина несколько меньше той, которая вычисляется для соединений, содержащих  $\text{СН}_2$ -группу, по опытам понижения поверхностного натяжения на границе вода — воздух (около 630 г кал/моль<sup>13</sup>). Таким образом поверхность белковой мицеллы вносит некоторые особенности в адсорбционный процесс.

Хотя приведенный в настоящей работе материал и не позволяет полностью представить механизм коагуляционного процесса, стимулированного алкоголями, все же можно уже сейчас высказать некоторую предварительную гипотезу по этому вопросу. Мицеллу

Таблица 8

Приложимость правила Траубе для случая коагуляции слабых растворов белков, когда имеется оптимум коагулирующего действия алкоголей (опытные данные Юргенсона)

Алкоголи	Альбумин, рН = 5,0			Казеин, рН = 3,4			Казеин, рН = 6,4		
	Концентрация при оптимуме	$\alpha_i$	$\eta$	Концентрация при оптимуме	$\alpha_i$	$\eta$	Концентрация при оптимуме	$\alpha_i$	$\eta$
Метилловый . . . . .	6,0	1,0	—	8,0	1,0	—	3,9	1	—
Этиловый . . . . .	4,0	1,5	1,5	4,8	1,7	1,7	2,8	1,4	1,4
Пропиловый . . . . .	3,0	2,0	$\frac{1,3}{1,4}$	2,1	3,8	$\frac{2,2}{1,8}$	2,1	1,9	$\frac{1,3}{1,35}$

гидрофильного коллоида иногда представляют себе как сплошь гидратированную. Однако такое представление недостаточно оценивает значение разделения частей молекул, в том числе и молекул белковых, на гидрофильные, гидратирующиеся группы и гидрофобные, негидратирующиеся остатки. Такая дифференциация различных частей молекул предложена, как известно, Лэнгмюром<sup>9</sup> и Харкинсом<sup>11</sup>. На продуктивность рассмотрения с этой точки зрения механизма растворения белков весьма энергично указывал Леб<sup>12</sup>. С этой точки зрения белковую мицеллу следует представлять как подвешенное на большом числе гидратированных групп собственно белковое ядро, само по себе гидратируемое слабо. Можно представить, что адсорбция молекул алкоголя происходит как раз на границе между раствором и негидратированными участками этого ядра белковой мицеллы. В результате такой адсорбции равновесие поверхностного слоя мицеллы нарушается, и она уже делается более лабильной, т. е. легко может подвергаться тем изменениям, которые приводят к необратимым изменениям в ее структуре.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. Н. Д. Зелинскому за внимание и интерес к настоящей работе.

### Выводы

1. Дана критика теории коагулирующего действия белков под влиянием алкоголя, предложенной Кройтом и Ионгом и объясняющей этот процесс дегидратацией белковых частиц алкоголем. Эта теория, оправдывающаяся, быть может, в некоторых частных случаях, не может считаться имеющей общее значение, так как алкоголь способен производить коагуляцию при таких концентрациях в растворе, когда возможное понижение активной массы воды в силу связывания ее алкоголем весьма мало; кроме того, характер коагулирующего действия алкоголей совершенно не похож на дегидратирующее действие настоящих типичных дегидрататоров — солей, способных «высаливать» белки из раствора.

2. Первой стадией коагуляции, стимулируемой алкоголем, является адсорбция алкоголя на поверхности белковой мицеллы. На это указывает приложимость правила Траубе к объяснению возрастания коагулирующей способности алкоголей с ростом их молекулярного веса.

3. Второй стадией, следующей за адсорбцией алкоголя, являются такие изменения в белковых мицеллах, которые в случае растворов альбумина заканчиваются необратимой коагуляцией. Эта необратимая стадия может быть представлена как результат нарушения равновесного состояния белковой мицеллы, обусловленного изменением поверхностной энергии при скоплении молекул алкоголя на негидратированных участках ядра белковой мицеллы.

Москва  
ВИЭМ, Химсектор,  
Отдел органической химии

Поступило в редакцию.  
3 июня 1938 г

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Kruyt u. I. R. de-Long, Z. physik. Chem., **100**, 250, 1922;  
Коагуляция коллоидов, Сб. ст. под ред. А. И. Рабиновича и Н. С. Васильева, ОГИЗ, 1937, стр. 193—204.
- 1а. Кройт, Коллоиды, Госхимтехиздат, 1933, стр. 136.
2. H. R. Kruyt u. I. R. de-Long, Koll. Beich., **40**, 82, 1934.
3. K. Spiro, Hofmeist. Beitr., **4**, 300, 1903.

4. Iergensons. Koll. Z., а) 46, 124, 1928; б) 61, 42, 1932; в) 76, 182, 1936; г) Biochem. Z., 240, 219, 1931; д) 195, 134, 1928.
5. Eisenmenger, Koll. Z., 70, 94, 1935.
6. Wo. Ostwald, Koll. Z., 70, 98, 1935.
7. Н. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, В. II, S. 365—368, 1932.
8. Н. Freundlich, loc. cit., S. 478—479, 363.
9. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39, 1848, 1917; 38, 2221, 1916.
10. Н. И. Кобозев и Ю. Гольдфельд, Журнал физич. химии, 10, 261, 1937; Acta Physicochimica URSS, 7, 495, 1937.
11. Harkins, Brown a. Davies, J. Am. Chem. Soc., 39, 354, 1917.
12. Лёб, Белки и теория коллоидных явлений, Гизлегпром, 1933, стр. 85—92.
13. I. Н. С. Мерскел, Koll. Beich., 45, 413, 1937.
14. Кройт, Коллоиды, стр. 140—141.
15. Hendrix u. Wilson, J. Biol. Chem., 79, 389, 1928.
16. W. Pauli u. Valko, Kolloidchemie der Eiweisskörper, Leipzig, 1933. Перев. ОНТИ, 1936, стр. 157.
17. E. Häckel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig, 1928, S. 159.

РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРИДОВ ЖЕЛЕЗА БОМБАРДИРОВКОЙ  
МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Н. И. Некрасов, А. В. Бондаренко и П. М. Мальцева

Одним из важных последствий неупругого удара электрона о поверхность химически сложного твердого вещества является разложение этого вещества. Именно это последствие неупругого электронного удара (диссоциация) и изучалось в излагаемой работе.

В качестве объекта электронной бомбардировки было взято соединение железа с азотом, так называемый «нитрид железа», который разлагается с выделением азота.

Взаимодействие электронов с твердым веществом изучено еще крайне мало. Естественно поэтому, что исходные положения для суждения о процессах, идущих при электронной бомбардировке твердых веществ, приходится черпать из материала о соударениях электронов с атомами или молекулами в газе, т. е. из данных по определению резонансных и ионизационных потенциалов, а также по изучению реакций, идущих в газовой фазе, под влиянием электронной бомбардировки. Накопленный экспериментальный и теоретический материал указывает, что эффективность электронных ударов определяется, в основном, энергией электрона. Именно, электронные удары становятся неупругими, только начиная с достижения электронами известной минимальной энергии  $W = eV_k$ ; этой энергии соответствует «критический потенциал»  $V_k$ . Однако, если энергия электронов равна и даже превосходит минимально-необходимую, все-таки далеко не каждое соударение электрона с молекулой или атомом будет эффективным, т. е. неупругим; «вероятность» (или эффективность) взаимодействия<sup>1)</sup> обычно не превышает 0,5. Эта вероятность зависит от энергии электрона: она, конечно, равна нулю при потенциалах, ниже критического, при  $V > V_k$  увеличивается по мере роста потенциала, достигает максимума и при дальнейшем возрастании потенциала опять падает. Таким образом следует различать «критический потенциал», начиная с которого вероятность взаимодействия становится отличной от нуля, и, так сказать, «оптимальный потенциал», при котором вероятность изучаемого взаимодействия электронов с «бомбардируемым» веществом достигает максимума.

Минимально-необходимая энергия (критический потенциал) и величина вероятности взаимодействия являются двумя основными факторами, которые количественно определяют ход процессов, идущих под влиянием электронных ударов. Поэтому в настоящем исследовании мы и стремились в первую очередь выявить: а) величины критических потенциалов разложения нитрида железа и б) скорости этого процесса (при достижении достаточных потенциалов) — в форме «выходов на электрон», являющихся как раз мерой вероятности взаимодействия электронов с бомбардируемым веществом.

<sup>1)</sup> Под этим термином разумеют отношение числа эффективных соударений электронов с молекулами (атомами) к общему числу тех же соударений.

Мы полагаем, что в настоящее время более актуальным является именно изучение вероятностей взаимодействия.

Что касается специально разложения твердых веществ электронной бомбардировкой, то литературные данные по этому вопросу таковы. В 1924—1926 гг. появились одна за другой работы Гейджера<sup>1</sup>, Вольфендена<sup>2</sup> и затем Кистяковского<sup>3,4</sup>. Работа каждого из этих авторов в значительной мере носила характер проверки результатов предшественника с помощью уточнения экспериментальной методики. Все они изучали десорбцию газов — водорода и азота — с поверхности меди и никеля (Кистяковский — также железа и платины), вызываемую электронной бомбардировкой. Критические потенциалы десорбции отмечались по появлению или усилению тока положительных ионов в пространстве между катодом или анодом. Внимание авторов было всецело сосредоточено на определении критических потенциалов десорбции; скорости же процесса (выходы на электрон) ими не учитывались; впрочем, применявшаяся методика и не давала простой возможности определения скорости десорбции.

Иной метод был применен в работе Кобозева и Анохина<sup>5</sup>. Они исследовали десорбцию водорода и кислорода с платиновой фольги. Десорбция констатировалась по повышению давления в сосуде. Метод позволял не только определять критические потенциалы, но и учитывать количество газа, десорбированного в единицу времени электронами данной энергии, и, следовательно, давал возможность судить и о скорости процесса. Отрицательной стороной метода являлось трудно устранимое «термическое» выделение газа, происходящее из-за нагрева объекта (анода) излучением накаленного катода. Вероятно, это же обстоятельство значительно ухудшало воспроизводимость скоростей дегазации<sup>5</sup>.

Факт десорбции водорода с металла Mg под влиянием ударов медленных электронов отмечал, далее, Рейман<sup>6</sup> в своем исследовании о «вычистке» (clean-up effect) водорода магнием при употреблении последнего в качестве «геттера». Метод бомбардировки электронами вообще представляется перспективным при изучении связи газа с «геттером»; но у Реймана данные по дегазации электронными ударами носят лишь качественный характер и очень недетальны. Любопытно, что он мог заметить выделение водорода с магния уже при 4 V. Наконец, выделение химически связанного газа при электронных ударах наблюдали Вей, Андерсен, Гизих<sup>7</sup> и др., бомбардировавшие Ag<sub>2</sub>O электронами вплоть до 100 V.

Кроме того, следует отметить весьма оригинальные работы Нойеса<sup>8,9</sup>, который подвергал электронной бомбардировке не металлы, а соли (например KClO<sub>3</sub>), или такие кристаллические вещества, как щавелевая кислота. Эксперименты с этими объектами были несравненно труднее, чем с металлопроводящими телами, прежде всего из-за появления отрицательного заряда на поверхности таких объектов при попытке бомбардировки их электронами. Поэтому, несмотря на весьма чувствительные измерительные приборы и тщательность проведения экспериментов, работы Нойеса не дали сколько-нибудь четких результатов. Можно лишь констатировать самый факт разрушаемости солей и твердых кислот при ударах медленных (около 20 V) электронов.

Значительно большее число работ посвящено таким последствиям неупругих ударов электронов о твердые тела, как отражение электронов с уменьшением их скоростей, вторичная эмиссия и излучение квант. Явления эти в дальнейшем, по всей вероятности, смогут дать немаловажный материал для суждений о химических превращениях при электронной бомбардировке, так как в основе всех их



лежит неупругое соударение электрона с твердым веществом. Однако в отличие от газов, в отношении твердых веществ излучения квант, вторичной эмиссии и др. с химическими веществами, насколько нам известно, до сих пор не получила отражения в литературе даже в порядке постановки вопроса.

В настоящей статье мы укажем ниже на некоторые аналогичные намечаящиеся, по нашему мнению, между различными исследованиями неупругих ударов электронов о твердые вещества (из работ Рудберга, Ричардсона и Рао, Крефта и др.<sup>10-15</sup>).

### Методика эксперимента

Вещество, подвергавшееся бомбардировке — нитрид железа, мы получали из лаборатории катализа ГИА, за что выражаем лаборатории искреннюю благодарность.

Различают нитрид железа « $\alpha$ -фазу», нитрид железа « $\gamma$ -фазу» и, наконец, « $\epsilon$ -фазу». Эти три вида нитридов отличаются по содержанию азота и по своему кристаллическому строению.

$\alpha$ -фаза, наиболее бедная азотом, содержит азота не свыше 1%,  $\gamma$ -фаза содержит до 6% азота, что соответствует химическому составу  $Fe_4N$ , и  $\epsilon$ -фаза — от 8% и выше; химическая формула  $Fe_3N - Fe_2N$ . Мы работали с  $\epsilon$ -фазой, т. е. с наиболее богатым азотом, у которого можно было ожидать большего разнообразия типов связи железа с азотом.

Нитрид представляет собой серовато-черное порошковатое вещество с электрической проводимостью (важное свойство с точки зрения эксперимента).

Эксперименты проводились в обычной вакуумной установке (насосы Лэнгмюра); давление измерялось манометром Мак-Леода.

Источником электронов служила накаливаемая током проводочка — вольфрамовая или платиновая, покрытая оксидами щелочноземельных металлов (Ba, Sr). Результаты экспериментов с вольфрамовой и платиновой эмиссионными нитями существенной разницы не обнаруживали.

Устройство электрической части установки показано на рис. 1. Сила эмиссионного тока была обычно  $1 - 2 \cdot 10^{-4}$  А; при потенциалах ниже 10 В — меньше. На падение потенциала вдоль катода вводилась соответствующая поправка. Поправка на контактные потенциалы не вводилась.

Принимая во внимание порядок этих величин, можно сказать, что ошибка в определении ускоряющих потенциалов была около  $\pm 0,9$  В. Большая часть экспериментов проводилась при двухэлектродном устройстве прибора. Но при экспериментах с очень низкими потенциалами применялась сетка (присоединение сетки обозначено на рис. 1 пунктиром). Эксперименты с низкими потенциалами (меньше 7-8 В) проводились обычно так: между катодом и сеткой накладывалась разность потенциалов  $V_1$ , большая, чем нужно для бомбардировки нитрида, а между сеткой и анодом накладывалась обратная разность потенциалов  $V_2$ , причем величина подбиралась таким образом, чтобы  $V_1 - V_2 = V$ , где  $V$  — требуемый для «потенциал бомбардирующих электронов». Таким путем удавалось добиваться значительно больших токов, чем в случае прямого наложения разности потенциалов между катодом и анодом, не уменьшая расстояния между катодом и анодом. Уменьшение же расстояния между катодом и анодом значительно увеличивало бы тепловую дегазацию, сильно мешавшую эксперименту.

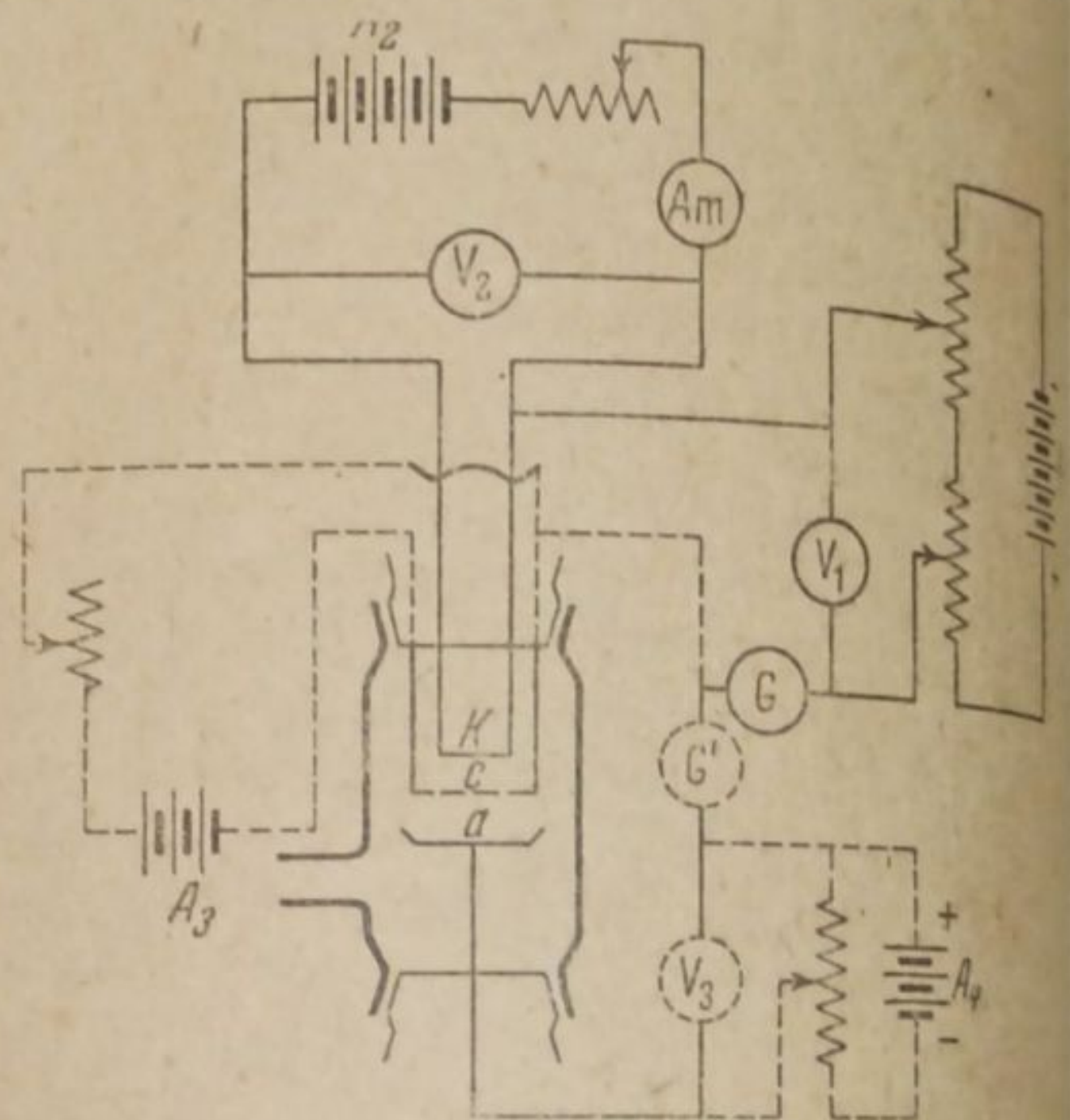


Рис. 1.  $k$  — катод,  $c$  — сетка,  $a$  — анод,  $A_1$  — батарея аккумуляторов для наложения разности потенциалов между катодом и анодом (или сеткой),  $A_2$  — то же для накала катода,  $A_3$  — то же для накала дегазированной сетки,  $A_4$  — то же для наложения обратной (см. текст) разности потенциалов между сеткой и анодом,  $V_1, V_2, V_3$  — вольтметры,  $G$  и  $G'$  — гальванометры,  $Am$  — амперметр (контуры, проведенные пунктиром, существуют только при употреблении сетки).

Сетка готовилась из тонкой (0,1 мм) молибденовой проволочки, которая зигзагообразно натягивалась на очень легкую стеклянную рамку (из тонкого стеклянного капилляра). Расстояние между витками проволочки было 1—1,5 мм. Перед серией экспериментов сетка тщательно дегазировалась совместным действием накала (через сетку пропускали ток) и бомбардировкой электронами<sup>1)</sup>.

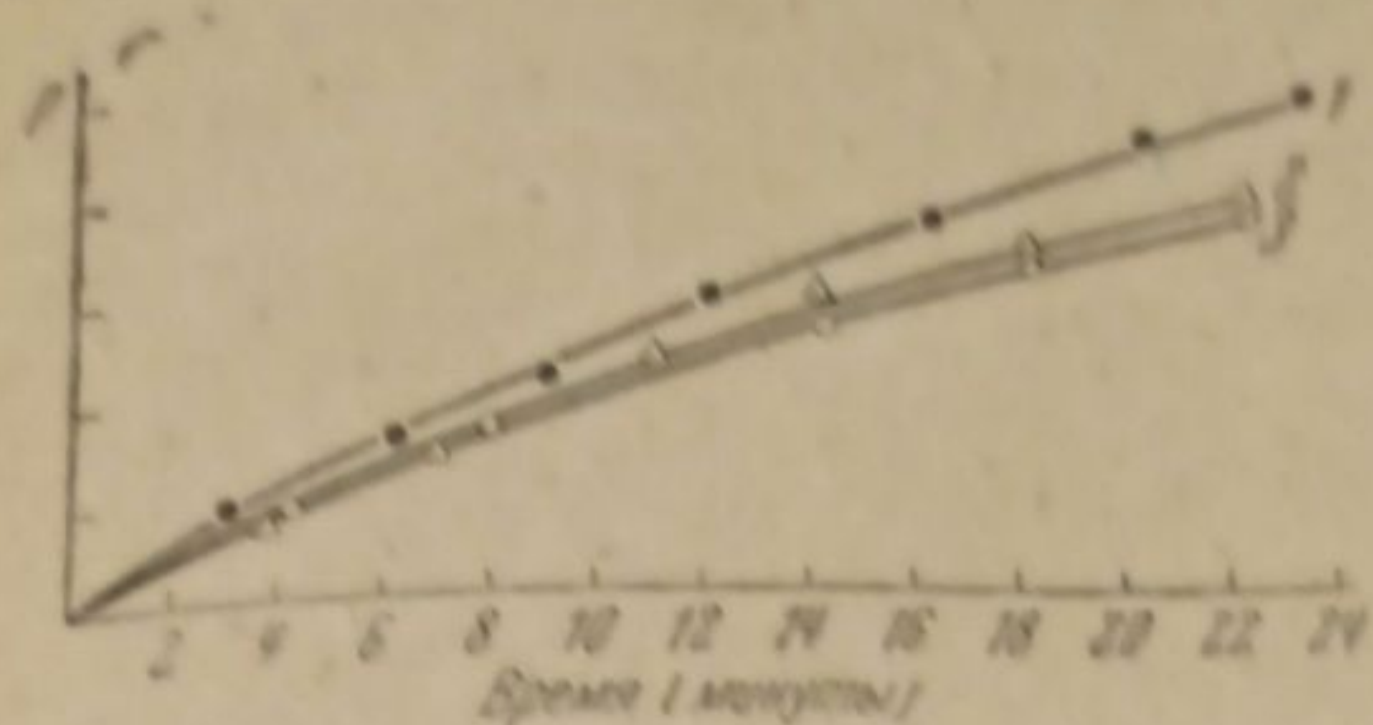


Рис. 2. 1 — выделение газа при бомбардировке электронами при потенциале  $\sim 2V$ , 2 — выделение газа с сетки, 3 — термическое выделение газа с нитрида (без электронной бомбардировки, но при том же накале катода)

Линия 3 выделена из дегазации с нитридов. Величина этой поправки была всегда очень мала (рис. 2). Анодная платиновая пластинка обезгаживалась отдельно прогреванием высокочастотной печью (без нитрида).

Из-за «термической» дегазации (см. выше) приходилось проводить параллельно эксперименты при наличии разности потенциалов между катодом и анодом (следовательно, при бомбардировке) и при выключенном напряжении. По разности «натекания» газа в первом и во втором случаях можно было судить о десорбции, производимой электронными ударами.

Эксперименты проводились обычно один за другим при разных потенциалах в течение нескольких часов. Каждая порция нитридов перед помещением ее в экспериментальный сосуд тщательно растиралась в агатовой ступке и затем насыпалась равным, тонким (приблизительно 1 мм), но сплошным слоем на анод-платиновую пластинку с загнутыми краями, ориентированную горизонтально. Перед каждой серией экспериментов весь сосуд, вместе с насыпанным на аноде нитридом, прогревался электрической печью в течение 2 час. при температуре 200—250° С при непрерывной откатке. Несмотря на это, «термическая дегазация» оставалась всегда весьма заметной. Так как она к тому же менялась с течением времени и иной раз довольно быстро, то обычно приходилось чередовать «потенциальные» и «беспотенциальные» эксперименты, и при обработке результатов величины термической десорбции вычисляли, как средние из двух контрольных «беспотенциальных» экспериментов: одного проводившегося до и другого — после «потенциального» опыта.

Сила эмиссионного тока в большинстве экспериментов держалась постоянной при разных потенциалах путем изменения накала катода. Однако при очень низких потенциалах приходилось допускать снижение силы тока. Результаты, полученные для таких экспериментов, перечислялись на обычную силу тока  $2 \cdot 10^{-4}$  А, причем скорость разложения принималась пропорциональной силе тока (числу электронных ударов в единицу времени).

Специальные опыты, имевшие в виду установить, как зависит скорость дегазации от силы тока (при неизменном потенциале), показали, что зависимость эта действительно линейна.

<sup>1)</sup> Чтобы при этом предохранить от действия электронов нитрид и в то же время увеличить силу тока на сетку, между сеткой и анодом в этих случаях накладывалась разность потенциалов, почти равная той, которая была наложена между катодом и сеткой, но обратная по направлению.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Рис. 2 и 3 дают типичные графики роста давления со временем для разных потенциалов в присутствии и в отсутствие электрического поля. Как видим, в течение одного эксперимента (15—20 мин) «термической», так и при электронной дегазации. Таким образом, скорость десорбции газа с анода (т. е. скорость распада нитрида железа) может быть определена просто как разность ординат «электронной» и «термической» кривой — для определенного промежутка времени от начала бомбардировки.

Полученные таким образом данные о скоростях распада нитрида при различных энергиях электронов сведены на рис. 4 и 5. Нужно заметить, что скорости разложения, получаемые на разных порциях нитрида (хотя бы одного и того же состава), как правило, заметно различались по величине, но увеличение или уменьшение скорости разложения всегда имело место при одних и тех же потенциалах.

Как видим, при увеличении потенциала свыше примерно 25 V десорбция начинает более или менее монотонно расти, но в области небольших потенциалов отчетливо наблюдаются также и такие интервалы потенциала, где десорбция падает с возрастанием потенциала, что создает на кривой максимумы и минимумы.

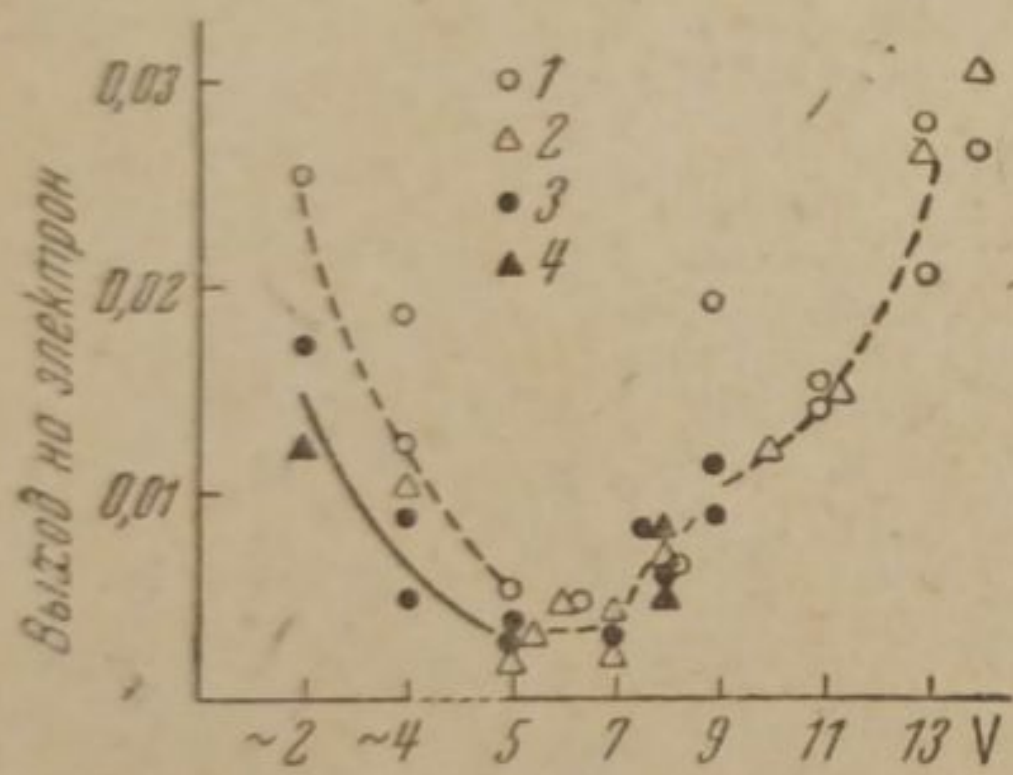


Рис. 4. 1—2 — разные серии экспериментов, 3 — эксперименты с жидким воздухом, 2 и 4 V — без поправок

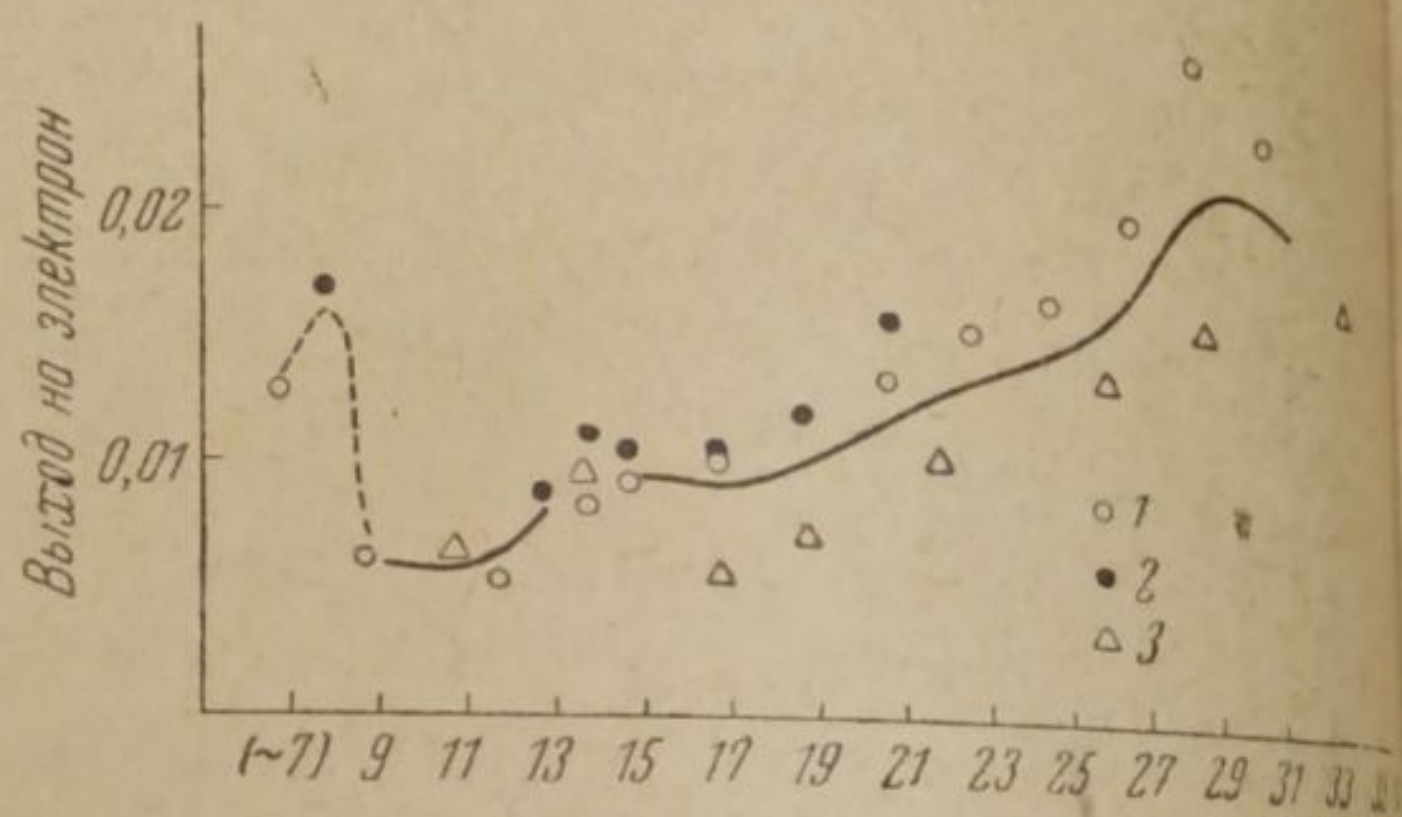


Рис. 5

Ввиду того, что перегибы кривой более отчетливо выражены в области низких потенциалов, а также и ввиду большого теоретического интереса этой области, главное внимание было обращено на низкие потенциалы (до 20 V). Экспериментирование при столь малых потенциалах, особенно ниже 8—10 V, представляет особые трудности, так как, чем меньше разность потенциалов между катодом и анодом, тем труднее добиться достаточной силы эмиссионного тока.

При потенциалах ниже 5—6 V становится особенно заметной зависимость скорости десорбции от наличия жидкого воздуха в ловушках (в известной мере она наблюдается и при других потенциалах). Без жидкого воздуха давление возрастает при потенциалах

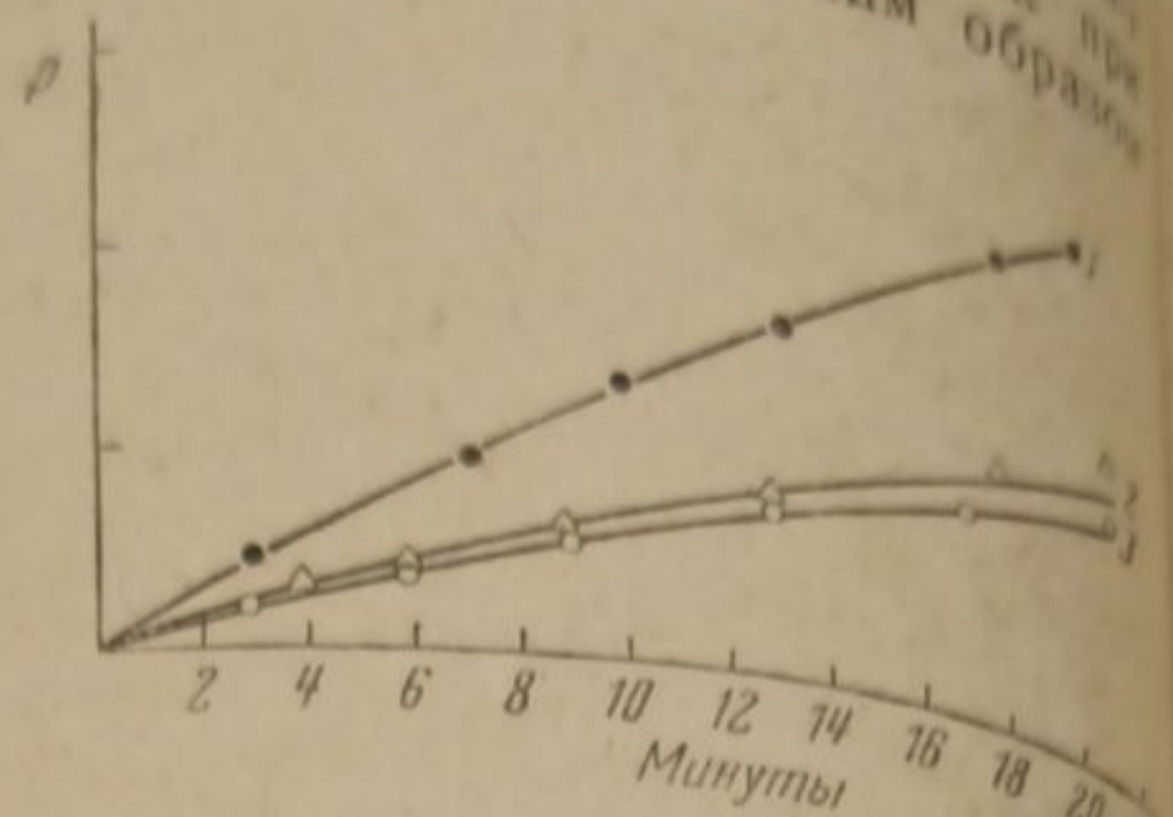


Рис. 3. 1 — выделение газа при электронной бомбардировке при потенциале 30 V, 2 и 3 — термическое выделение газа до и после опыта с электронной бомбардировкой

2—4 V быстрее, чем при наличии жидкого воздуха. Возможная причина заключается в том, что нитрид, по способу его приготовления, наряду с химически-связанным азотом фактически содержит также или  $\text{NH}_3$  или водород, могущий при известных условиях на

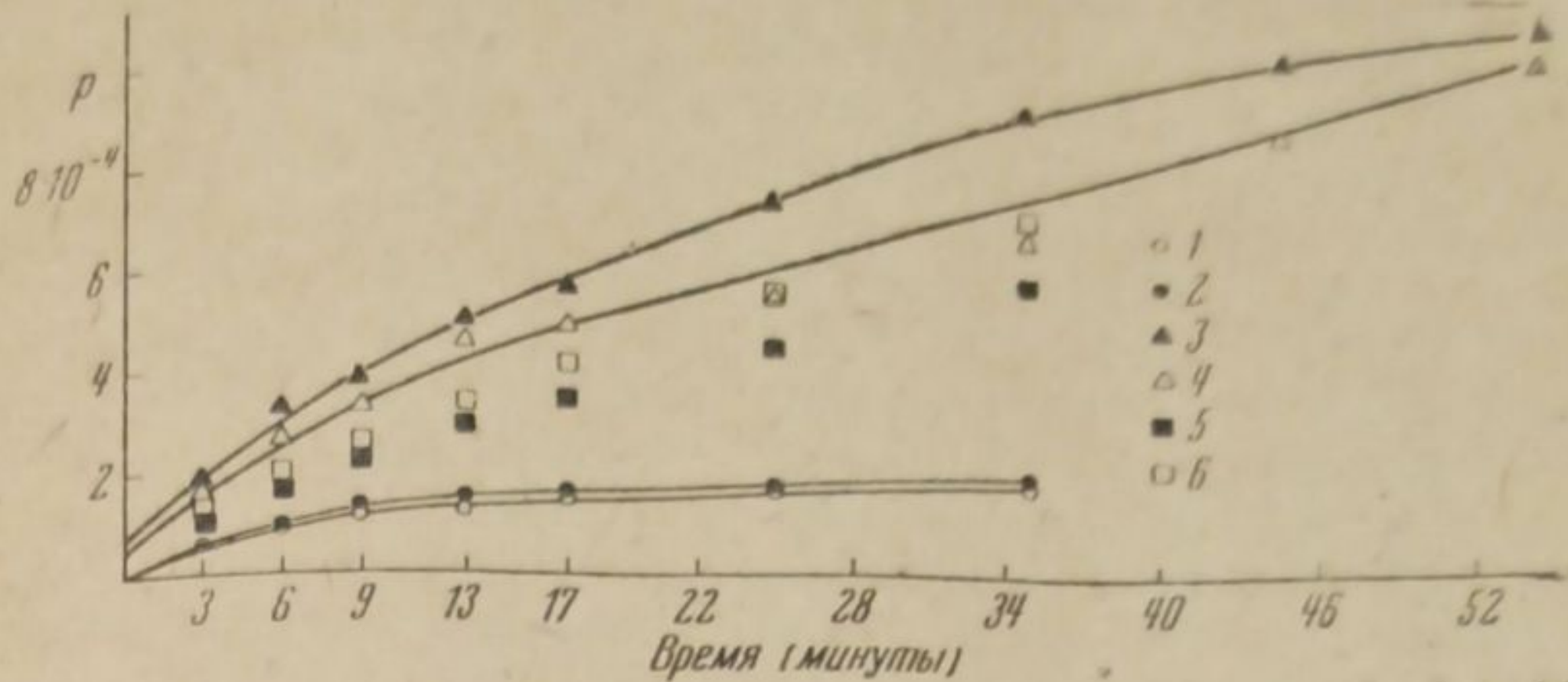


Рис. 6. 1 — выделение газа при электронной бомбардировке в течение длительного времени (при одновременном нагреве вещества излучением с накаливаемого катода), 2 — соответствующее термическое выделение газа, 3 — выделение газа при электронной бомбардировке за вычетом термического выделения (т. е. «чисто-электронное» выделение газа), 4 — выделение газа при электронной бомбардировке после «отдыха» в течение 2 час., 5 — соответствующее термическое выделение газа, 6 — соответствующее выделение газа при электронной бомбардировке за вычетом термического выделения 20 V

поверхности нитрида вновь рекомбинировать с азотом в  $\text{NH}_3$ . Поэтому при дегазации нитрида с него выделяется не только невымораживаемый жидким воздухом газ азот, но и вымораживаемый газ — несомненно  $\text{NH}_3$ . Поэтому, например, при термической дегазации нитрида давление в сосуде также растет быстрее в отсутствие жидкого воздуха, чем когда он налит в ловушки.

Ход выделения газа из нитрида при весьма длительной бомбардировке <sup>1)</sup> показан на рис. 6.

Эти длительные эксперименты дали на первый взгляд странные результаты. Как видно из рис. 6, ско-

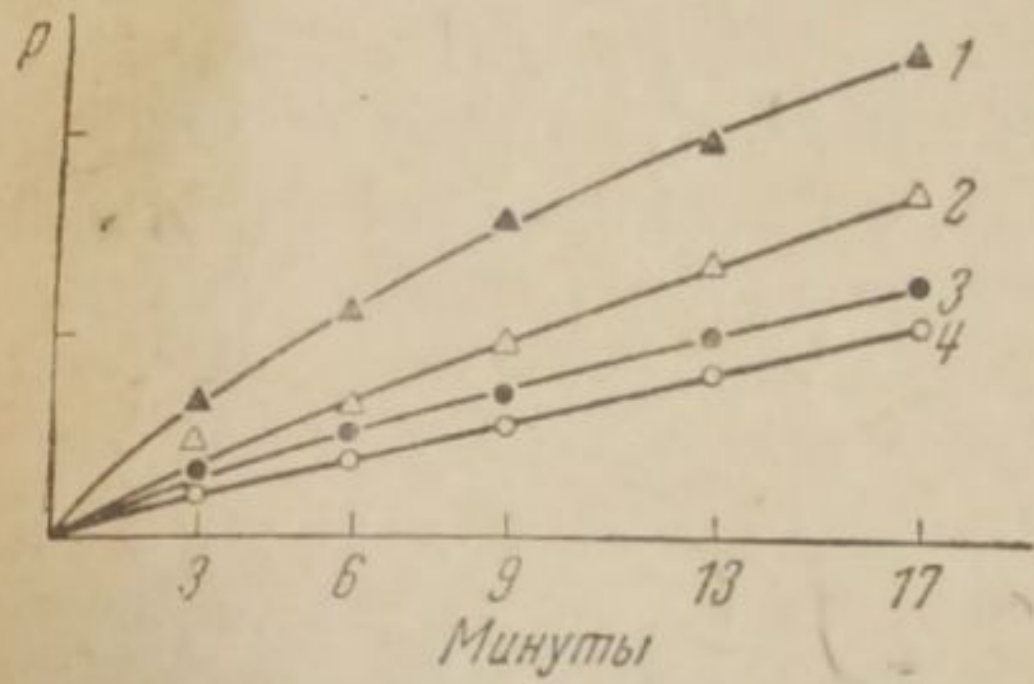


Рис. 7. 1 — выделение газа при электронной бомбардировке (при одновременном нагреве излучением с накаливаемого катода) до опыта с длительной бомбардировкой, 2 — выделение газа при электронной бомбардировке после длительной (2 часа) бомбардировки, 3 — соответствующее выделение газа за вычетом термического (т. е. «чисто-электронное» выделение), 4 — соответствующее выделение газа за вычетом термического выделения 15 V

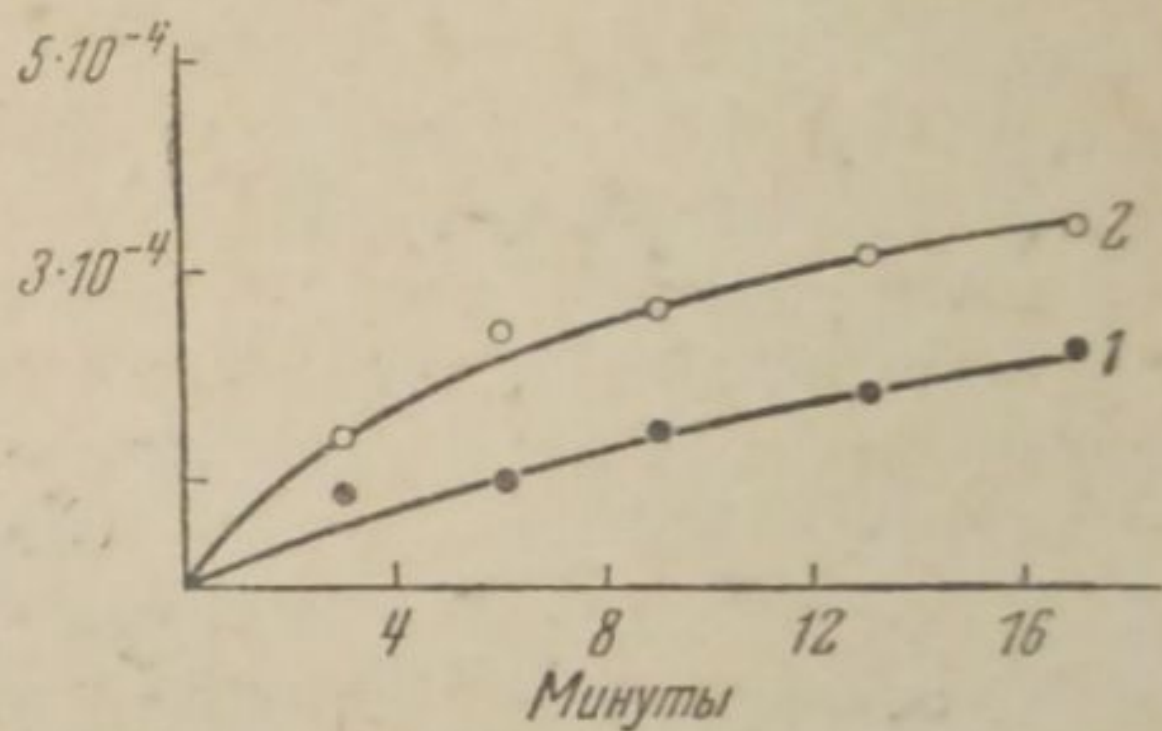


Рис. 8. 1 — термическое выделение газа до начала опыта, 2 — то же через 3 мин. после бомбардировки электронами (при 30 V)

рость выделения газа при электронных ударах мало меняется в течение длительного периода времени. Скорость же термической дегазации довольно быстро падает со временем.

<sup>1)</sup> Т. е. значительно дольше, чем обычные 20 минут.

Это различие между электронной и термической дегазацией видно также из рис. 7, на котором сопоставлены деления газа до и после длительной электронной бомбардировки. «Электронная» десорбция остается почти той же, что и до длительной бомбардировки, суммарная же десорбция снижается заметнее за счет явного уменьшения термического выделения газа.

Вместе с тем интересно отметить, что тотчас после кратковременной электронной бомбардировки, особенно электронами сравнительно больших скоростей, термическое выделение газа, как правило, на короткое время (5—6 мин.) возрастает (рис. 8).

Как уже сказано, большая часть опытов была проведена с  $\epsilon$ -нитридом. Все же некоторое число экспериментов было поставлено с нитридами, менее богатыми азотом:  $\alpha$ - и  $\gamma$ -нитридами. Эти нитриды подвергались бомбардировке электронами от 10 V и выше. При 10 V не удалось констатировать сколько-нибудь заметную электронную дегазацию, при больших же потенциалах получались совершенно подобные тем, что для  $\epsilon$ -нитрида.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### Критические и оптимальные потенциалы разложения

Как уже отмечено выше, при электронной бомбардировке нитрида в некоторых интервалах потенциалов наблюдается уменьшение скорости разложения нитрида с увеличением потенциала (рис. 4, 5).

Это явление, на первый взгляд несколько парадоксальное (электроны с большей энергией производят меньшие разрушения вещества в единицу времени, чем электроны с низшей энергией), представляется любопытным еще потому, что при газовых реакциях, идущих под влиянием электронной бомбардировки, скорость реакции, как правило, всегда растет при увеличении энергии бомбардирующих электронов; при достижении критического потенциала скорость увеличивается скачком, при промежуточных же значениях потенциалов растет монотонно («ступенчатая кривая»). Между тем, при разложении твердых тел электронными ударами падение скорости диссоциации при росте энергии электронов (в известных интервалах потенциалов) является, видимо, распространенным. Кроме нас совершенно такое же явление наблюдали Кобозев и Анохин<sup>5</sup> при десорбции с платины кислорода и водорода ударами медленных электронов, причем в их работе, видимо благодаря сильной десорбции, максимумы и минимумы выражены гораздо более резко. Критическими потенциалами десорбции Кобозев и Анохин считают те, которые соответствуют максимумам десорбций. С такой трактовкой трудно согласиться. В начале статьи мы уже упоминали, что необходимо различать энергетическую возможность процесса и вероятность процесса (иначе, эффективность электронного удара).

Ясно, что критическими потенциалами разложения твердого вещества (в описываемых случаях — критическими потенциалами десорбции газа) являются те потенциалы, при которых десорбция начинает усиливаться, но не те, при которых она начинает падать. Иными словами, критические потенциалы, это — потенциалы, соответствующие минимумам на кривой «потенциал — скорость процесса», но не максимумам.

При разложении нитрида железа критические потенциалы очевидно, имеют следующие величины (см. рис. 4—5): 7 V, около 10—11 V, около 17 V. Самый первый, наиболее низкий, критический потенциал (быть может выделение  $\text{NH}_3$ ) лежит, очевидно,

где-то ниже 2 V и не мог быть непосредственно определен, так как при столь низких потенциалах слишком мала сила электронного тока.

«Максимумы» десорбции при разложении твердых веществ при электронной бомбардировке являются не чем иным, как «оптимальными потенциалами», т. е. потенциалами, соответствующими максимумам вероятности того или иного элементарного акта. Появление этих максимумов при бомбардировке твердых веществ говорит о том, что для твердых веществ эффективность электронного удара растет, достигает максимума и вновь уменьшается на протяжении сравнительно очень малого интервала потенциалов. С этим интересно сопоставить факт, что у газообразных веществ их вероятность ионизации является, наоборот, весьма пологой функцией потенциала бомбардирующих электронов, т. е. оптимальный для ионизации потенциал лежит не на несколько вольт, а на несколько десятков вольт выше критического (ионизационного)<sup>1)</sup>. Лишь для некоторых случаев возбуждения (а не ионизации) электронным ударом газы обнаруживают такой же «узкий» максимум вероятности, как и твердые вещества.

О том, что ионизация или возбуждение атомов или молекул, сидящих в кристаллической решетке твердого вещества, происходит большей частью лишь в очень узком интервале потенциалов, по всей видимости, говорят также интереснейшие наблюдения Рудберга<sup>10</sup> над потерей скорости электронами, ударяющимися о поверхность твердого тела (металлов Cu, Ag и др. и неметаллов CaO, SrO, BaO). Сам Рудберг в этих работах не имел в виду изучать ионизацию или какие-либо физико-химические изменения твердого вещества, и само понятие ионизации, быть может, нельзя без оговорок применить к частицам, сидящим в решетке твердого тела. Но во всяком случае результаты Рудберга ясно указывают, что вероятность передачи свободными электронами части своей энергии твердому телу отнюдь не монотонно зависит от величины передаваемой энергии, а проходит через ряд максимумов и минимумов, особенно резко выраженных, когда потери энергии малы (примерно до 20—30V), причем максимумы эти весьма «узкие».

Похожие факты выявляются и при изучении вторичной электронной эмиссии на W, Ni, где также констатировано, что при малых скоростях бомбардирующих электронов (примерно от 3 до 30V) интенсивность эффекта обнаруживает то максимумы («шириной» в несколько вольт), то минимумы, по мере того как растет скорость первичных электронов<sup>11—15</sup>.

Каким же элементарным актам соответствуют отмеченные в работе критические потенциалы в 7, 10—11 и около 17V? К сожалению, нет возможности с полной уверенностью ответить на этот вопрос для каждого из названных потенциалов.

Неясности проистекают как из-за недостаточности самих экспериментальных данных, например отсутствия полных сведений по  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазе нитрида с меньшим содержанием азота, так и из-за известной неопределенности литературных данных о потенциалах возбуждения и ионизации N и N<sub>2</sub>.

Сильной помехой является изобилие критических потенциалов для N и N<sub>2</sub>, причем рациональный «отбор» их для нашего случая затруднен, так как для газо-

<sup>1)</sup> Именно это обстоятельство и является причиной отсутствия максимумов и минимумов при газовых реакциях, идущих при электронных ударах, так как критические потенциалы газовых реакций почти всегда являются ионизационными потенциалами газов-реагентов (во всяком случае в условиях, в которых ведутся такого рода исследования, т. е. при весьма малых давлениях).

ных частиц, связанных с твердым веществом, становятся особенно шаткими соображения, вытекающие из наблюдений, сделанных в газовой фазе.

Неопределенность увеличивается отсутствием в настоящее время полной ясности в вопросе о величине энергии диссоциации  $N_2$ . Принимавшаяся долгое время величина 210 000 кал оказалась преувеличенной. Более поздние работы постепенно «снижают» эту энергию до 190 000 кал (8,2V), до 170 000 кал (7,35V)<sup>16</sup> и даже до 155 000 кал (6,7V)<sup>17, 18</sup>. При этом последние данные базируются на экспериментах проведенных, повидимому, со всей тщательностью. Мы в дальнейших расчетах принимаем для энергии диссоциации  $N_2$  — 7,0 V.

Наконец, расчет сильно затрудняется полным отсутствием в литературе данных о величине работы выхода электрона с нитрида. В качестве таковой приходится брать работу выхода для металлического железа, для которого она в свою очередь определена не слишком точно.

Электронные удары могут оторвать от нитрида частицы следующих «типов»: возбужденные, или ионизованные, атомы ( $N'$  и  $N^+$ ) и возбужденные, или ионизованные, молекулы ( $N_2'$  или  $N_2^+$ ); наконец, мыслим одновременный отрыв тех и других.

Для вычисления энергетических эффектов соответствующих элементарных актов необходимо знать: энергию связи N-атомов с Fe-атомами в нитриде  $W$ ; потенциалы возбуждения и ионизации N и  $N_2$  и работу выхода электрона с нитрида  $\varphi$ .

Энергия связи  $W$  может быть вычислена из данных об упругости диссоциации нитрида железа<sup>1)</sup>, именно:

$$W = \frac{1}{2} (W_{N_2} - RT \ln p_{N_2}) \approx \frac{1}{2} (7 - 0,9) \approx 3 \text{ V.}$$

Потенциалы возбуждения и ионизации свободных N-атомов и  $N_2$ -молекул таковы<sup>16</sup>: для N-атомов потенциалы возбуждения (вольты): 2,37; 3,56; 10,30; 10,60; 10,90; 12,60; ионизационный потенциал 14,5V.

Для  $N_2$ : в интервале от 7 до 15V найдено до десятка критических потенциалов, трактуемых как потенциалы возбуждения<sup>16</sup>. Сопоставление со спектроскопическими данными дает возможность выделить следующие потенциалы как наиболее вероятные: 7,9; 8,7; 11; 12,6 и 14,9V.

Потенциалы ионизации  $N_2$ : 15,6V — образование нормального  $N_2^+$ -иона; 17,2 и 18,7V — повидимому, образование возбужденного  $N_2^{+'}$ -иона; 21,2 и 23,1V — ионизация, сопровождаемая (в газовой фазе) диссоциацией ( $N_2 \rightarrow N + N^+$ ).

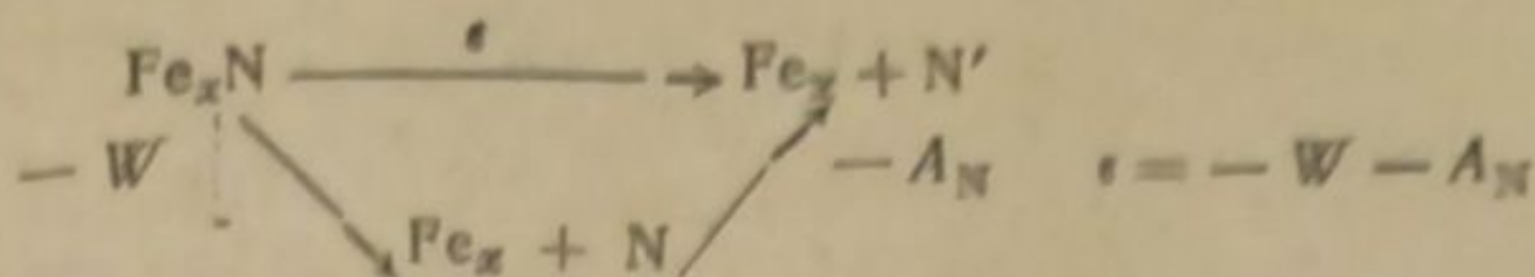
Работа выхода электрона с поверхности нитрида  $\varphi$  принимается нами 4,00V,  $\varphi$  для нитрида, как уже сказано, неизвестно,  $\varphi$  для железа равно 4,00 — 4,8V, причем 4,8V для тщательно очищенной поверхности. Так как адсорбция таких газов, как  $NH_3$ , и  $H_2$ , обычно понижает работу выхода, то мы используем для вычислений минимальное значение  $\varphi$ .

Нужные нам энергетические эффекты элементарных актов могут быть вычислены обычным термодинамическим путем. Для примера приведем схемы соответствующих «круговых» процессов для двух случаев:

<sup>1)</sup> Эти данные заметно различны у разных авторов<sup>19, 20</sup>: от 4 250 ат до 590 000 ат при температурах около 450° (таким образом распад нитрида идет с уменьшением свободной энергии). Есть основания предполагать, что упругости диссоциации от 20 000 ат и выше относятся к высшим нитридам (более богатым азотом, например  $Fe_2N$ ). Так как мы в нашей работе имеем дело именно с высшим нитридом ( $\epsilon$ -фаза:  $Fe_3N - Fe_2N$ ), то при расчете  $W$  исходили из величины упругости диссоциации 200 000 ат.

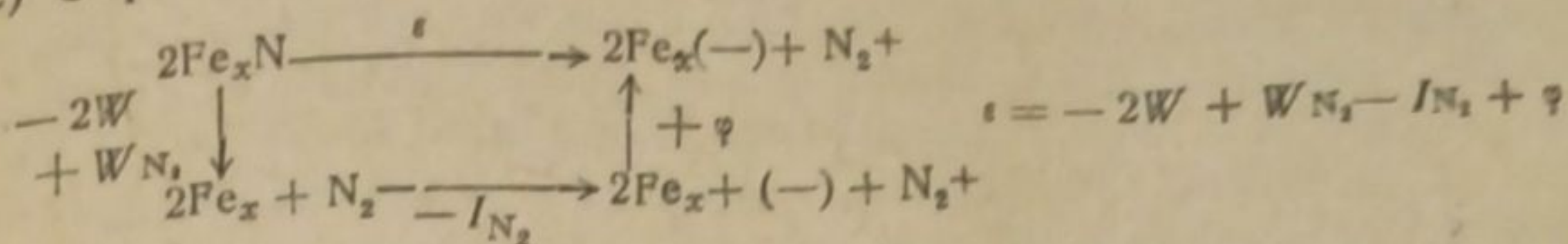
Расчет показывает, что и в этом случае, т. е. при максимальном  $p_{N_2}$ , величина  $RT \ln p_{N_2}$ , оказывается меньше 1 V, т. е. мала по сравнению с другими величинами, входящими в расчет энергетического эффекта элементарного акта. Следовательно возможные неправильности в определении упругости диссоциации (следовательно и  $W_{FeN}$ ) незначительно отзовутся на конечном результате расчетов.

1) Отрыв возбужденного N-атома:



$\epsilon$  — искомый энергетический эффект,  $W$  — энергия связи азота с железом в нитриде,  $A_N$  — энергия возбуждения свободного N-атома,  $x$  в  $\text{Fe}_x\text{N}$  имеет различные числовые значения в зависимости от содержания азота в нитриде (см. выше).

2) Отрыв  $\text{N}_2^+$ -иона:



$W_{\text{N}_2}$  — энергия связи в молекуле  $\text{N}_2$ ;  $I_{\text{N}_2}$  — ионизационный потенциал свободной молекулы.

Результаты расчетов. 1. Десорбция возбужденных N-атомов могла бы иметь место при следующих критических потенциалах (в зависимости от степени возбуждения): 5,4; 6,6; 13,3—13,9; 15, 6V.

2. Отрыв  $\text{N}^+$ -ионов — 13,5V.

3. Отрыв возбужденных  $\text{N}_2^+$ -молекул возможен при следующих потенциалах: 6,9; 7,7; 10,8; 11,6; 13,9 V.

4. Отрыв  $\text{N}_2^+$ -ионов: 10,6; 12,2; 13,7 V.

5. Отрыв  $\text{N}^+ + \text{N}$  (нормальный или возбужденный): 16,2 — 16,5 и 18,1V.

Небезынтересно отметить, что из-за работы выхода электрона для металлопроводящих веществ оказывается относительно более легкой десорбция с них ионизированных частиц, чем возбужденных (ср. энергию отрыва  $\text{N}^+$  и  $\text{N}_2^+$  с энергиями отрыва  $\text{N}'$  и  $\text{N}_2'$  на высших ступенях возбуждения).

Сопоставляя эти вычисленные величины с критическими потенциалами, найденными на опыте, видим:

Первый критический потенциал — около 7 V — соответствует десорбции азота в виде возбужденных  $\text{N}'$ -атомов или  $\text{N}_2'$ -молекул.

Второй критический потенциал — 10-11 V — отрыв возбужденных молекул или  $\text{N}_2^+$ -ионов.

Третий критический потенциал (около 17 V): электроны 17 V или могут вызвать два элементарных акта, соответствующих первому и второму критическим потенциалам, так как третий потенциал равен сумме двух первых, или же этот критический потенциал соответствует отрыву  $\text{N}' + \text{N}^+$  в одном элементарном акте.

Нам представляется более вероятным последнее предположение, так как с 17 V при дальнейшем увеличении потенциала начинается более или менее упорное возрастание десорбции; те же акты, которым соответствуют первые два критических потенциала, происходят с заметной интенсивностью, повидимому, лишь в сравнительно узких пределах потенциалов.

Предположение об отрыве сразу двух атомов азота при электронном ударе, по нашему мнению, не противоречит тому факту, что азот в нитриде (в кристаллической решетке) находится в виде атомов. Как показывают измеренные Нойесом и Эмметом упругости диссоциации нитрида, энергия связи Fe — N заметно меньше энергии связи N — N в молекуле  $\text{N}_2$ . Поэтому весьма возможно, что при значительной концентрации азота и, следовательно, небольших рас-



стояниях между N-атомами в нитриде ( $\epsilon$ -фаза) освобождение одного N-атома неразрывно связано с молизацией его с его соседом.

Весьма вероятно, что если даже первичными продуктами электронного удара являются N-атомы (нормальные, возбужденные или ионизованные), то все же они выделяются в газовую фазу не как таковые, а реагируют с N-атомами, оставшимися в соседних неразрушенных кристаллических ячейках нитрида, и «освобождают» их N-атомы, образуя с ними молекулы  $N_2^*$  (возможны, конечно, и обратные случаи, когда освобожденные электронным ударом N-атомы вновь «захватываются» соседней разрушенной кристаллической ячейкой; см. ниже).

Кроме азота нитрид, несомненно, содержит водород как таковой или в каких-то комплексах с азотом. Расчеты показывают, однако, что ни один из найденных критических потенциалов не находится в близком соответствии с энергиями десорбции каких-либо частиц водорода с железа. Повидимому, водород десорбируется вместе с частью азота в виде аммиака.

#### Выходы на электрон

При электронной бомбардировке твердых тел выход на электрон ( $\gamma_e$ ), казалось бы, может быть вычислен просто по уравнению

$$\gamma_e = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{V}{RT} \cdot \frac{6,06 \cdot 10^{23}}{6,285 \cdot 10^{18} l},$$

так как все электроны, учитываемые при измерении силы тока между катодом и анодом, соударяются с бомбардируемым веществом (анодом), и, следовательно, отпадает необходимость учитывать газокинетическую вероятность соударений, как это приходится делать при вычислении выхода на электрон для газовых процессов. Вычисленные таким образом выходы на электрон ( $\gamma_e$ ) оказываются крайне небольшими по величине, а именно:

В присутствии жидкого воздуха

$$\begin{aligned} \sim 2 \text{ V } \gamma_e &\approx 1\% \\ \sim 4 \text{ V } \gamma_e &\approx 0,5 - 0,75\% \end{aligned}$$

В отсутствии жидкого воздуха

$$\begin{aligned} \gamma_e &\approx 1,5 - 2\% \\ \gamma_e &\approx 1 - 2\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 5-7 \text{ V } \gamma_e &\approx 0,2 - 0,5\% \\ 10 \text{ V } \gamma_e &\approx 0,5 - 1\% \\ 14 \text{ V } \gamma_e &\approx 1,5 - 2,5\% \\ 17 \text{ V } \gamma_e &\approx 1 - 1,5\% \\ 30 \text{ V } \gamma_e &\approx 2 - 5\% \end{aligned}$$

Эти величины (если иметь в виду потенциалы выше 10 V) в несколько раз меньше «выходов на электрон», обычно наблюдаемых при бомбардировке электронами газов (при потенциалах ниже 10 V, в газах наблюдается лишь возбуждение молекул, идущее тоже с очень небольшими выходами).

Чем же могут быть объяснены столь малые величины «выходов на электрон»? Прежде всего эффективность электронного удара, по всей вероятности, неодинакова в зависимости от того, на какой элементарный участок поверхности попадет электрон (полагая, что в макроскопическом смысле поверхность нитридов гомогенна). Отдельный элементарный кристалл нитрида  $\epsilon$ -фазы представляет собой, как известно, призму с ромбическим основанием с углами 120 и 60°; высота призмы 4,40 Å, сторона основания — 2,75 Å<sup>21</sup>.

Возможно, что для эффективности удара далеко не безразлично, на какую из сторон призмы попадет электрон. Мало того, можно думать, что электронный удар только тогда обладает заметной эффективностью (разумеется, при достаточной энергии электрона), когда электрон попадает не слишком далеко от атома азота. В каче-

стве нижнего предела для размеров такой «эффективной зоны» N-атома естественно взять радиус его, вычисляемый по кристаллографическим данным для соединений металлов с металлоидами. По сведениям, приводимым Делингером, отношение атомных радиусов азота к железу в нитриде железа равно  $0,56 \left( = \frac{r_N}{r_{Fe}} \right)$ ;  $r_N = 0,71 \text{ \AA}$ . Отсюда для  $\epsilon$ -фазы (состав которой  $Fe_3N$ ) имеем: суммарная площадь «поперечных сечений» атомов азота равняется всей поверхности нитрида, умноженной на  $\frac{r_N^2}{3r_{Fe}^2 + r_N^2} \approx \frac{1}{10}$  всей поверхности<sup>1)</sup>.

Пересчитывая эту площадь выхода на электрон, получим величины в 10 раз большие приведенных выше. Такие выходы на электрон (т. е. 50% для 10 V, 10—13% для 17 V и т. д.) будут уже ничуть не ниже, чем выходы на электрон, обычно наблюдаемые в газовых процессах. Конечно, такие величины  $\gamma_e$  являются лишь верхним пределом «выходов на электрон» (для «эффективной зоны» N-атома мы взяли, в сущности, минимально возможную величину). В то же время приведенные в таблице  $\gamma_e$ , несомненно, являются нижними пределами выходов на электрон (считается «эффективной» вся поверхность нитрида). Таким образом при вычислении выходов на электрон при электронной бомбардировке твердых веществ, повидимому, надлежит учитывать, особенно при низких потенциалах, какая доля поверхности «покрыта» элементарными частицами, «отрывающимися» при ударах электронов<sup>2)</sup>.

В литературе данные о выходах на электрон при химическом разложении твердых веществ электронной бомбардировкой имеются только в работе Кобозева и Анохина (если не считать некоторых, вскользь сделанных, указаний у Нойеса, носящих качественный характер). По данным Кобозева и Анохина, при десорбции водорода и кислорода с платины выходы на электрон оказываются значительно большими, чем у нас: средние величины для потенциалов от 7 до 14 V 3—7% для десорбции  $H_2$  и 5—14% для  $O_2$  (непосредственно определявшиеся величины)<sup>3)</sup>.

На фоне чрезвычайно малых выходов на электрон, наблюдаемых при потенциалах до 30—40 V, внимания заслуживают «выходы на электрон» при больших скоростях бомбардирующих электронов. При 70 V «выход на электрон» равен 56%, а при 100 V — 120%<sup>4)</sup>. Если бы сделать пересчет на «степень покрытия» бомбардируемой

<sup>1)</sup> Та же величина поверхности, фактически «покрытой» азотом, получается, если исходить из данных Кобозева, Ерофеева и Слуховского<sup>22</sup>, которые экспериментально определили поверхностную концентрацию азота для  $\epsilon$ -фазы нитрида и нашли ее  $0,7 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>, и из данных Натансона<sup>21</sup> о числе элементарных ячеек нитрида, расположенных на поверхности микросталлитов.

<sup>2)</sup> Соответствующий множитель будет играть здесь ту же роль, что и множитель  $(1 - e^{-\frac{x}{\lambda}})$  при расчете выходов на электрон при газовых реакциях, где  $x$  — расстояние от сетки (или от источника электронов),  $\lambda$  — длина свободного пробега электрона.

<sup>3)</sup> Сравнительно большая величина выходов на электрон при десорбции  $H_2$  и  $O_2$  с платины частично, быть может, объясняется большей, чем у нитрида, «степенью покрытия» поверхности десорбируемым газом. Однако превышение «степени покрытия» не может быть более чем в 2—3 раза (до мономолекулярного слоя), выходы же на электрон превышают наблюдаемые на нитридах раз в 6—10.

<sup>4)</sup> Специалистами теплофизиками, на основании их теоретических расчетов, высказывались предположения, что сравнительно большая десорбция газа при бомбардировке электронами 70 и 100 V вызывается разогревом анода электронным током. Специальные проверочные эксперименты показали, однако, что нагрев анода электронным током при 100 V слишком мал; соответствующее такому нагреву увеличение десорбции газа ничтожно по сравнению с десорбцией, фактически наблюдаемой при бомбардировке электронами в 70 и 100 V.

поверхности, то выходы на электрон оказались бы много больше 100%.

Правда, здесь этот пересчет вряд ли рационален, так как характер явления заставляет полагать, что выделение газа возрастает за счет газа, адсорбированного, не входящего в кристаллическую решетку вещества (значительное уменьшение десорбции после долгого предварительного прогрева вещества). Все же огромное возрастание «выхода на электрон», на первый взгляд, резко отлично от картины, имеющей место при электронной бомбардировке газов. Там, как известно, вероятность возбуждения или ионизации газовых частиц, рассчитанная на одно соударение, никогда не достигает 100%: вероятность ионизации обычно не превышает в максимуме 50%, вероятность же возбуждения — гораздо меньшая величина. Однако это различие, по всей вероятности, лишь кажущееся.

Надо принять во внимание, что электрон с достаточно большой энергией, «ударившись» о поверхность твердого вещества, может «пронзить» ряд его «элементарных слоев» и, следовательно, может совершить на своем пути в толще поверхностных слоев твердого вещества целый ряд актов десорбции, равно как целый ряд актов разрушения элементарных кристаллических ячеек вещества. Ясно, что наблюдаемые при этом величины «выходов на электрон» нельзя непосредственно сопоставлять с «выходами» в газах, рассчитанными точно на одно соударение.

Все же некоторые наблюдения заставляют полагать, что и вероятность единичного взаимодействия электрона с элементарной ячейкой нитрида при 70—100 V заметно больше, чем при 10—20 V.

Любопытно, что вторичная эмиссия электронов при электронной бомбардировке твердых тел тоже зачастую обнаруживает «выход» вторичных электронов более 100% от первичных, при скоростях первичных электронов в 100 V и более.

Вопрос о «выходах на электрон», несомненно, может при дальнейшей разработке дать интересные результаты для всей проблемы неупругих соударений электронов с твердым веществом.

#### Кинетика разложения нитрида электронными ударами

Рис. 7 и 8 показывают, что скорость распада нитрида при бомбардировке электронами очень долго остается почти постоянной, т. е. распад идет приблизительно по нулевому порядку. Была уже отмечена странность такого хода процесса, особенно при сопоставлении его с ходом во времени термической дегазации.

Интересно, что при чисто термическом разложении нитрида ( $\epsilon$ -фазы) тоже выявляются два кинетически различных процесса, причем вначале преобладает более быстрый процесс, являющийся, по видимому, выделением аммиака<sup>22</sup>. Скорость этого процесса довольно быстро падает, а затем скорость дегазации становится почти постоянной и сравнительно очень небольшой.

В нашем случае естественно предполагать, что при термической дегазации (от нагрева излучением с катода) выделяется газ, сравнительно слабо связанный с нитридом, электроны же вызывают выделение газа с большей энергией связи. Однако газ, выделяющийся от нагрева, вовсе не целиком состоит из аммиака, так как вымораживается он далеко не сполна. Следовательно, приходится предполагать, что в качестве «слабо связанных газов» нитрид имеет также и азот и, быть может, водород. Не исключено, что  $\text{NH}_3$  как таковой вообще не предсуществует в нитриде, а имеются водород и азот, причем тот и другой (или лишь азот) в различных «состояниях» с различными энергиями связи.

Но почему же скорость десорбции крепче связанного газа падает со временем гораздо медленнее, чем скорость десорбции слабо связанного?

Проще всего, казалось бы, объяснить этот факт слишком малыми выходами на электрон, однако сколь ни мала скорость выделения газа при электронной бомбардировке, все же она, например при 30 V, почти не уступает скорости термической дегазации (даже в первые 10 мин.). В то же время поверхностная концентрация «слабо связанного» газа («ответственного» за термическое выделение) наверное не меньше, чем концентрация «крепко связанного». Таким образом относительная скорость  $\left(\frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dt}\right)$  «электронной» дегазации во всяком случае не меньше, чем «термической», и, значит, различие между кинетикой электронной и термической дегазацией вряд ли можно объяснить малыми выходами на электрон.

Возможно иное объяснение. Быть может разрушенные Fe<sub>2</sub>N-комплексы далеко не мгновенно «перекристаллизовываются» в кристаллические ячейки металлического железа. Тогда Fe-атомы, входящие в состав разрушенной ячейки, сохраняют «ненасыщенные сродства» и, следовательно, с большой вероятностью могут захватить частицы слабо связанного (вероятно, адсорбированного) азота и превратить его этим самым в «крепко связанный», «химический» азот нитрида. Именно таким образом поверхностная концентрация нитридного азота может длительно сохранять более или менее постоянную величину.

Вообще нет никаких оснований думать, что акт выделения оторванной электронным ударом молекулы или атома в газовую фазу всегда совпадает с актом разрыва связи между нею и атомами твердого вещества. Скорее наоборот. Вполне вероятно, что первичные продукты электронных ударов (N-атомы, N<sup>+</sup>-ионы и др.) в значительной своей части не выделяются тотчас в газовую фазу, а переходят в состояние адсорбированного газа, испытывая, может быть, в адсорбционном слое дальнейшие превращения (нейтрализацию, молизацию, обратный захват вакантными кристаллическими ячейками или, наоборот, дезадсорбцию и т. п.).

О такой возможности, быть может, говорят и некоторые случаи кратковременного возрастания «термической» десорбции тотчас после электронной бомбардировки (рис. 8).

#### ВЫВОДЫ

1. Изучалась скорость разложения твердого вещества — нитрида железа — при бомбардировке его медленными электронами.
2. Подвергнут обсуждению вопрос, чему соответствуют потенциалы, при которых начинается рост скорости разложения, и потенциалы, при которых начинается падение скорости: «критические» и «оптимальные» потенциалы.
3. В соответствии с п. 2, в качестве критических потенциалов разложения нитрида приняты: 7,10 и 17 V. Сопоставление этих потенциалов с теоретически вычисленными энергетическими эффектами различных элементарных актов делает наиболее вероятными следующие предположения: 7V: первичные продукты — возбужденные N'-атомы, 10 V: возбужденные N<sub>2</sub>'-молекулы, или N<sub>2</sub><sup>+</sup>-ионы, 17 V: N-атомы и N<sup>+</sup>-ионы совместно.
4. Определены «выходы на электрон» при различных энергиях бомбардирующих электронов. От 8 до ~ 20 V непосредственно измеренные «выходы» имеют величину 0,5 — 2,0%; около 30 V — 2—5%, при 70 V — 56%, при 100 V — 120%. Обсуждены причины

столь малых «выходов» до 30 V и, наоборот, столь больших около 100 V.

5. Исследовалась кинетика разложения нитридов при электронной бомбардировке. На основе некоторых ее особенностей высказаны предположения о характере вторичных процессов, испытываемых газовыми частицами после разрушения электронным ударом их связи с твердым веществом.

Москва  
Государственный университет  
НИИФ, Лаборатория теплофизики

Поступило в редакцию  
22 июня 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Gauger, J. Am. Chem. Soc., **46**, 674, 1924.
2. Wolfenden, Proc. Roy. Soc., A **110**, 464, 1926.
3. Kistiakowsky, Z. phys. Chem., **30**, 1356, 1926.
4. Taylor a. Kistiakowsky, Z. physik. Chem., **125**, 341, 1927.
5. Kobosew u. Anochin, Z. physik. Chem., (B) **13**, 18, 1931.
6. Reimann, Phil. Mag., **16**, 673, 1933.
7. Wei, Anderson a. Hisich, J. Chin. Chem. Soc., **3**, 6, 1935.
8. Meiler a. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **52**, 527, 1930.
9. Noyes a. Vaughan, Chem. Rev., **7**, 239, 1930.
10. Rudberg, Proc. Roy. Soc., A **127**, III, 1930; 129, 652, 1931.
11. Richardson a. Rao, Proc. Roy. Soc., A **128**, 16, 1930.
12. Rao, Proc. Roy. Soc., **128**, 41, 57, 1930.
13. Richardson, Proc. Roy. Soc., **128**, 63, 1930.
14. Kreft, Phys. Rev., **31**, 199, 1928.
15. Abearn, Phys. Rev., **38**, 1858, 1931.
16. Landolt-Bernstein, Physik. Chem. Tabellen.
17. M. de-Hemptinne et J. Savard, C. R., **200**, 2147, 1935.
18. M. de-Hemptinne et J. Savard, J. Phys. et Rad. (7), **6**, 499, 1935.
19. Noyes a. Smith, J. Am. Chem. Soc., **43**, 475, 1921.
20. Emmet, Brunnauer a. Hendric, Am. Chem. Soc., **52**, 1456, 1930.
21. Natanson, Z. Elektrochem., **41**, 284, 1935.
22. Kobosew, Jerofejew u. Sluchowsky, Z. Elektrochem., **41**, 274, 1935.

## КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОФОВНЫХ ЗОЛЕЙ СМЕСЯМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### I. КОАГУЛЯЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЗОЛЯ $AgI$ СМЕСЯМИ СОЛЕИ КАЛИЯ И МНОВОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Л. К. Лепинь и А. В. Бромберг*

При исследовании механизма коагуляций коллоидов электролитами внимание исследователей до недавнего времени обращалось, главным образом, на те взаимодействия компонентов системы, которые могут иметь место на поверхности раздела фаз, и сравнительно мало уделялось внимания тому, что происходит в интермицеллярной жидкости при увеличении концентрации тех или иных электролитов. В настоящее время этот пробел ряд исследователей (Паули<sup>1</sup>, Оствальд<sup>2</sup>, Кройт с сотрудниками<sup>3</sup>) пытается устранить чисто формальным путем, принимая во внимание не коагулирующие концентрации, а активности ионов, отвечающие моменту коагуляции, или коэффициенты активности (Оствальд).

Хотя это новое направление в коллоидной химии, несомненно, является шагом вперед в области изучения коагуляции, нам кажется, однако, что, следуя только по этому пути, вряд ли можно прийти к исчерпывающему разрешению вопроса, особенно, когда в системе присутствует не один электролит, играющий в зависимости от концентрации роль как стабилизирующего, так и коагулирующего фактора, а несколько электролитов (по меньшей мере два), как это весьма часто имеет место при обычных условиях, в которых протекает коагуляция электролитами. Ибо, помимо чисто электростатических взаимодействий между ионами, изменяющих их эффективную концентрацию, которые могут быть в предельном случае учтены через активность, в растворе несомненно происходит также и ряд чисто химических процессов, в результате которых могут возникнуть или нерастворимые соединения, как это, например, показано Каргиным<sup>4</sup> на золях  $As_2S_3$  и  $V_2O_5$ , или в виде новых кинетических единиц комплексные ионы, которые, без сомнения, также должны играть определенную роль в процессе стабилизации и разрушения коллоидных систем и которые никакой теорией до сего времени не учитывались.

Проявление эффекта комплексообразования, или, другими словами, такого далеко идущего взаимодействия между простейшими ионами, которое заканчивается их более или менее полной иммобилизацией вокруг определенного «центрального» иона, должно особенно резко сказаться при коагуляции смесями электролитов, при которой, как известно, весьма часто наблюдаются необычайно резкие отступления от аддитивности.

В нашей предыдущей работе<sup>5</sup>, исследуя коагулирующее влияние смесей электролитов на образование золь галоидного серебра, получаемых конденсационным методом, нам удалось, как нам кажется, показать, что наблюдавшиеся нами положительные отклонения от аддитивности, т. е. антагонизм ионов, в основном обусловленный

междуионными взаимодействиями, в ряде случаев, несомненно, должен быть отнесен за счет комплексообразования (например,  $\text{AgJ}$  в смеси  $\text{CdJ}_2 + \text{KJ}$ ). Однако, при конденсационном методе исследования устойчивости зольных процессов, протекающие на поверхности формирующихся частиц, до известной степени перекрывают те изменения, которые наступают в растворе при добавлении новых электролитов. Поэтому, хотя конденсационный метод и имеет свои методические преимущества, более резких влияний междуионных взаимодействий в растворе, в широком смысле этого слова, на поведение коллоидной системы можно ожидать, конечно, при исследовании готовых зольных мицелл, которых можно считать вполне сформировавшимися.

Изучение имеющейся литературы по вопросу об антагонизме ионов при коагуляции коллоидов смесями электролитов не может не привести к выводу, что методика большинства исследований в этой области страдала весьма существенными недостатками, а именно:

1. В качестве объекта исследования выбирались в большинстве случаев золи с очень сложной, часто с недостаточно выясненной структурой мицеллы, в силу чего механизм коагуляции таких зольных даже и одним электролитом оказывается весьма сложным.

2. Интермицеллярная жидкость большинства исследованных зольных, несомненно, содержала в значительных и притом неизвестных концентрациях собственные свободные электролиты, влияние которых на коагулирующие ионы не учитывалось.

3. Методика определения коагулирующих концентраций была чрезвычайно разнообразна и в большинстве случаев рационально не обоснована.

4. Не всегда учитывался гидролиз солей с многовалентными ионами, который, как показали наши опыты, оказывает очень существенное влияние на величину отступлений от аддитивности.

Из сказанного следует, что данные разных авторов едва ли сравнимы между собой, часто они противоречат друг другу. Поэтому большой опытный материал, накопленный к настоящему времени, мало пригоден для построения даже качественной теории антагонизма ионов при коагуляции. В публикуемой работе предлагается более рациональная методика исследования коагуляции готового зольного с учетом всего вышесказанного, при помощи которой была исследована коагуляция отрицательного зольного  $\text{AgJ}$  смесями различных солей калия и некоторых многовалентных металлов.

#### Методическая часть

Приготовление зольного. В качестве объекта исследования нами был выбран отрицательный зольный иодистого серебра, строение которого известно из работ Фаянса<sup>6</sup>, а также Кройта с сотрудниками<sup>7</sup>. Зольный приготавливался следующим образом: в смесь из  $239,5 \text{ см}^3$  воды и  $5,5 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ N}$   $\text{KJ}$  вводилась в течение 2 сек. непрерывной струей при энергичном перемешивании  $5,0 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ N}$  раствора  $\text{AgNO}_3$ . Вода для приготовления зольного и запасных растворов бралась трижды перегнанная, в третий раз в кварцевой аппаратуре.

Полученный прозрачный зелено-желтый зольный  $\text{AgJ}$  с концентрацией твердой фазы, равной  $1,0 \text{ мМ/л}$ , содержал точно известное количество собственных электролитов, а именно: а)  $1,0 \text{ мМ/л}$   $\text{KNO}_3$ , получающегося при обменном разложении  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{KJ}$ ; б)  $0,1 \text{ мМ/л}$   $\text{KJ}$  (избыток против эквивалента в 10 мол. %), который в данном случае является стабилизирующим электролитом.

При указанном способе приготовления зольный обладает весьма малой первоначальной мутностью, которая возрастает при коагуляции в 16—18 раз, что делает отчетливым и точным контроль процесса оптическим путем. Кроме того, зольный сравнительно медленно стареет: так, через 4 часа после приготовления интенсивность рассеянного света увеличивается всего лишь на 1,5—2%, через 24 часа — на 4—5% от максимального значения, достигаемого при коагуляции. Однако для исследования зольный использовался нами только в течение первых 4 час. и затем готовился новый.

Методика исследования коагуляции. Изменение состояния золя в процессе коагуляции определялось нами, как и в предыдущей работе<sup>5</sup>, путем измерения интенсивности рассеянного света с помощью тиндалиметра Валентинера — Мекленбурга.

В заранее составленную смесь электролитов объемом в 5,0 см<sup>3</sup> в течение 2 сек. вводилось 5,0 см<sup>3</sup> золя. Смесь в течение нескольких секунд энергично перемешивалась, после чего через определенное время следовало измерение интенсивности луча Тиндаля. Интенсивность луча Тиндаля для исходного золя, разбавленного в отношении 1:1 (то же разбавление, что и при коагуляции), принималась за 1,0 ( $I_0 = 1,0$ ), и для всех золей, подвергшихся изменению в процессе коагуляции, определялось относительное изменение интенсивности рассеянного света по уравнению

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{\sin^2 \alpha_x}{\sin^2 \alpha_0}, \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I_x$  — интенсивности рассеянного света исходного и измененного золя;  $\alpha_x$  и  $\alpha_0$  — углы поворота николя при сравнении яркости полей в оптической трубе тиндалиметра.

Если принять, что уравнение Рэлея для интенсивности рассеянного света приложимо к данному золю, во всяком случае в начальном интервале изменений степени дисперсности, и иметь в виду, что концентрация твердой фазы всегда постоянна (0,5 мМ/л), то

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{V_x}{V_0}, \quad (2)$$

где  $V_0$  и  $V_x$  — средние объемы частиц исходного и измененного золя (золи полидисперсны).

Сначала для ряда концентраций каждого из исследованных электролитов строились кривые зависимости  $\frac{I_x}{I_0}$  от времени  $t$ . Две серии таких кривых для электролитов  $K_3Fe(CN)_6$  и  $MgSO_4$  приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из рисунков, кривые, имеющие вначале прямолинейный участок, с течением времени изгибаются, стремясь к некоторому пределу. Так как отношение  $\frac{V_x}{V_0}$  в период коагуляции золя по существу не может иметь предела и по теории Смолуховского является линейной функцией от времени, то ясно, что изменение степени дисперсности со временем правильно передается только на

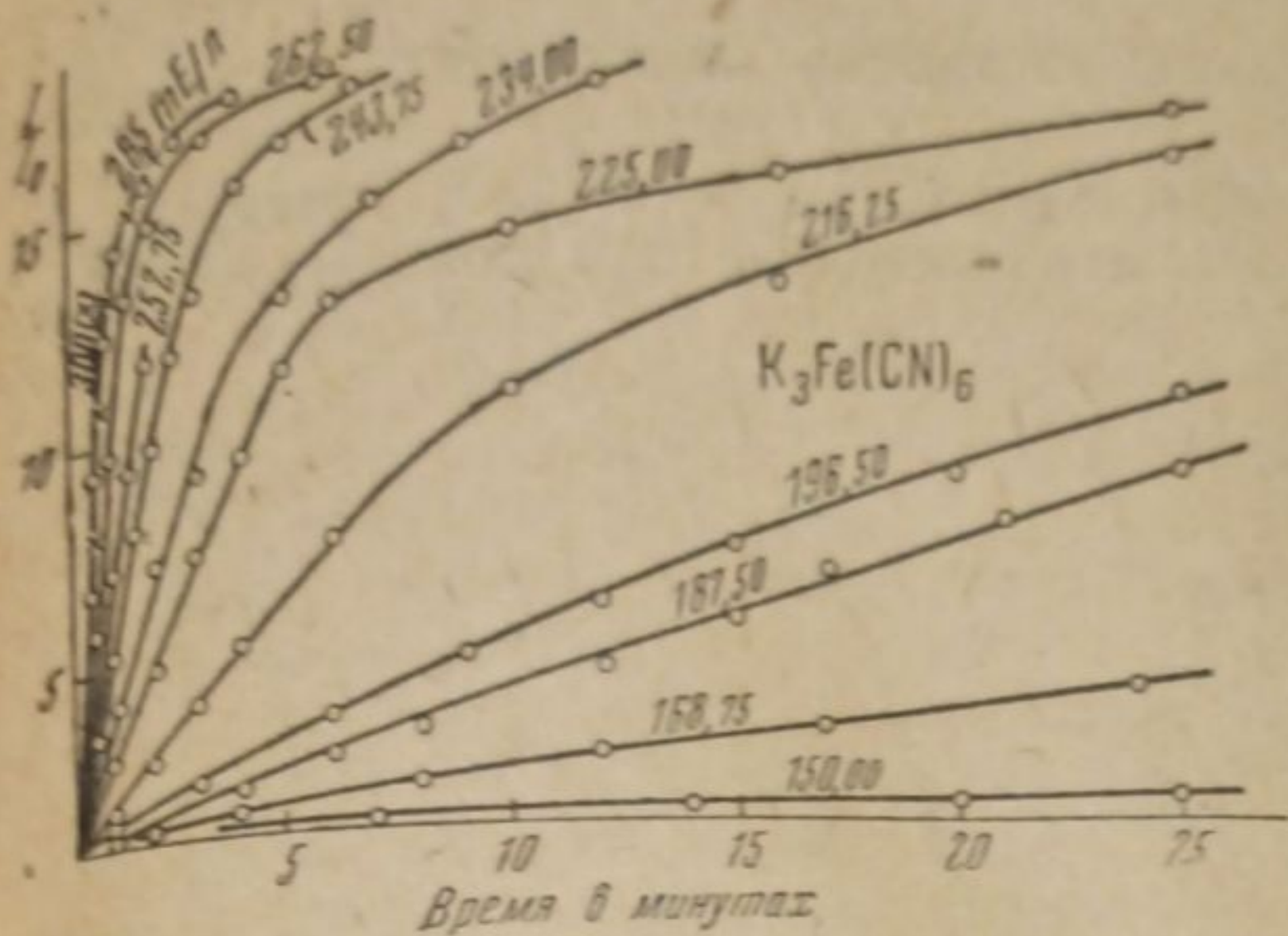


Рис. 1

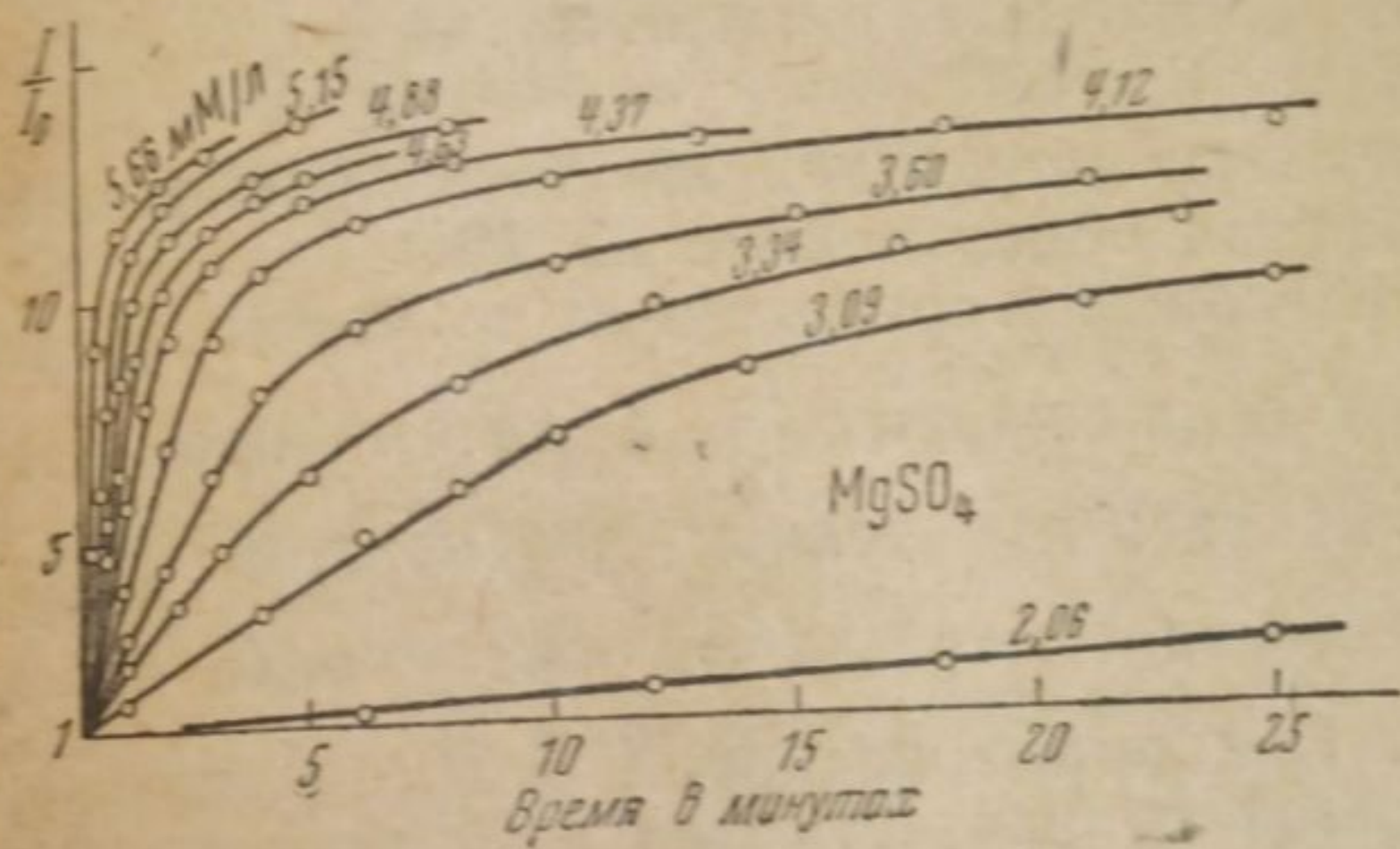


Рис. 2



чальными прямолинейными участками кривых, для которых справедливо соотношение (2), т. е. применимо уравнение Рэлея. Эти прямолинейные участки поднимаются тем круче, чем выше концентрация электролита, причем  $\operatorname{tg}$  угла наклона их, выражающий, как вполне очевидно, скорость коагуляции при данной концентрации  $C$ , стремится к некоторому определенному пределу.

Подобный характер имеют кривые и для ряда других исследованных электролитов ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и др.) и их смесей.

Далее, по найденным значениям скоростей коагуляции

$$v_k = \frac{\Delta \frac{I_x}{I_0}}{\Delta t} \text{ при } C = \text{const}$$

строились производные кривые: скорость коагуляции, как функция концентрации,  $v_k = f(C)$ .

Две из таких кривых для  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{MgSO}_4$  приведены на рис. 3. Верхние ветви кривых, параллельные оси концентраций, соответствуют, как известно, области быстрой коагуляции, где  $v_k$  достигает максимального и постоянного значения, равного предельной величине угла наклона кривых  $\frac{I_x}{I_0}$ ,  $t$  (см. рис. 1 и 2).

Концентрация электролита, соответствующая этому предельному значению, находилась графически, как показано на рис. 3, и принималась нами за коагулирующую концентрацию (в дальнейшем сокращенно к. число, на графиках обозначенное  $K. W.$ ).

Так как, однако, при массовых определениях к. чисел предварительное построение всей серии кривых  $\frac{I_x}{I_0}$ ,  $t$  весьма громоздко, то в дальнейшем мы ограничились измерением для каждой концентрации только одного значения  $\frac{I_x}{I_0}$  через  $t = 1$  мин. после смешения золя с электролитом. Как видно из рис. 1 и 2, за это время прямолинейное течение кривой сохраняется для всех концентраций, и, следовательно, найденное значение  $\frac{I_x}{I_0}$  должно лежать на этом участке; в этом случае

$$v_k = \frac{\Delta \frac{I_x}{I_0}}{\Delta t} = \frac{\left(\frac{I_x}{I_0}\right)_{t=1'} - \left(\frac{I_x}{I_0}\right)_{t=0}}{1-0} = \left(\frac{I_x}{I_0}\right)_{t=1'} - 1. \quad (3)$$

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что максимальная скорость коагуляции  $v_{\text{max}}$  не одинакова для различных электролитов, а именно: она уменьшается при переходе к солям с катионами большей значности. Ясно, что то же соотношение сохраняется и для помутнений золя, достигаемых при коагуляции; поэтому концентрации электролитов, измеренные при одной и той же мутности золя (обычный способ определения коагулирующих концентраций), не соответствуют одинаковым скоростям коагуляции и,

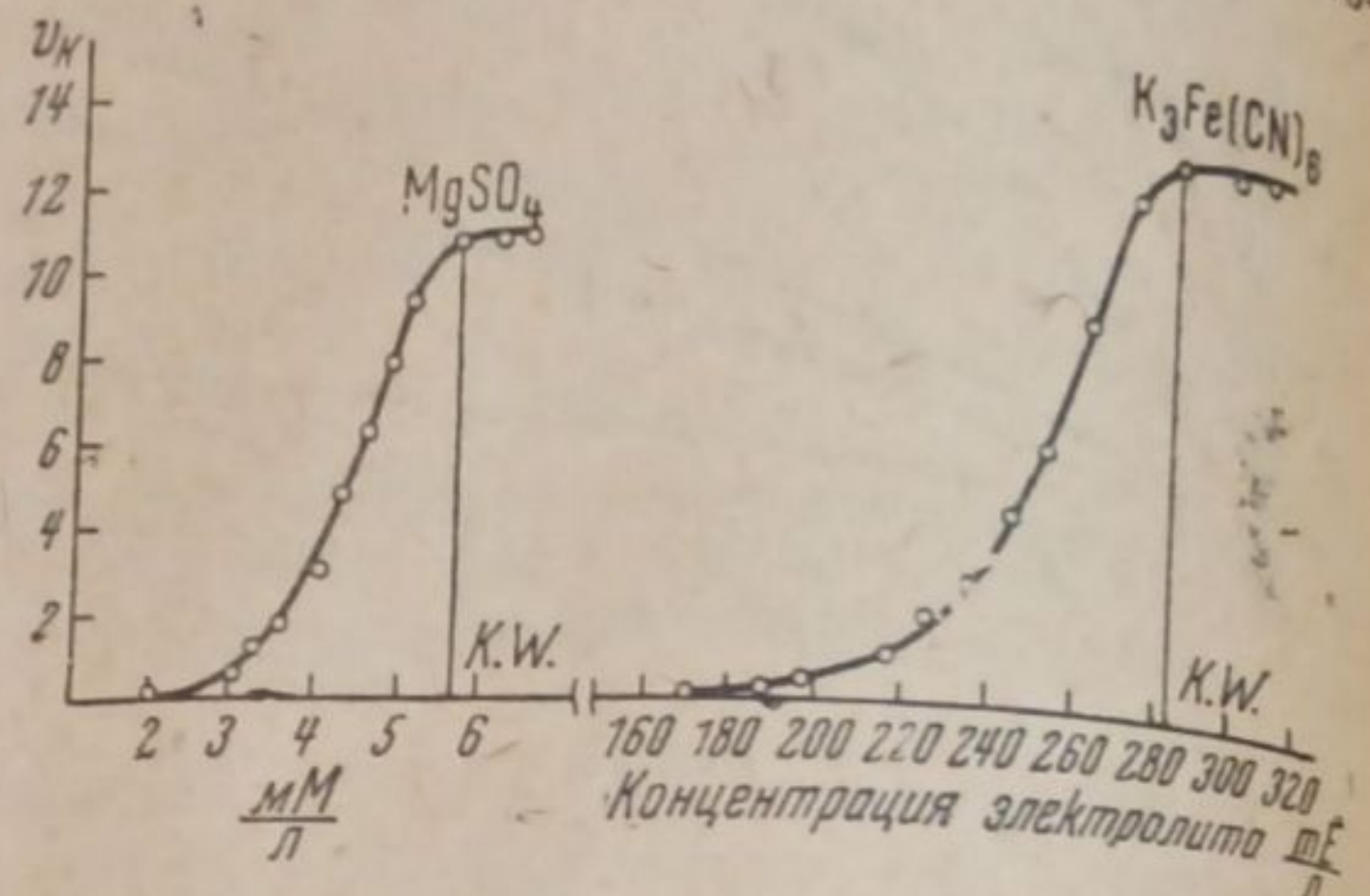


Рис. 3

строго говоря, не сравнимы между собой. На это обстоятельство было указано уже Оствальдом<sup>6</sup>.

Для определения коагулирующих концентраций электролитов в смесях строились серии кривых  $v_a = f(C_I, C_{II})$  таким образом, что при постоянном содержании в смеси одного из компонентов варьировалась концентрация второго. Одна из таких серий для смесей  $K_4Fe(CN)_6 + MgSO_4$  приведена на рис. 4. Затем графически определялась концентрация 2-го компонента  $C_{II}$ , соответствующая точке перехода к  $v_a = v_{max}$  при заданном значении  $C_I$ . Во всех случаях

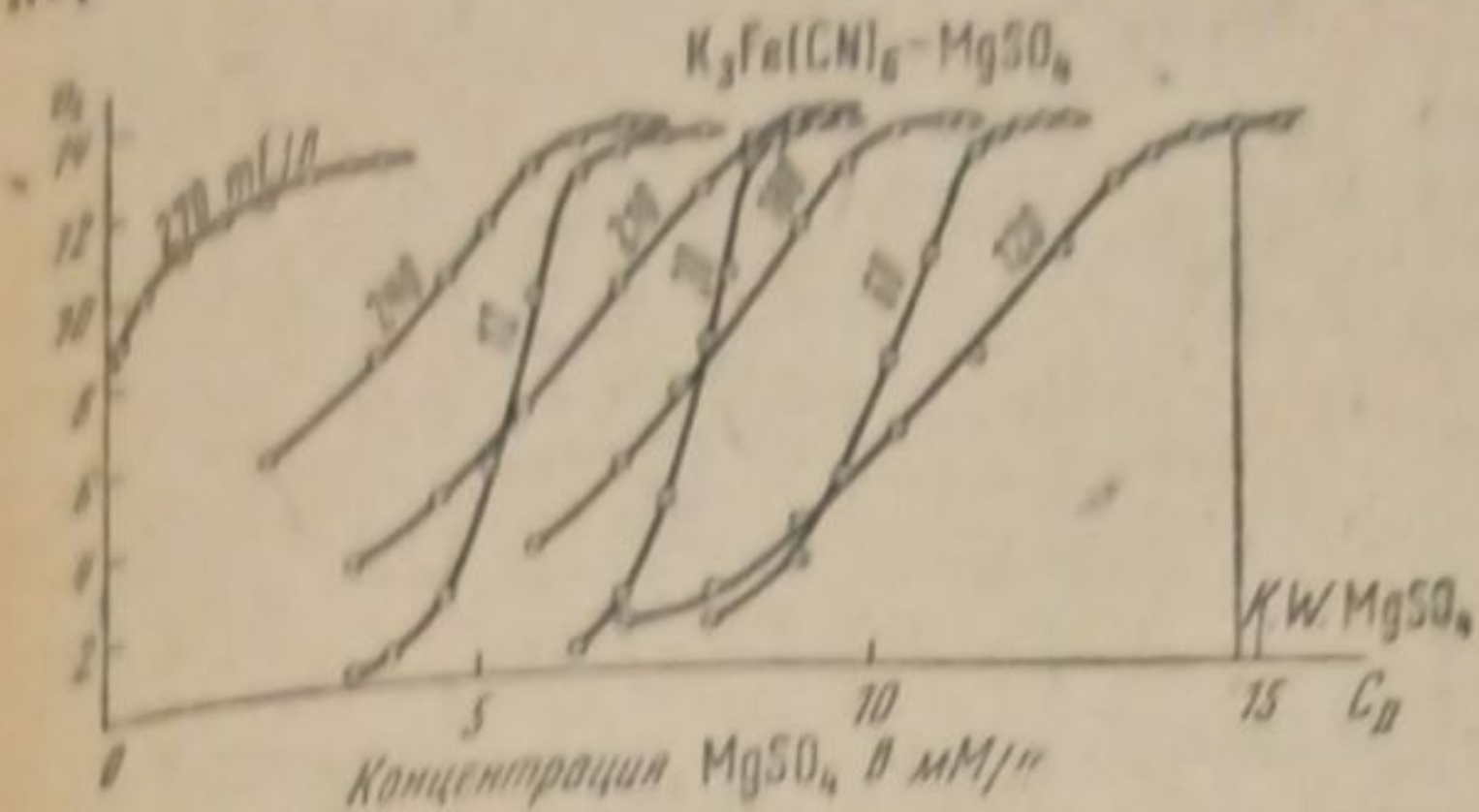


Рис. 4

в качестве 1-го компонента брался электролит с одновалентным катионом; к. числа вычислялись в миллиэквивалентах на 1 л с учетом разбавления золя электролитом.

Выбор электролитов для коагуляции. Для коагуляции нами применялись такие электролиты, которые не могли разрушить частицу золя (например тиосульфаты) или дать при смешении с зо-

лем осадки. Особое внимание обращалось на гидролиз. Растворы готовились на трижды перегнанной воде. Препараты солей брались химически чистые (марки Кальбаум).

В среднем разница двух определений коагулирующих концентраций на параллельно приготовленных золях составляла 5—6%. Такие же отклонения были найдены и при коагуляции одного и того же золя, но через различные промежутки времени после его изготовления (20 мин., 2 часа, 3 часа). Таким образом старение золя в указанном интервале времени не оказывало заметного влияния на получаемые результаты.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Настоящее исследование коагуляции AgJ смесями электролитов проведено на ряде таких электролитов, в состав которых входят, главным образом, индифферентные по отношению к мицелле коллоида анионы, — не потенциал определяющие (выбор таковых мог быть сделан, например, на основе работ Кройта с сотрудниками<sup>7</sup>).

Изученные смеси представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в качестве 1-го компонента смеси применялись соли калия (соли других одновалентных катионов в эту серию исследований не включались); катион же 2-го компонента, для которого определялось к. число, варьировался в широких границах.

Для всех электролитов сначала были измерены их собственные коагулирующие концентрации, приведенные в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 числа вполне укладываются в правило значности Шульце-Гарди: концентрации электролитов, необходимые для того, чтобы вызвать быструю коагуляцию отрицательного золя AgJ, резко падают с увеличением значности катиона. В то же время сказывается до некоторой степени и влияние одноименно заряженного с частицей иона, особенно в случае солей калия (1-й столбец таблицы): коагулирующие концентрации слегка возрастают с увеличением валентности аниона<sup>1</sup>).

<sup>1</sup>) к. число для  $K_4Fe(CN)_6$  нужно считать несколько преувеличенным.

Таблица 1

1-й компонент		2-й компонент							
Тип электролита	Электролит	Тип электролита	Электролит	Тип электролита	Электролит	Тип электролита	Электролит	Тип электролита	Электролит
1-1	$KNO_3$	1-1	KCl	2-1 <sub>2</sub> 2-2	$Ba(NO_3)_2$ $MgSO_4$ $CdSO_4$	3-1 <sub>3</sub> 3 <sub>2</sub> -2 <sub>3</sub>	$La(NO_3)_3$ $Ce_2(SO_4)_3$	—	—
1 <sub>2</sub> -2	$K_2CrO_4$ $K_2SO_4$	— 1-1	— $KNO_3$	2-2 2-2	$MgSO_4$ $MgSO_4$ $CdSO_4$ $BeSO_4$	— 3 <sub>1</sub> -1 <sub>3</sub>  3 <sub>2</sub> -2 <sub>3</sub>	— $La(NO_3)_3$ $Al(NO_3)_3$ $[Co(NH_3)_6]$ $(NO_3)_3$ $[Co(NH_3)_6]$ $Cl_3$ $Ce_2(SO_4)_3$ $Al_2(SO_4)_3$	4-1 <sub>4</sub>	$Th(NO_3)_4$
1 <sub>3</sub> -3	$K_3[Fe(CN)_6]$	—	—	2-1 <sub>2</sub> 2-2	$Ba(NO_3)_2$ $MgSO_4$	3-1 <sub>3</sub> 3 <sub>2</sub> -2 <sub>3</sub>	$La(NO_3)_3$ $Al(NO_3)_3$ $Ce(SO_4)_3$ $Al_2(SO_4)_3$	—	—
1 <sub>4</sub> -4	$K_4[Fe(CN)_6]$	1-1	$KNO_3$	2-1 <sub>2</sub>	$Ba(NO_3)_2$ $Sr(NO_3)_2$	—	—	—	—

Таблица 2

Электролит	к. число в мЕ/л	Электролит	к. число в мЕ/л	Электролит	к. число в мЕ/л	Электролит	к. число в мЕ/л
KCl	255,5	$Ba(NO_3)_2$	6,00	$Al(NO_3)_3$	0,0666	$Th(NO_3)_4$	0,028
$KNO_3$	260,0	$Sr(NO_3)_2$	7,00	$La(NO_3)_3$	0,0750	—	—
$K_2CrO_4$	272,0			$[Co(NH_3)_6]$ $(NO_3)_3$	0,0690	—	—
$K_2SO_4$	272,0			$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	0,0660	—	—
$K_3Fe(CN)_6$	284,0	$BeSO_4$	6,00	$Al_2(SO_4)_3$	0,150	—	—
$K_4Fe(CN)_6$	400,0(?)	$CdSO_4$	10,00	$Ce_2(SO_4)_3$	0,138	—	—
		$MgSO_4$	11,32				

Прежде чем перейти к рассмотрению данных, полученных при коагуляции смесями электролитов, остановимся сначала на интересных осложнениях, которые наблюдаются при действии на золь комбинаций, содержащих соли алюминия.

В то время как кривые  $v_k = f(C_I, C_{II})$  для смесей сульфата калия с солями лантана, церия или кобальтиаками (т. е. не гидролизующимися солями) ничем не отличаются от таковых для комбинаций с двухвалентными катионами (рис. 4), смеси с солями алюминия дают кривые с добавочным максимумом, иными словами, появляется как бы вторая зона коагуляции (рис. 5). Этот добавочный максимум очень мало смещается при увеличении в смеси концентрации  $K_2SO_4$ , почти исчезает при использовании для коагуляции смесей электролитов, предварительно выстаивавших 10—15 мин., и совершенно исчезает при слабом подкислении растворов соляной или серной кислотой до 0,045 N. Положение же второго максимума, напротив, сильно зависит от концентрации  $K_2SO_4$  и почти вовсе не зависит

от двух последних обстоятельств, что видно из кривых рис. 5. Характерно также, что в области первого максимума смеси действуют почти аддитивно, в области второй зоны коагуляции обнаруживается сильный антагонизм.

Еще более поразительный эффект наблюдается на смесях  $K_3Fe(CN)_6 + Al(NO_3)_3$  или  $Al_2(SO_4)_3$ . В этом случае кривые  $v_k = f(C_I, C_{II})$  имеют только один максимум, но соответствующие ему концентрации лишь очень мало отклоняются от линии аддитивности (отсутствии антагонизма). Однако при слабом подкислении кривые сильно

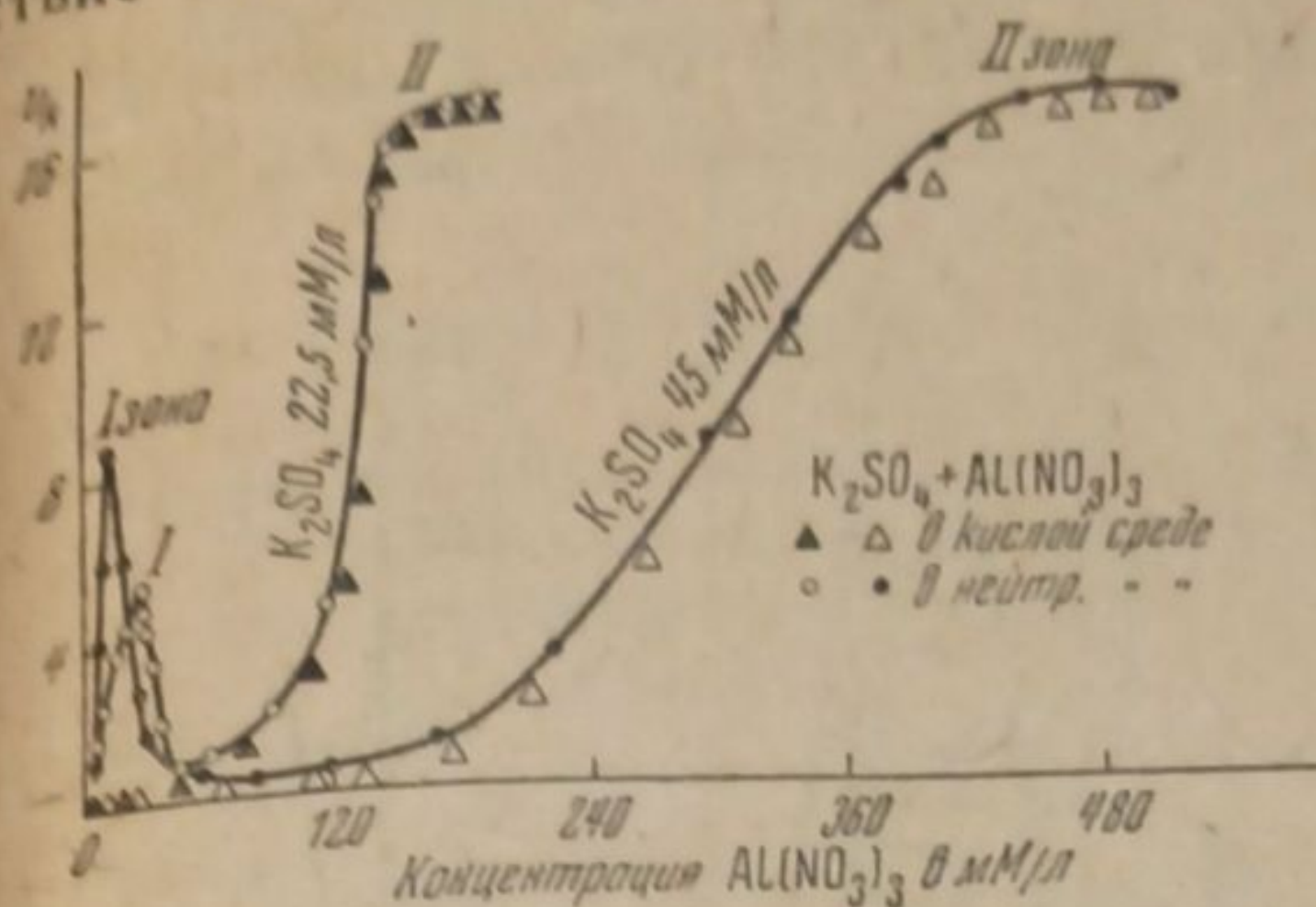


Рис. 5

сдвигаются в сторону больших концентраций солей алюминия, и уже при концентрации  $HCl = 0,0001$  проявляется такой же сильный антагонизм, как и при комбинациях с негидролизующимися солями La и Ce. При дальнейшем увеличении концентрации  $HCl$  заметного смещения кривых  $v_k = f(C_I, C_{II})$  больше не наблюдается. Интересно, что если проводить коагуляцию в среде с меняющейся кислотностью, на-

пример, уменьшая вместе с концентрацией  $Al^{3+}$  также и концентрацию  $HCl$ , то и для этой комбинации  $[K_3Fe(CN)_6 + Al(NO_3)_3]$  появляются две резких зоны, как для пары  $K_2SO_4 + Al(NO_3)_3$ . Указанный эффект, особенно действие небольших концентраций  $H^+$ -ионов, позволяет сделать вывод, что добавочный максимум, или новая зона коагуляции, обусловлен коагулирующим действием продуктов гидролиза солей алюминия — основных солей алюминия или его гидрата окиси, — имеющих, вероятно, коллоидный характер, а основная зона коагуляции характеризует поведение собственно ионов алюминия.

Другое возможное объяснение этой зональности — объяснение перезарядкой золя — весьма мало вероятно, так как система содержит в больших концентрациях  $SO_4^{2-}$ -или  $Fe(CN)_6^{3-}$ -ионы, в присутствии которых не может образоваться сколько-нибудь стабильный положительный золь. С этой точки зрения необъяснимо также действие малых количеств водородных ионов.

В соответствии со сказанным к. числа для солей аммония в отдельности также определялись при концентрации  $HCl$  (или  $H_2SO_4$ )  $= 0,0001 N$ . При этом к. число возрастало примерно в 4 раза по сравнению со значением, полученным без добавки кислоты. Это увеличение к. числа нельзя отнести за счет антагонизма, так как он заметно проявляется лишь при значительно больших концентрациях компонента с одновалентным ионом. Кроме того, новые значения к. числа (в присутствии кислоты) совпадают с таковыми для негидролизующихся солей редких земель и кобальтиаков (табл. 2). Коагуляция сильно гидролизующимся  $Th(NO_3)_4$  также проводилась в кислой среде (концентрация была равна  $0,0025 N$ ).

Таким образом гидролиз солей, взятых для коагуляции, сильно искажает и может вовсе уничтожить антагонистическое действие смесей.

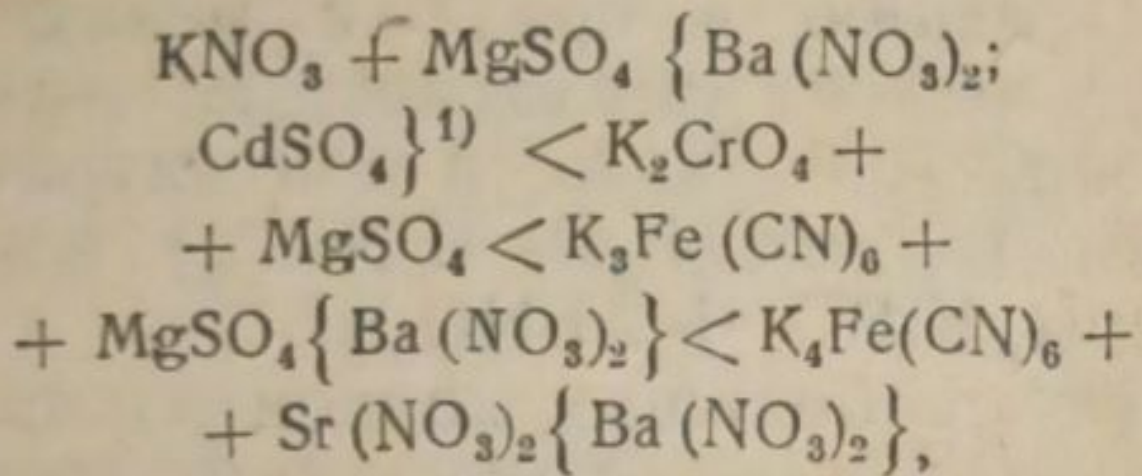
Переходим к рассмотрению результатов, полученных при коагуляции золя, перечисленными в табл. 1 смесями электролитов. Эти результаты представлены на рис. 6—10, где по осям координат от-

ложены концентрации электролитов в коагулирующей смеси в процентах от коагулирующей концентрации каждого из них в отдельности.

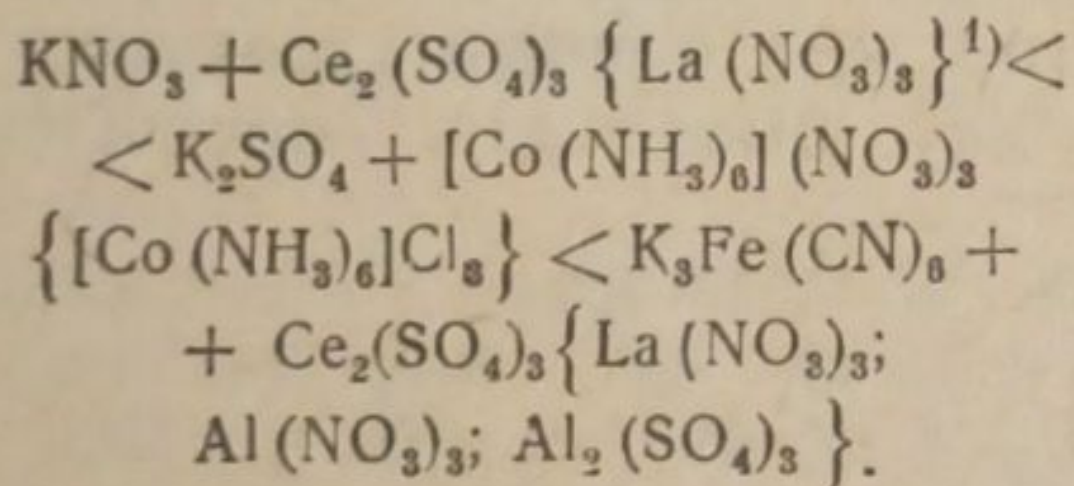
Прежде всего надо отметить, что во всех случаях, как показывают приведенные на рисунке кривые, антагонизм ионов сильно возрастает при увеличении валентности катиона второго компонента ( $Me^+ < Me^{2+} < Me^{3+}$ ), причем, в полном согласии с данными других авторов, для всех антагонистически действующих смесей характерна большая разница в коагулирующих концентрациях отдельно взятых компонентов. Лишь для смесей, составленных из различных солей калия (т. е. из  $1_n - n$ -валентных солей), при равных ( $KCl + KNO_3$ ;  $K_2SO_4 + KNO_3$ ) или близких ( $K_4Fe(CN)_6 + KNO_3$ ) значениях к. чисел наблюдается строгая аддитивность или лишь незначительный антагонизм (рис. 6).

По порядку возрастания антагонизма исследованные нами смеси солей различных кислот могут быть расположены в следующие ряды (рис. 6 и 8):

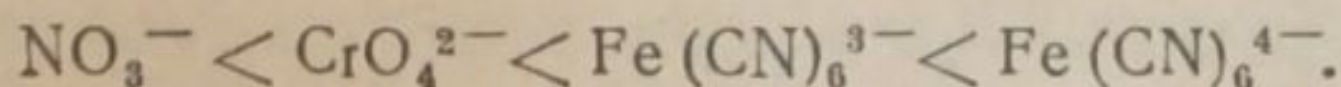
1-й ряд — смеси с  $Me^{2+}$ :



2 ряд — смеси с  $Me^{3+}$ :



Таким образом антагонистическое действие ионов при коагуляции указанными смесями существенно зависит от валентности аниона, входящего в смесь в преобладающей концентрации (анион соли калия), т. е. положительные отступления от аддитивности возрастают в направлении



В то же время индивидуальные свойства многовалентного катиона —  $Me^{2+}$  или  $Me^{3+}$ , а также второго аниона, находящегося в растворе в малой концентрации (анион при 2-м компоненте), оказывают лишь сравнительно слабое влияние.

Совершенно иная картина наблюдается в смесях, содержащих в достаточно большой концентрации сульфат-ион, как в этом можно убедиться, сравнивая рис. 6 и 8 с рис. 7 и 9. Эти смеси, составлен-

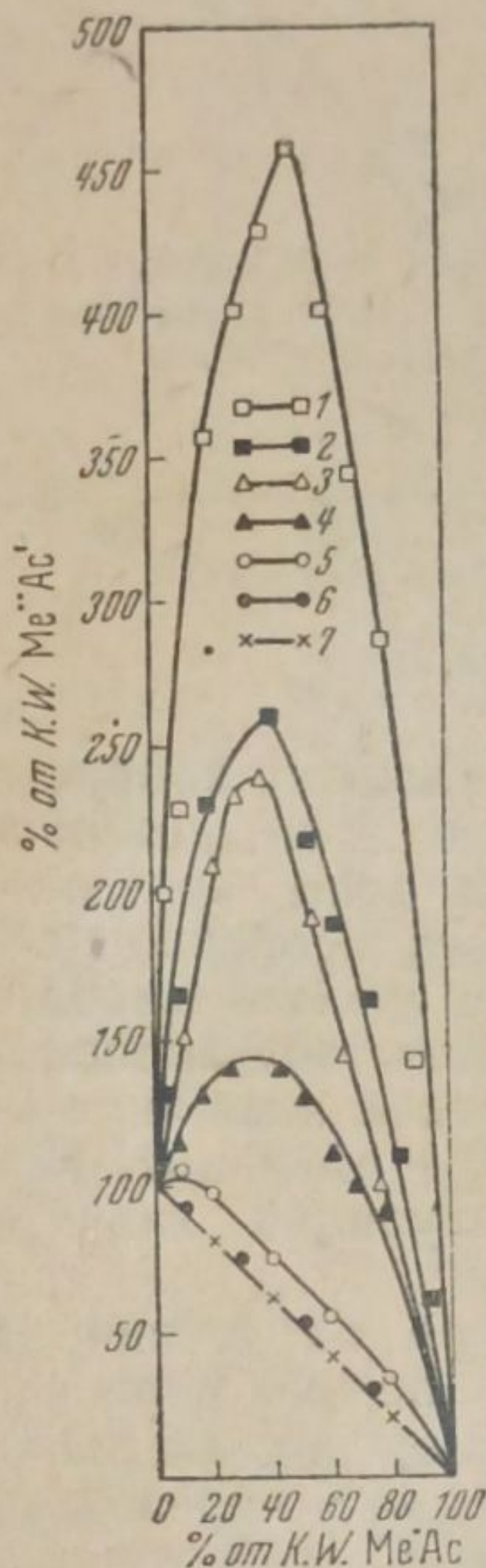


Рис. 6

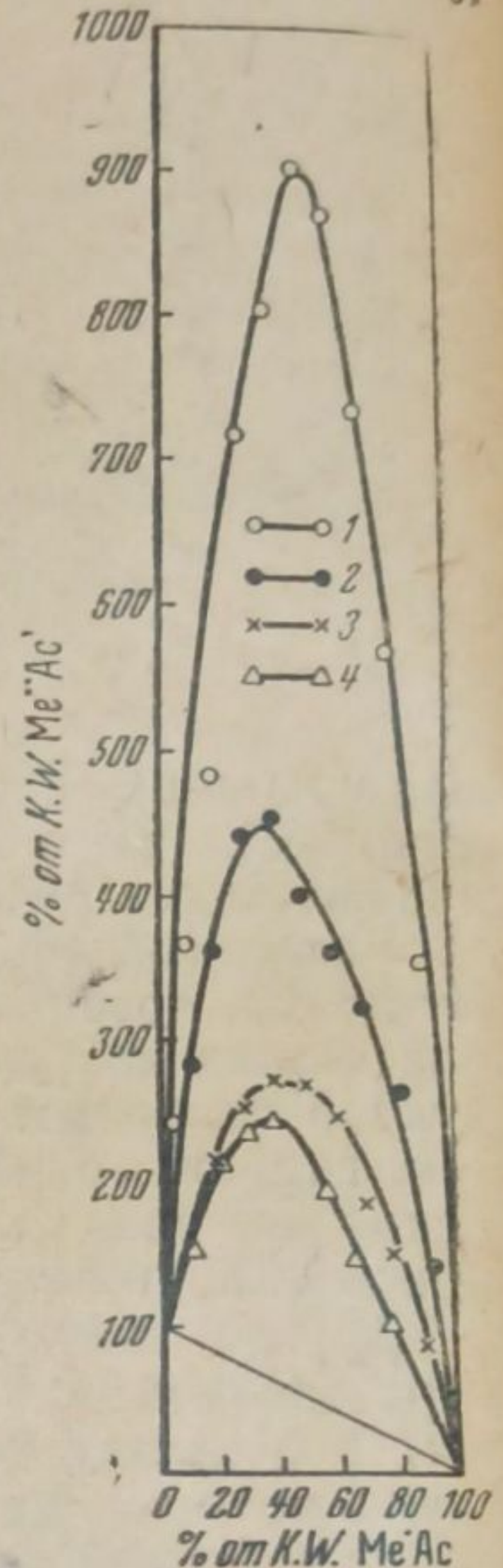
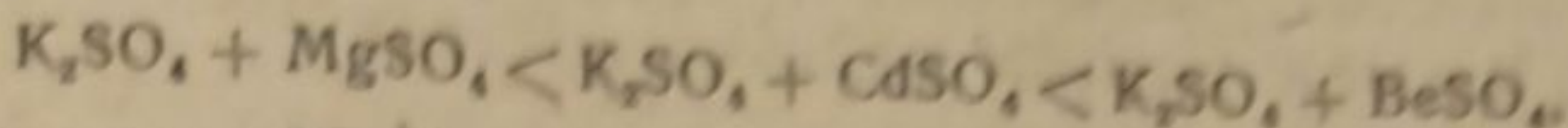


Рис. 7

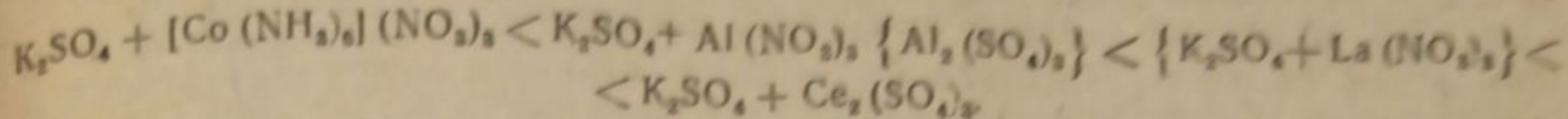
<sup>1)</sup> Данные для солей, заключенных в фигурные скобки, на рис. 6—9 не нанесены, они дают почти совпадающие кривые.

ные по преимуществу из двух сернокислых солей, дают значительно большие отклонения от аддитивности, чем комбинации 1-го и 2-го рядов, в которых входили соли различных кислот. Но особенно характерно, что антагонизм в этом случае резко зависит от индивидуальных особенностей многовалентных катионов (при одинаковой их валентности). По порядку роста отступлений от аддитивности эти смеси располагаются в следующие ряды:

3-й ряд — смеси с  $Me^{2+}$ :



4-й ряд — смеси с  $Me^{3+}$ :



И наконец, необычайно сильный антагонизм наблюдается для смесей  $K_2SO_4 + Th(NO_3)_4$  (рис. 10).

Таким образом, исследованные нами смеси, в состав которых входили индифферентные по отношению к мицелле анионы (не потенциалобразующие), могут быть разбиты на 2 типа по характеру их антагонистического действия на золь.

Первый тип охватывает смеси, составленные из солей различных кислот, антагонистическое действие которых на золь в ряду катионов одинаковой значности определяется в основном валентностью аниона, находящегося в растворе в преобладающей концентрации, и очень мало зависит от индивидуальных особенностей многовалентного катиона. Второй тип включает смеси, содержащие в качестве одного из компонентов сульфат калия, которые проявляют не только более резкое антагонистическое действие, но в которых определенным образом проявляются и индивидуальные особенности многовалентного катиона.

Если принять вообще, что антагонистическое действие ионов при коагуляции является следствием междуионных взаимодействий в интермицеллярной жидкости, изменяющих коагулирующую способность ионов-коагуляторов, то несомненно, что в случае второго типа смесей это взаимодействие имеет иной характер, чем в случае комбинаций 1-го типа.

Как известно, сульфаты щелочных металлов обладают большой склонностью давать двойные или комплексные соли с различными

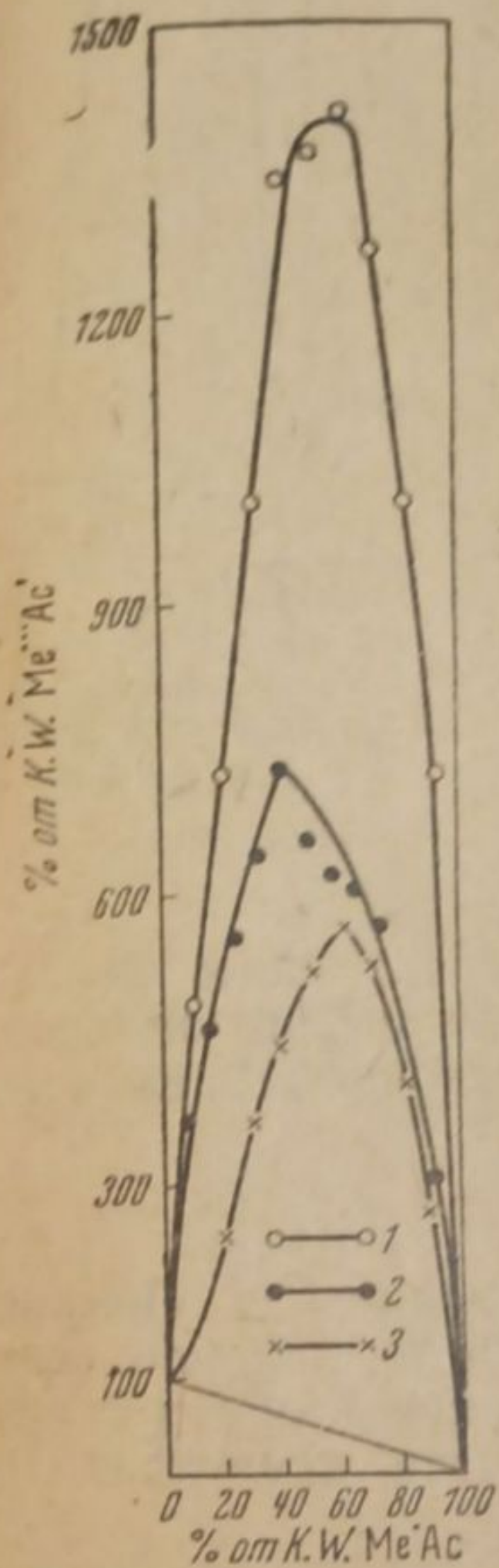


Рис. 8

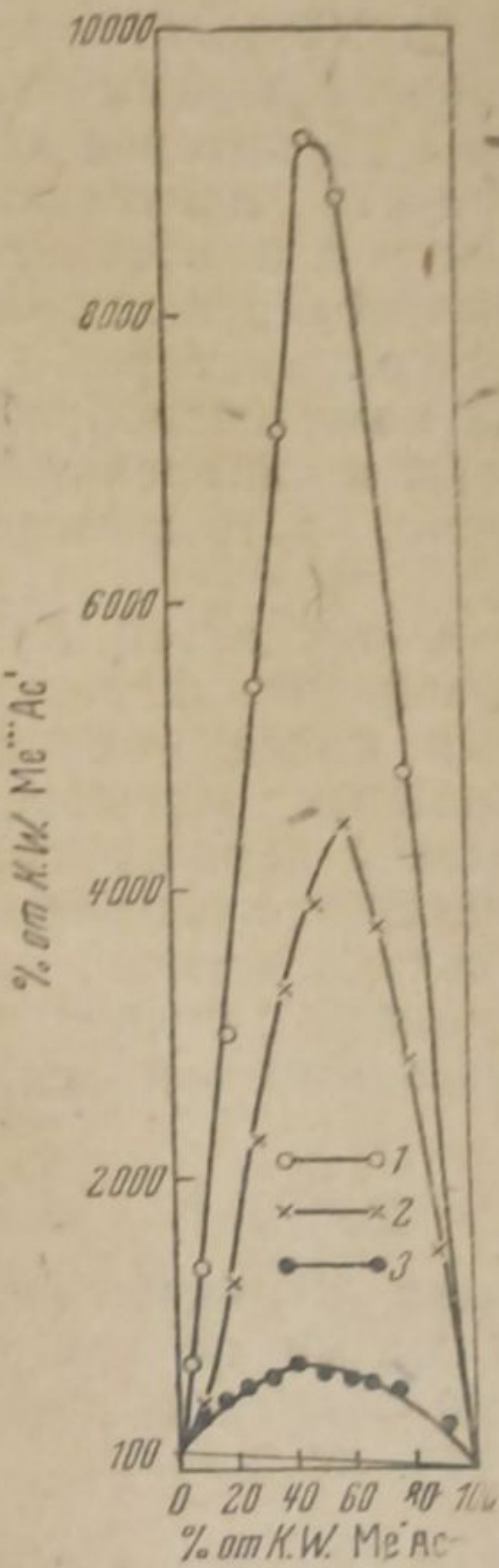


Рис. 9

многовалентными ионами. Считается, что в разбавленных водных растворах эти двойные соли нацело диссоциируют, давая ионы простых солей (как, например, соли типа шенита,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  или всем известные квасцы). Однако в достаточно концентрированных растворах вполне вероятно и частичное образование комплексных ионов—сульфат-ионов—типа  $[Me(SO_4)_n]$  (где  $n=2, 4, 6$ , иногда 3,5), стойкость которых возрастает с увеличением валентности и уменьшением радиуса центрального атома.

Для металлов бериллия и редкоземельных (La, Ce), а также Th, как известно, образование комплексных сульфатосоединений весьма характерно. Последние сравнительно мало растворимы в воде, но при тех концентрациях, с которыми приходится иметь дело при коагуляции, выделения осадков нами не наблюдалось, и смеси электролитов оставались прозрачными, так что процесс коагуляции не осложнялся образованием новой твердой фазы (в случае смеси  $K_2SO_4 + Th(NO_3)_4$ , впрочем, раствор, несомненно, был пересыщенным мало растворимой солью  $K_2[Th(SO_4)_3]$ , которая действительно выделялась, спустя длительный промежуток времени). Именно для всех этих смесей с  $SO_4^{2-}$ -ионами и был обнаружен сильный антагонизм, особенно с солями тория.

В первых же двух рядах комплексообразование весьма мало вероятно, и взаимодействие между ионами имеет, очевидно, чисто электростатический характер.

Из всего сказанного можно сделать пока что лишь качественный вывод, что характер антагонистического действия смесей определяется характером междуионных взаимодействий, и если в случае смесей первого типа антагонизм может быть отнесен за счет междуионных взаимодействий электростатического характера в смысле теории Дебая, то в случае смесей с сульфат-ионами мы, несомненно, имеем дело с эффектом, вызванным комплексообразованием, намного перекрывающим первый.

#### ВЫВОДЫ

1. Исследована коагуляция отрицательного золя  $AgJ$  смесями электролитов с индифферентными по отношению к мицелле золя ионами, причем разработана методика графического определения коагулирующих концентраций по кривым: скорость коагуляции — концентрация.

2. За исключением смесей солей калия (т. е.  $1_n - n$ -валентных солей), коагулирующее действие которых подчиняется закону аддитивности или дает лишь незначительные положительные отклонения, все остальные из исследованных смесей, содержащие соли калия ( $1_n - n$ ) и соли многовалентных металлов (типа  $2-1_2, 3-1_3, 4-1_4$ , а также  $2-2$  и  $3_2-2_3$ ), обнаруживают в большей или меньшей степени антагонистическое действие, которое тем сильнее, чем больше валентность катиона второй соли.

3. Смеси с многовалентными катионами одной значности по характеру их антагонистического действия распадаются на 2 типа.

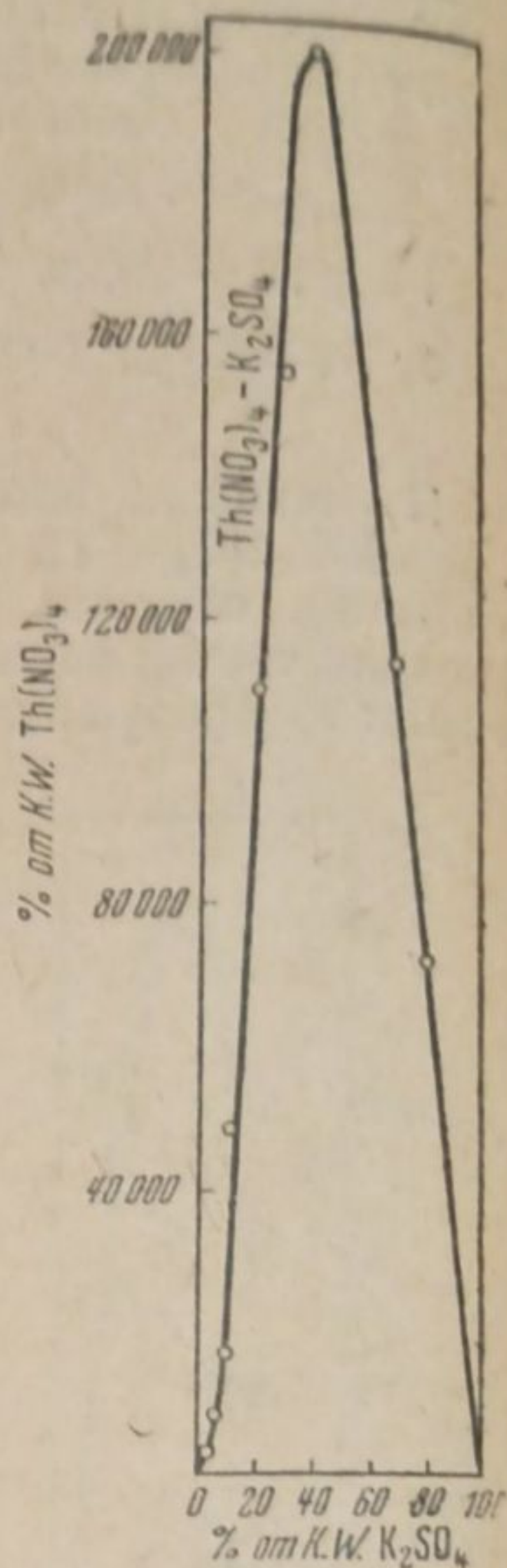
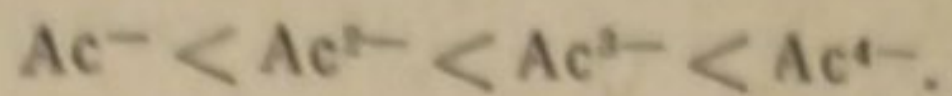


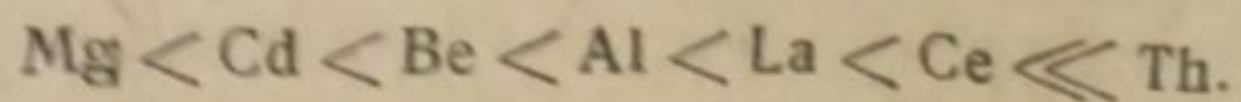
Рис. 10

Для 1-го типа смесей, составленных из солей различных кислот, характерны зависимость антагонистического действия катионов от валентности аниона, входящего в смесь в преобладающей концентрации, и сравнительно малое влияние индивидуальных свойств многовалентного катиона. Анионы располагаются в следующий ряд по возрастанию антагонизма:



Для 2-го типа (смеси сульфатов), проявляющего значительно больший антагонизм, напротив, характерна резкая зависимость антагонизма от природы многовалентного катиона.

4. Если признать, что антагонизм ионов при коагуляции является, главным образом, следствием разнообразных взаимодействий между ионами в растворе, приводящих к изменению эффективной коагулирующей концентрации, то в смесях 1-го типа проявление его, вероятно, обусловлено взаимодействием чисто электростатического характера, тогда как в смесях второго типа, несомненно, сказывается также и эффект комплексообразования, в тем большей степени, чем более склонен к образованию комплексных ионов многовалентный металл:



Поступило в редакцию  
27 мая 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Pauli, Elektrochem. Koll., 1929, S. 140; Pauli u. Wittenberg, Koll. Z., 50, 1228, 1930.
2. Wo. Ostwald, Koll. Z., 73, 301, 1935; 75, 39, 297, 1936.
3. Kruyt, Proc. Acad. Sci. Amsterd., 38, 464, 1935.
4. Kargin, Acta Physicochimica URSS, 1, 729; 2, 33, 1935; Журнал физич. химии, 6, 842, 1935.
5. Д. Денинь и А. Бромберг, Журнал физич. химии, 12, 5—6, 1938.
6. Fajans u. Erdey-Gruz, Z. physik. Chem., A 158, 97, 1932.
7. Verway u. Kruyt, Z. physik. Chem., A 167, 137, 149, 312, 1934; Kruyt u. Cusow, Z. physik. Chem., A 172, 49, 56, 1935.
8. Wo. Ostwald u. K. Hoffmann, Koll. Z., 80, 186, 1937.



## КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ СМЕСЯМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### II. НОВЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ АНТАГОНИЗМА ИОНОВ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ

Л. К. Лепинь и А. В. Бромберг

Для обоснования рационального метода обработки опытных данных по коагуляции смесями электролитов разберем предварительно следующие вопросы: 1) какой вид должна иметь теоретическая линия аддитивности, 2) какую величину следует выбрать для количественной оценки отступлений от аддитивности.

До сих пор всеми исследователями а priori принималось, что аддитивность коагулирующего действия смеси электролитов на золь должна выражаться прямой линией, соединяющей точки осей координат, которые отвечают значениям коагулирующих концентраций отдельно взятых электролитов ( $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ). Нетрудно показать, однако, что строго прямолинейная зависимость  $\frac{C_1}{\gamma_1}$  от  $\frac{C_2}{\gamma_2}$  может иметь место лишь при определенных условиях.

В самом деле, скорость коагуляции является функцией от концентрации электролита-коагулятора и при некотором предельном значении последней достигает максимальной и постоянной величины<sup>1)</sup> (быстрая коагуляция). В общем случае эта функция неодинакова для различных электролитов. Можно ожидать трех различных форм для кривой аддитивности в зависимости от условий, в каких проводится опыт.

Обратимся к рис. 1, на котором изображены две кривые

$$\frac{v_k}{v_{\max}} = f\left(\frac{C}{\gamma}\right)$$

для  $K_3Fe(CN)_6$  и  $MgSO_4$ . Если мы хотим достигнуть максимальной скорости коагуляции, действуя смесью обоих электролитов, то это можно осуществить тремя путями:

1. Сначала вводим в золь первый электролит в количестве, например,  $0,85 \gamma_1$ , что соответствует скорости коагуляции  $v_k = 0,3 v_{\max}$ ; для достижения  $v_{\max}$ , как это видно из рис. 1, необходимо, далее, добавить  $0,27 \gamma_2$  второй соли, что даст в сумме  $1,12$  вместо  $1,0$ , т. е. разница составит  $\Delta = +0,12$ . Так же получаем и для остальных точек линии аддитивности сумму  $> 1,0$ , т. е. эта кривая на графике  $\frac{C_1}{\gamma_1}$  как функции от  $\frac{C_2}{\gamma_2}$  должна быть выпуклой по отношению к оси абсцисс.

<sup>1)</sup> Под скоростью коагуляции здесь, как и в первом сообщении (см. 1 часть), мы понимаем не убыль общего числа частиц в единицу времени, т. е. не  $\frac{d\Sigma n}{dt}$ , а относительное увеличение среднего объема частицы в единицу времени, т. е.  $d\frac{v_x}{v_0}$ .

2. При обратном порядке введения в золь электролитов получаем сумму  $< 1,0$ , а именно  $0,88$  ( $\Delta = -0,12$ ), т. е. линия аддитивности будет, наоборот, вогнутой.

3. Лишь при одновременном добавлении обоих электролитов положительные и отрицательные отклонения первых двух электролита действуют в совершенно одинаковых условиях, и мы получаем для аддитивности строго прямую линию.

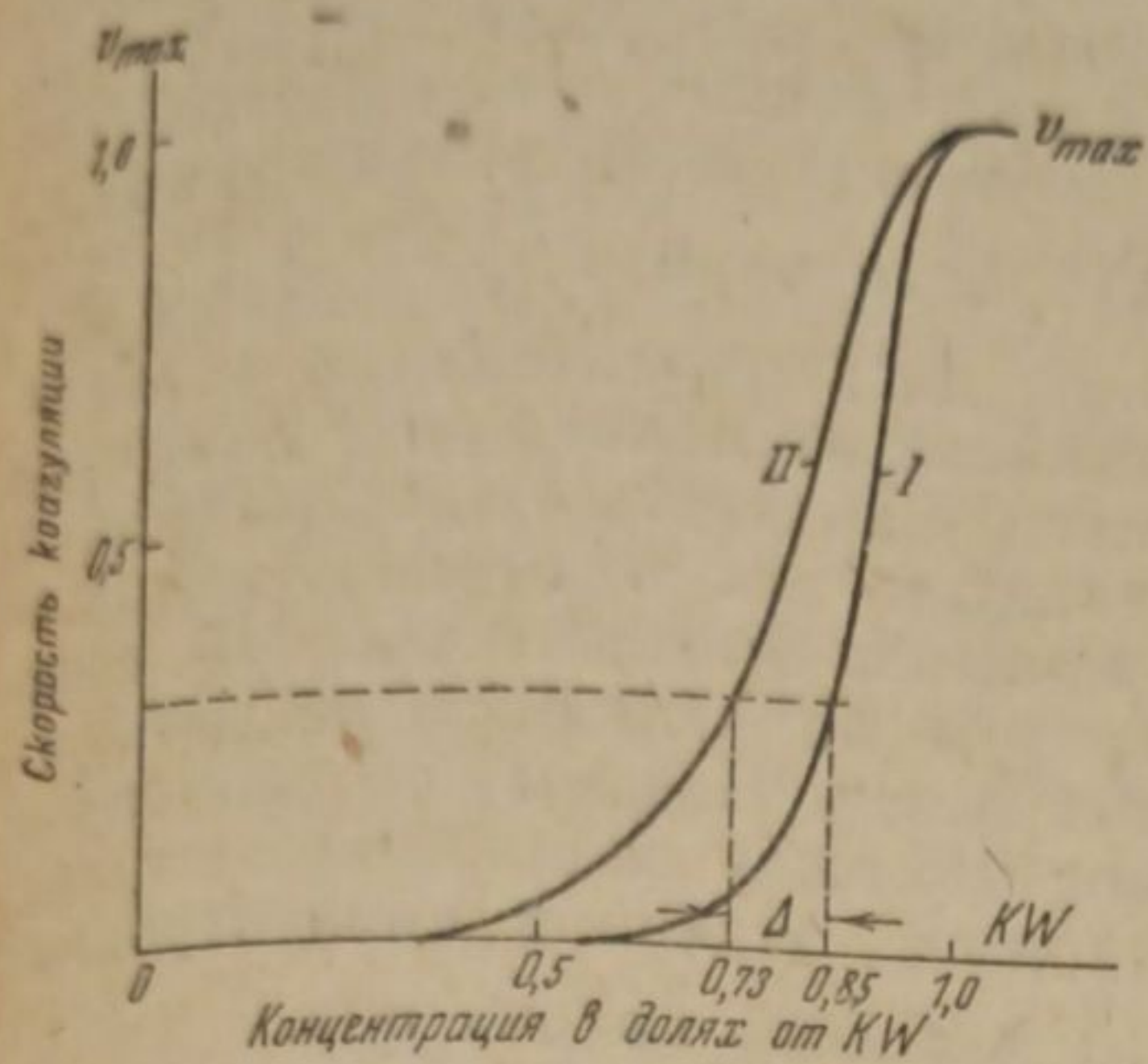


Рис. 1. I —  $K_3Fe(CN)_6$ , II —  $MgSO_4$

Очевидно, что порядок смешения электролита с золью не сможет изменить прямолинейной формы кривой аддитивности лишь в случае полного совпадения обеих частных кривых коагуляции  $\frac{v_k}{v_{max}} = f\left(\frac{C}{\gamma}\right)$ .

Из приведенных рассуждений непосредственно вытекает ответ на второй из поставленных выше вопросов — о выборе величины для количественной характеристики отступлений и от аддитивности.

Если имеет место случай 3, то  $v_{max}$  достигается при соотношениях компонентов в смеси, равных

$$n \gamma_1 + (1 - n) \gamma_2,$$

где  $n \leq 1,0$ , и при общепринятом способе выражения аддитивности будет характеризоваться уравнением прямой линии в отрезках на осях координат

$$\frac{n \gamma_1}{\gamma_1} + \frac{(1 - n) \gamma_2}{\gamma_2} = 1,$$

а всякое отступление от аддитивности — неравенством

$$\frac{n \gamma_1}{\gamma_1} + \frac{(1 - n) \gamma_2}{\gamma_2} \neq 1.$$

В случае знака  $>$  будет иметь место антагонизм, а при обратном  $<$  — сенсбилизация.

Обычно концентрация 1-го компонента смеси (с коагулирующей концентрацией, равной  $\gamma_1$ ) варьируется произвольно, пробегая ряд значений

$$C_1 = n \gamma,$$

где  $0 \leq n \leq 1$ , а концентрация 2-го компонента  $C_2$  находится опытным путем. Тогда при аддитивности

$$C_2 = (1 - n) \gamma_2,$$

а при антагонизме

$$C_2 > (1 - n) \gamma_2.$$

Положительные отступления от аддитивности, таким образом, могут быть выражены или отношением

$$\frac{C_2}{\gamma_2} > 1 - n \tag{1}$$

(при аддитивности, равной  $1 - n$ ) или отношением

$$\frac{C_2}{(1 - n) \gamma_2} > 1,0 \quad (2)$$

(при аддитивности, равной 1,0).

Последнее отношение, показывающее, во сколько раз концентрация данного электролита в смеси с другим электролитом превышает ту, которая теоретически отвечает закону аддитивности (т. е. концентрацию гипотетической «аддитивной смеси»), и является той величиной, которая дает количественную оценку антагонизму ионов.

В дальнейшем  $\frac{C_2}{(1 - n) \gamma_2}$  обозначается просто через  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ .

Как вытекает из полученных нами экспериментальных данных<sup>1</sup>, антагонистическое действие ионов зависит от целого ряда факторов, из которых особенно важны: концентрация взятых электролитов и валентность ионов — как положительных, так и отрицательных, — входящих в состав смеси (см. ряды ионов в 1-й части работы), тогда как взятые в отдельности эти факторы не являются решающими для проявления антагонистического эффекта. Поэтому не рационально искать функциональной зависимости между величиной отступлений от закона аддитивности и, например, заданной концентрацией 1-го компонента  $C_1$  или  $\frac{C_1}{\gamma_1}$ , как это делалось до сих пор.

Интегральной величиной, объединяющей указанные выше факторы, является, как известно, предложенная Льюисом и Рандалем<sup>2</sup> ионная крепость раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum C \nu_i z_i^2,$$

где  $C$  — молярная концентрация электролита,  $\nu_i$  — число ионов сорта  $i$ , на которые распадается молекула электролита,  $z_i$  — валентность иона сорта  $i$ , причем суммирование распространяется по всем ионам.

Если правильно предположение, что положительные отступления от аддитивности являются следствием междуионных взаимодействий в растворе, то можно ожидать, что в случае, когда эти взаимодействия имеют чисто электростатический характер (кулоновские силы),

$\frac{\gamma}{\gamma_0}$  будет, по крайней мере в первом приближении, общей функцией от  $\sqrt{I}$  для всех ионов-коагуляторов одинаковой значности, независимо от их индивидуальных особенностей. Напротив, когда в исследуемой смеси возможны осложнения во взаимодействии ионов, — например, комплексообразование, — то значения величины  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  для такой смеси электролитов должны выпадать из общей зависимости.

Эти предположения, как видно будет из дальнейшего, действительно подтверждаются при обработке полученных нами в 1-й части этого исследования экспериментальных данных путем графического выражения величины  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  как функции от корня квадратного из ионной крепости растворов исследованных смесей электролитов.

Так как компоненты смесей вводились нами в золь иодистого серебра одновременно, то  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  могло быть вычислено по формуле (2).

При вычислении  $I$  учитывались все электролиты, присутствовавшие в среде, т. е. оба коагулирующих и  $\text{KNO}_3$  — собственный электролит золя; концентрацией избыточного  $\text{KJ}$  мы пренебрегали, так как большую часть его можно считать адсорбированной на частицах золя. Вообще же количество его настолько мало сравнительно

с общим содержанием солей в растворе, что на результатах оно не должно отражаться.

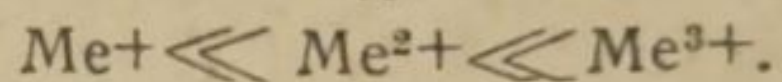
Полученные кривые зависимости  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  от  $\sqrt{I}$  представлены на рис. 2, 3 и 4.

Из рассмотрения кривых рис. 2 вытекает следующее:

1. Найденные опытным путем отступления от аддитивности  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ , характеризующие понижение коагулирующей способности катионов второго компонента (многовалентных), являются монотонно возрастающей функцией от корня квадратного из общей ионной крепости раствора при постоянной значности этих катионов и неизменном катионе 1-го компонента ( $K^+$ ).

2. Эта функция в первом приближении не зависит от индивидуальных особенностей катионов данной валентности 2-го компонента, а также и от природы анионов; сравнительно небольшое рассеяние точек можно отнести, повидимому, за счет менее существенного для явления антагонизма влияния индивидуальных особенностей ионов на поверхностный процесс, протекающий на границе раздела дисперсная фаза — раствор, а также, конечно, и за счет ошибок измерений.

3. Возрастание функции тем больше, чем выше значность катиона второй соли. При  $\sqrt{I} = const$  получаем следующий ряд катионов 2-го компонента по порядку роста отступлений от аддитивности  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ :



Таким образом отступления от аддитивности при коагуляции бинарными смесями электролитов отрицательного зеля  $AgJ$  являются в основном функцией от валентности иона коагулятора  $z$  и ионной крепости раствора  $I$ , т. е. функцией от величин, дающих электрическую характеристику раствора электролитов. Это весьма убедительно говорит в пользу ранее выдвинутого предположения о том, что антагонистическое действие электролитов в смесях в основном является следствием междуионных взаимодействий электростатического характера, снижающих коагулирующую способность ионов.

Иную картину мы получаем при рассмотрении рис. 3 и 4, где изображены кривые  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ ,  $\sqrt{I}$  для смесей, содержащих в качестве 1-го компонента сульфат калия. Для сравнения на эти графики перенесены также кривые 2 и 3 с рис. 2.

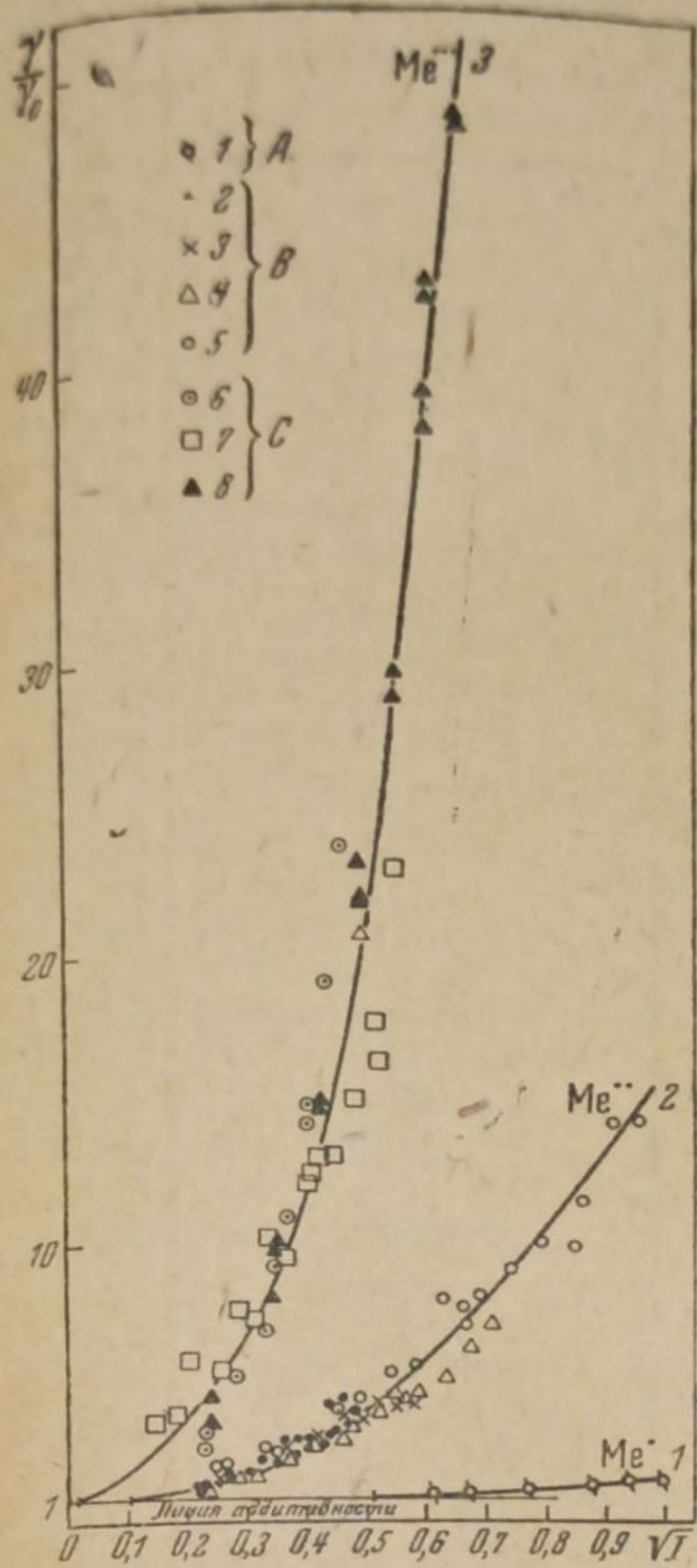
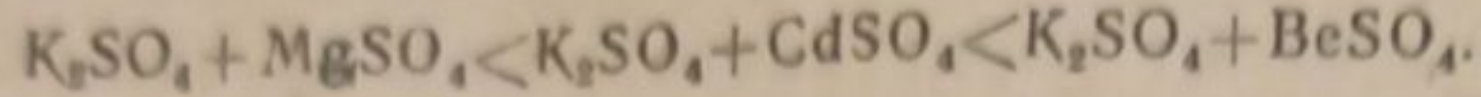


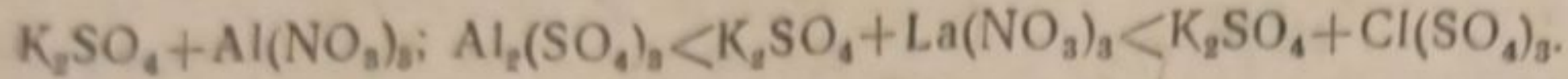
Рис. 2. А. 1 —  $KNO_3 - K_4Fe(CN)_6$ ; 2 —  $Ba(NO_3)_2; MgSO_4; CdSO_4 - KNO_3$ ; 3 —  $MgSO_4 - K_2CrO_4$ ; 4 —  $Ba(NO_3)_2; MgSO_4 - K_3Fe(CN)_6$ ; 5 —  $Ba(NO_3)_2; Sr(NO_3)_2 - K_4Fe(CN)_6$ ; В. 6 —  $\alpha a(NO_3)_3; Ce_2(SO_4)_3 - KNO_3$ ; 7 —  $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3; Co(NH_3)_6Cl_3 - K_2SO_4$ ; 8 —  $\alpha a(NO_3)_3; Al(NO_3)_3; Ce_2(SO_4)_3 - K_3Fe(CN)_6; Al_2(SO_4)_3 - K_3Fe(CN)_6$

Как видно, функция  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ ,  $\sqrt{I}$  для приведенных комбинаций растет значительно быстрее с увеличением  $\sqrt{I}$ , причем скорость роста зависит не только от значности, но и от индивидуальных свойств исследованных катионов. Здесь мы снова получаем уже найденные в первой работе ряды, в которые располагаются смеси по возрастающему значению  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  при  $\sqrt{I} = \text{const}$ :

I. Смеси с  $\text{Me}^{2+}$



II. Смеси с  $\text{Me}^{3+}$



Эти соотношения становятся вполне понятными, если принять во внимание наряду с междуионными взаимодействиями электростатического характера также возможность образования простейшими

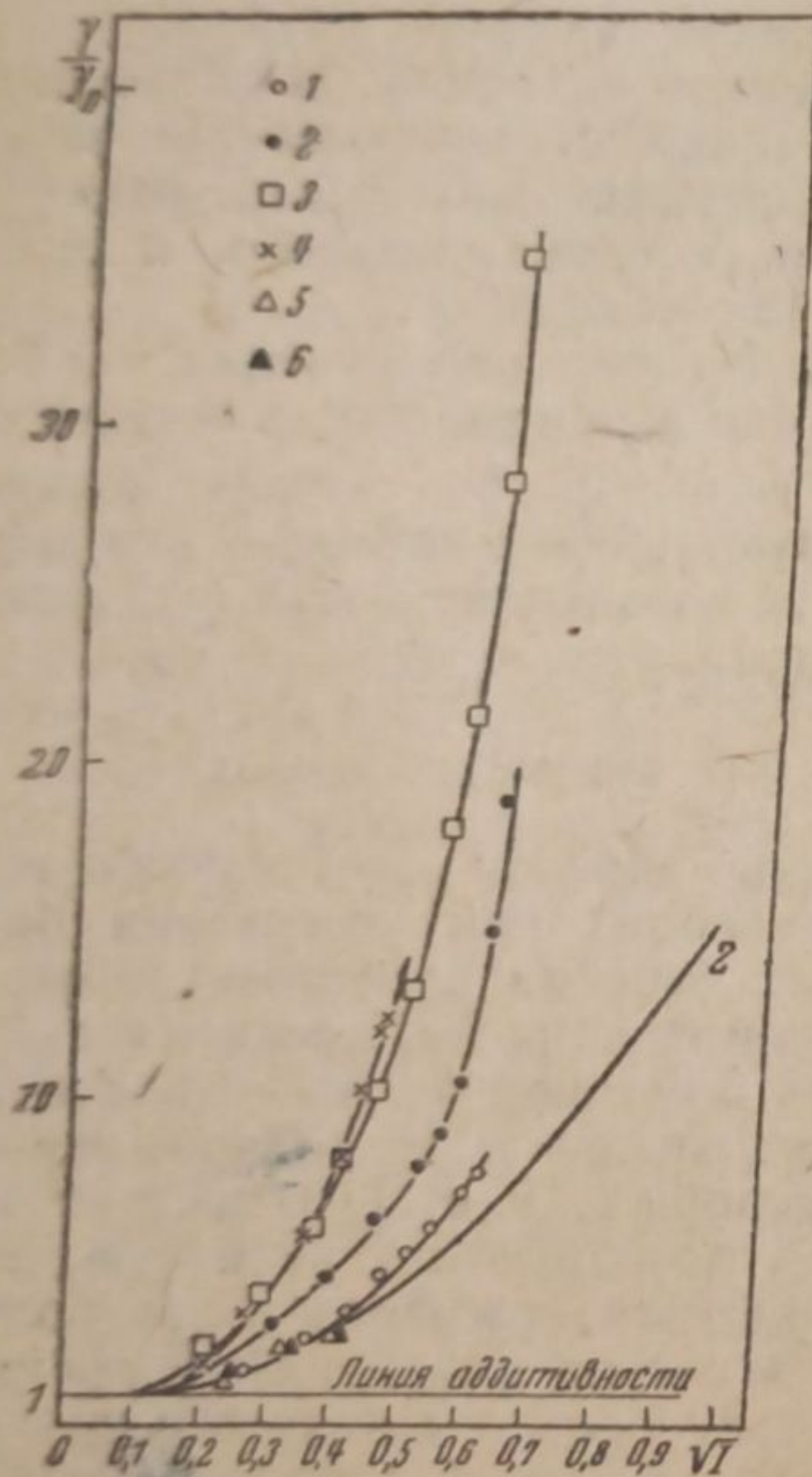


Рис. 3. 1 —  $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , 2 —  $\text{CdSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , 3 —  $\text{BeSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , 4 —  $\text{CdCl}_2 - \text{KCl}$ , 5 —  $\text{CdCl}_2 - \text{KNO}_3$ , 6 —  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{KCl}$

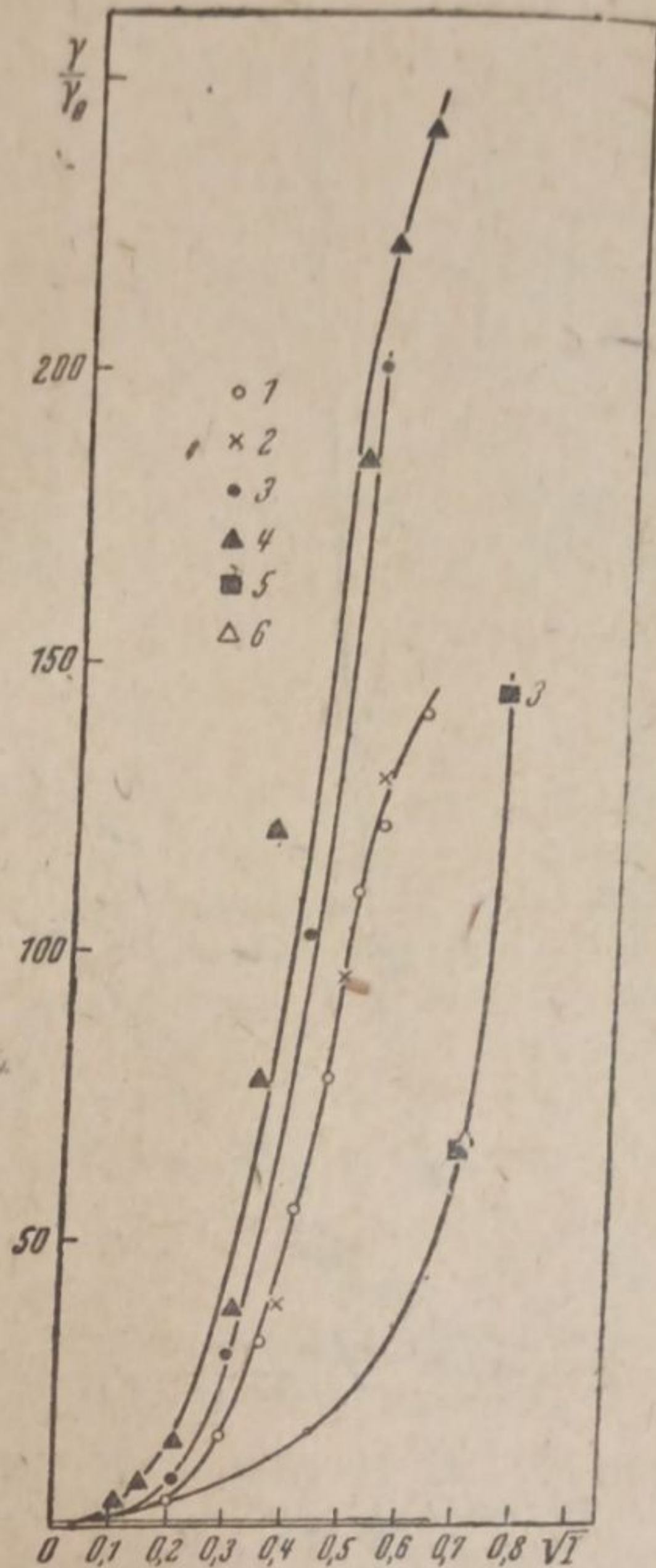


Рис. 4. 1 —  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , 2 —  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , 3 —  $\alpha - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , 4 —  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , 5 —  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 6 —  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

ионами смеси более сложных комплексов. Как раз в указанных случаях и следует ожидать их появления, причем многозначные катионы ( $\text{Me}^{2+}$  и  $\text{Me}^{3+}$ ) теряют свою индивидуальность, входя в образующиеся комплексные сульфатоанионы. Как и предполагалось выше, значения  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$

для этих комбинаций электролитов действительно выпадают из общей зависимости  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  от  $\sqrt{T}$ .

Естественно, чем прочнее образующиеся комплексные анионы, т. е. чем меньше их обратная диссоциация, тем сильнее уменьшается концентрация свободных катионов  $Me^{2+}$  и  $Me^{3+}$  в растворе и тем соответственно больше отступления от аддитивности  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ , т. е. тем сильнее антагонизм.

Этим следует объяснить полученный порядок в расположении комбинаций электролитов в 1 и 2-м ряду. Действительно, первые члены обоих рядов —  $K_2SO_4 + MgSO_4$  и  $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$  или  $Al(NO_3)_3$  — дают легко распадающиеся в растворе соли типа шенита и квасцов. Однако в достаточно концентрированных растворах, с которыми приходится иметь дело, несомненно, следует допустить частично существование комплексных солей магния и алюминия, причем алюминевые соединения должны быть прочнее, что действительно и проявляется в значительно большем антагонистическом действии смесей сульфата калия с солями алюминия.

Соли берилля и церия (а также и лантана) дают чрезвычайно устойчивые комплексы с сульфатом калия  $K_2[Be(SO_4)_2]$  и  $K_3[Ce(SO_4)_3]$ , и для этих комбинаций как раз и обнаруживается особенно сильный антагонизм.

Напротив, кобальтиаки, которые не способны более к комплексообразованию, укладываются на общую кривую  $\frac{\gamma}{\gamma_0}, \sqrt{T}$ .

Надо также отметить, что элементы редких земель способны давать двойные соли с нитратами, чем, вероятно, и следует объяснить небольшие отклонения точек на кривой 3 рис. 2 к большим значениям  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  для смесей  $KNO_3 + La(NO_3)_3$  и  $Eu_2(SO_4)_3$  при высоких концентрациях нитрата калия.

Необычайно сильный антагонизм, полученный нами ранее для пары  $K_2SO_4 + Th(NO_3)_4$  (максимальное отклонение 250 000%), также легко объяснить образованием комплексной соли  $K_2[Th(SO_4)_3]$ . Если допустить, далее, что весь  $Th^{4+}$  связывается в указанный комплекс,

Таблица 1

$K_2SO_4$		$Th(NO_3)_4$			
мм/л	% к. ч.	мм/л найден.	мм/л вычисл.	% к. ч. найден.	% к. ч. вычисл.
0,68	0,50	0,02	0,23	286	3 285
1,70	1,25	0,24	0,56	3 428	8 000
3,40	2,50	0,60	1,13	8 571	16 143
6,80	5,00	1,20	2,27	17 142	32 428
13,60	10,00	3,40	4,53	48 571	64 714
27,20	20,00	7,00	9,07	100 000	124 571
40,80	30,00	10,00	13,60	154 286	182 857
54,40	40,00	14,00	18,13	200 000	259 000

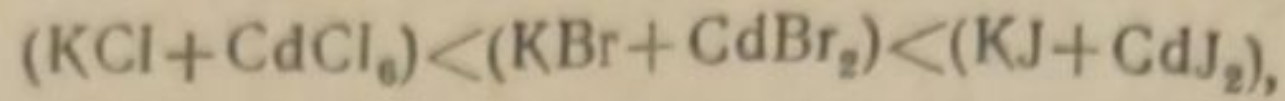
то из стехиометрических соотношений легко приблизительно рассчитать количество азотнокислого тория, необходимое в смесях с  $K_2SO_4$ , для коагуляции золя. Несколько полученных таким путем цифр приведено в табл. 1.

Как видно, вычисленные и наблюдаемые величины — одного порядка, но так как комплекс, несомненно, частично диссоциирует, то первые числа столбцов 4 и 6 несколько выше наблюдаемых, и совпадение тем лучше, чем больше концентрация  $K_2SO_4$ .

Прекрасной иллюстрацией к сказанному о влиянии комплексообразования на величину антагонизма являются кривые для комбинации галлоидных солей калия и кадмия, приведенные на рис. 5<sup>1)</sup>. В то

<sup>1)</sup> Эти кривые дают представление об антагонизме в обычной интерпретации.

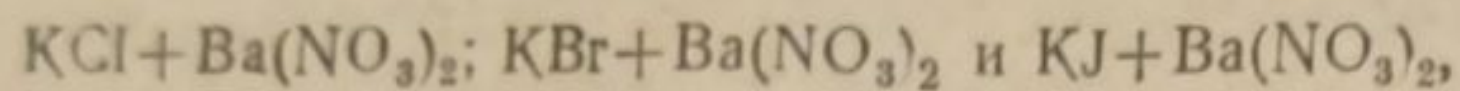
время как пара  $\text{KNO}_3 + \text{CdJ}_2$  дает антагонизм того же порядка, что и другие смеси типа  $(1-1) + (2-1_2)$ , комбинации  $\text{K Hal} + \text{Cd Hal}_2$  наруживают антагонизм, сильно возрастающий в направлении



в котором также растет и общеизвестная способность этих смесей к комплексообразованию.

Для этих случаев казалось бы возможным и другое объяснение, именно, увеличение стабильности золя, за счет введения в возрастающей концентрации потенциалопределяющих ионов  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\text{Cl}^-$ .

Однако это предположение не соответствует наблюдениям. Величина антагонизма для специально исследованных смесей



где появление комплексов весьма мало вероятно, почти не отличается от этой величины для комбинации типа  $(1-1) + (2-1_2)$ , не содержащих ионов галоида.

И действительно, значения  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  для  $\text{KCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  прекрасно ложатся на кривую 2 рис. 2. Следовательно, потенциалобразующие ионы специфически не действуют; причина обусловленного ими антагонизма та же, что и для индифферентных ионов. Этого и следовало ожидать, так как области концентраций, в которых, с одной стороны, достигается полнота стабилизации, а, с другой, проявляется антагонизм, совершенно различны. Для стабилизации достаточно сравнительно небольших количеств ионов, тогда как антагонизм проявляется заметным образом при значительно больших концентрациях. Так, по исследованиям Протаса и Гороховского максимум стабильности золь  $\text{AgJ}$  лежит при концентрации  $\text{KJ}$ , равной 0,001 моль/л, а максимум антагонизма по нашим данным лежит при концентрации  $\text{KJ}$ , равной 0,080 моль/л. При этих количествах  $\text{KJ}$  не может быть и речи о его стабилизирующем влиянии.

Интересно, что к. числа для галогенидов калия уменьшаются в направлении, обратном стабилизирующей способности иона галоида. Нами найдено:

	$\text{KJ}$	$\text{KBr}$	$\text{KCl}$
Коагул. концентр.	161,0	227,0	255,5
мм/л			

Заметное увеличение коагулирующей концентрации для галогидных солей кадмия при переходе от  $\text{CdCl}_2$  (5,1 мм/л) к  $\text{CdBr}_2$  (6,0 мм/л) и  $\text{CdJ}_2$  (9,25 мм/л) хорошо объясняется ростом в том же направлении склонности этих солей к аутокомплексообразованию.

Полученные нами выше кривые  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ ,  $\sqrt{I}$  легко поддаются математической обработке. При этом, конечно, наиболее интересным является нахождение вида функции  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  от  $(\sqrt{I}, z)$  для кривых рис. 2, которые передают эту зависимость для всех комбинаций электролитов, независимо от индивидуальных особенностей ионов, если

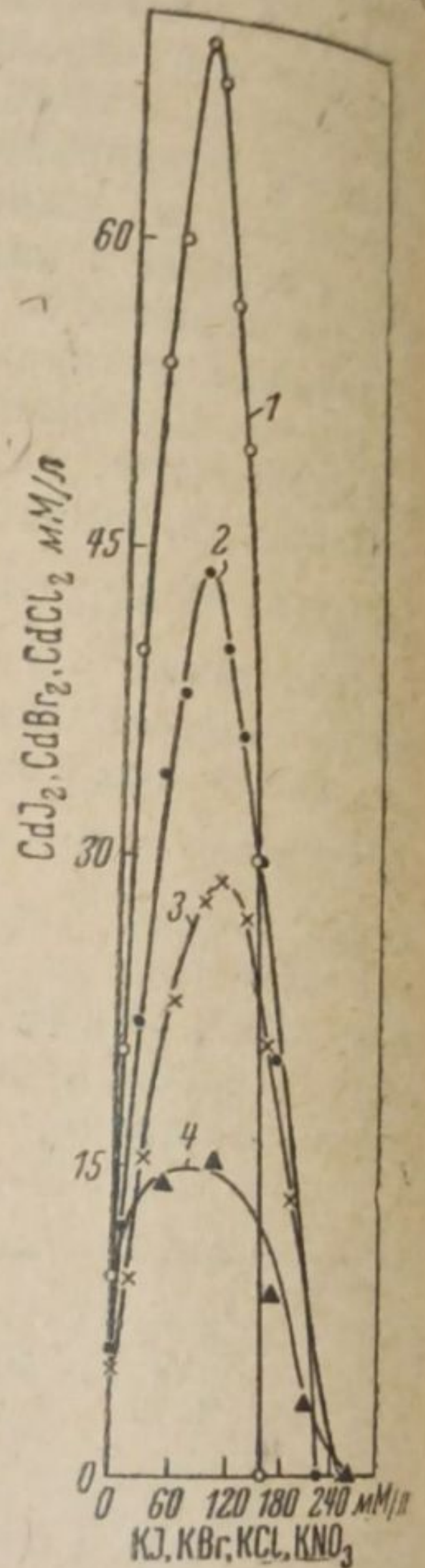


Рис. 5. 1 —  $\text{CdJ}_2 - \text{KJ}$ ; 2 —  $\text{CdBr}_2 - \text{KBr}$ ; 3 —  $\text{CdCl}_2 - \text{KCl}$ ; 4 —  $\text{CdJ}_2 - \text{KNO}_3$

только взаимодействия между последними в основном определяются кулоновскими силами и комплексообразование мало вероятно.

Значительный интерес должно также представить сопоставление этой эмпирически найденной зависимости между изменением коагуляционной концентрации ионов и изменением их зарядов и ионной крепости растворов с теми возможными изменениями активностей ионов смеси, которые даются современной теорией сильных электролитов.

Для смесей же, в которых основную роль играет комплексообразование, нахождение таких эмпирических зависимостей  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  от  $(z, \sqrt{I})$  не имеет смысла, так как функция должна еще зависеть и от индивидуальных особенностей ионов, что учесть невозможно. Кроме того, вычисленные по аналитическим концентрациям исходных солей ионные крепости представляют собой фиктивные величины, так как при этом не учитывается исчезновение простых и появление новых комплексных ионов.

Вообще говоря, для количественного исследования антагонистического действия таких смесей необходимо, конечно, знать изменение концентрации свободных ионов-коагуляторов в результате комплексообразования, для чего требуется предварительное определение константы диссоциации комплекса. Кроме того, во многих случаях в растворе одновременно может присутствовать несколько комплексов, как, например, для смеси  $KJ + CdJ_2 - K[CdJ_3], K_2[CdJ_4]$ , что сильно усложняет исследование.

Кривые рис. 2 удовлетворяют следующему эмпирическому уравнению, выражающему отступления от аддитивности при неизменном одновалентном катионе, в виде функции от заряда многовалентного иона  $z_+$  и ионной крепости раствора  $I$ :

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \exp_{10} \{ K_s \cdot z^2 (\sqrt{I} - \sqrt{I_2}) \}, \quad (3)$$

где  $K_s$  — константа, несколько меняющаяся при изменении  $z$ ,  $I$  — ионная крепость, отвечающая концентрации электролитов в коагулирующей смеси ( $I$  и  $II$  компоненты),  $I_2$  — ионная крепость, соответствующая коагулирующей концентрации отдельно взятого электролита с многовалентным катионом, для которого вычисляется

Таблица 2

$z = 2; K_2 = 0,367; \sqrt{I_2} = 0,1$

$\sqrt{I}$	$\frac{\gamma}{\gamma_0}$ набл.	$\frac{\gamma}{\gamma_0}$ вычисл.
0,1	1,00	1,00
0,2	1,40	1,35
0,3	1,97	1,80
0,4	2,76	2,80
0,5	3,87	4,20
0,6	5,42	5,40
0,7	7,60	7,50
0,8	10,70	10,50
0,9	14,94	13,50

отношение  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  (II компонент).

Константа имеет следующие значения:

при  $z = 1$   $K_1 = 0,485,$   
 $z = 2$   $K_2 = 0,367,$   
 $z = 3$   $K_3 = 0,315.$

Кривые, соответствующие уравнению (3) при значностях  $z = 1, 2$  и  $3$ , изображены на рис. 6 (кривые  $1a, б, в$ ), причем кружки отвечают значениям  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ , найденным по экспериментальным кривым рис. 2.

Для сопоставления приводим так-

же в табл. 2 вычисленные и наблюдаемые значения  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  для  $z = 2$ .

Как видно из рис. 6 и табл. 2 эмпирическая формула (3) передает вполне удовлетворительно опытные результаты, по крайней мере для исследованного случая.



Перепишав формулу (3) в виде

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\exp_{10}(-K_z z^2 \sqrt{I_2})}{\exp_{10}(-K_z z^2 \sqrt{I})}$$

и приняв во внимание выражение для коэффициента активности данного сорта ионов по Дебаю (предельное уравнение Дебая)

$$f = \exp_{10}(-0,5 z^2 \sqrt{I})^1,$$

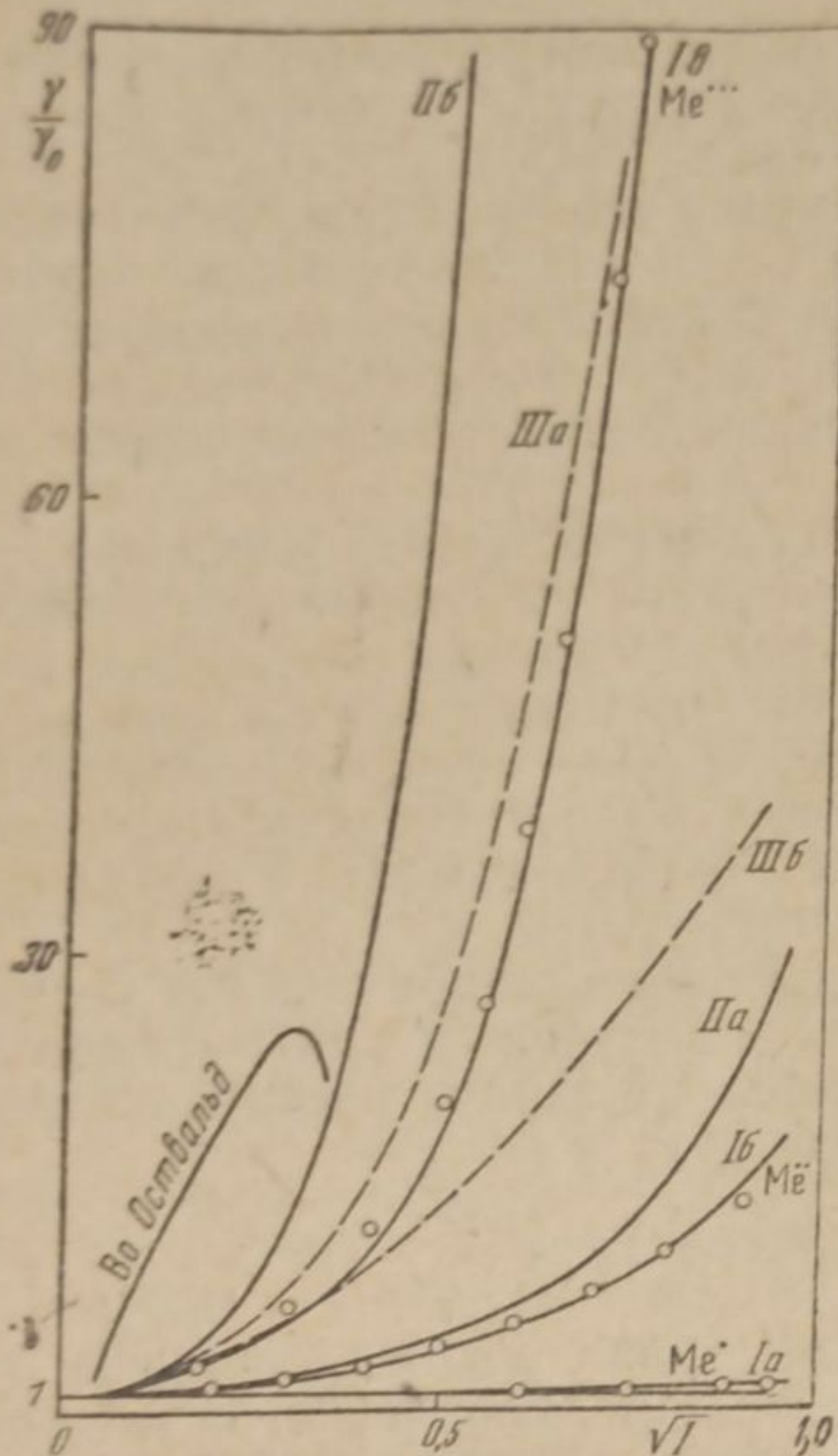


Рис. 6

получим

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left(\frac{f_2}{f}\right)^{\frac{K_z}{0,5}} = \left(\frac{f_2}{f}\right)^{k_z}, \quad (4)$$

где  $f$  и  $f_2$  — коэффициенты активности катиона второго компонента в смеси с другим и в чистом растворе, а  $\frac{K_z}{0,5} = k_z$  — постоянная величина, несколько меняющаяся с увеличением значности иона при неизменном одновалентном катионе (калий).

Вычислив значения  $k_z$ , получим: для  $z = 1$

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left(\frac{f_2}{f}\right)^{0,97} \approx \left(\frac{f_2}{f}\right), \quad (4a)$$

для  $z = 2$

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left(\frac{f_2}{f}\right)^{0,734} \approx \left(\frac{f_2}{f}\right)^{\frac{3}{4}}, \quad (4b)$$

для  $z = 3$

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left(\frac{f_2}{f}\right)^{0,63} \approx \left(\frac{f_2}{f}\right)^{\frac{3}{5}}. \quad (4b)$$

Таким образом отклонения от аддитивности при коагуляции золь смесями электролитов количественно определяются отношением коэффициентов активности иона-коагулятора в растворе отдельно взятого компонента и в коагулирующей смеси, возведенным в степень  $k_z < 1,0$ .

На основе полученных результатов нетрудно далее перейти к активностям. Заметив, что произведение  $\gamma f$  равно активности данного сорта ионов, из уравнений (2) и (4) находим

$$\frac{C_2 f}{(1-n) \gamma_2 f_2} = \frac{a}{a_0} = \left(\frac{f_2}{f}\right)^{k_z - 1}, \quad (5)$$

где  $a$  — активность многовалентного иона в коагулирующей смеси, а  $a_0$  — в смеси, подчиняющейся закону аддитивности.

Так как  $k_z < 1,0$ , а  $\frac{f_2}{f_1} > 1,0$  и, следовательно,

$$\left(\frac{f_2}{f}\right)^{k_z} > 1, \text{ а } \left(\frac{f_2}{f}\right)^{k_z - 1} < 1,$$

<sup>1)</sup> Диэлектрическая константа среды принимается равной диэлектрической константе чистой воды  $D_0 = 81,3$  и абсолютная температура  $T = 291,2$ .

то получаем следующие неравенства:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} > 1,0 \text{ и } \frac{a}{a_0} < 1,0,$$

т. е. при замене коагулирующих концентраций активностями мы не приходим к выражению, отвечающему закону аддитивности для активностей, вычисленных по Дебаю.

Интересно отметить, что для ионов-коагуляторов различной значности отношение активностей  $\frac{a}{a_0}$  тем больше отличается от 1,0, чем выше значность иона.

В самом деле, если переписать уравнение (5) в следующей форме:

$$\frac{a}{a_0} = \left\{ 10^{0,5(\sqrt{I_2} - \sqrt{I})} \right\}^{-z^2(\kappa_z - 1)} = A^{-z^2(\kappa_z - 1)}$$

и принять во внимание значения  $\kappa_z$  из (4а), (4б) и (4в), а также что  $A < 1,0$ , то найдем

$$\left(\frac{a}{a_0}\right)_{z=1} \approx A_1^0; \quad \left(\frac{a}{a_0}\right)_{z=2} \approx A_2^1; \quad \left(\frac{a}{a_0}\right)_{z=3} \approx A_3^3.$$

Так как при  $\sqrt{I} = \text{const}$  и

$$(\sqrt{I_2})_{z=1} > (\sqrt{I_2})_{z=2} > (\sqrt{I_2})_{z=3}$$

имеет место неравенство

$$A_1 > A_2 > A_3,$$

то и подавно

$$1,0 \gg \left(\frac{a}{a_0}\right)_{z=1} > \left(\frac{a}{a_0}\right)_{z=2} > \left(\frac{a}{a_0}\right)_{z=3} \quad (6)$$

Таким образом, чем больше значность иона-коагулятора, тем отношение  $\frac{a}{a_0}$  меньше единицы.

Интересно сопоставить полученные нами результаты с теми объяснениями антагонизма ионов при коагуляции, которые были ранее предложены Фестером<sup>3</sup> и Оствальдом<sup>4</sup>.

Фестер нашел, что при коагуляции отрицательного зеля  $\text{AgJ}$  (5 мМ/л) смесями  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  наблюдается сильный антагонизм (максимум около 900%). Но если заменить найденные концентрации ионов их активностями, которые он вычислял по предельному уравнению Дебая, то эти последние довольно хорошо подчиняются правилу аддитивности.

Таким образом по Фестеру должны иметь место следующие соотношения:

если

$$\frac{C_1}{\gamma_1} + \frac{C_2}{\gamma_2} > 1$$

(антагонизм), то при замене аналитических концентраций  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $C_1$ ,  $C_2$  активностями должно быть равенство

$$\frac{a'}{a_1} + \frac{a''}{a_2} = 1$$

(аддитивность). Однако полученные Фестером результаты для пары  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  нельзя считать подтверждением указанной зависимости, так как они получены как раз на комплексобразующей смеси электролитов, как это вытекает из наших исследований.

Мы проверили соотношение, данное Фестером, на исследованных нами комбинациях электролитов, в которых комплексобразование

мало вероятно и для которых отступления от аддитивности пере-  
даются одной общей кривой  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ ,  $\sqrt{T}$  (рис. 2).

Для целей проверки вышеописанное уравнение аддитивности  
преобразовывалось следующим образом:

$$\frac{a'}{a_1} + \frac{a''}{a_2} = \frac{C'f'}{\gamma_1 f_1} + \frac{C''f''}{\gamma_2 f_2} = 1,$$

или

$$\frac{C''}{\gamma_2} = \frac{f_2}{f''} \left( 1 - \frac{C'f'}{\gamma_1 f_1} \right). \quad (7)$$

Заметив, что  $C' = n \gamma_1$ , при  $0 \leq n \leq 1$ , и поделив обе части уравне-  
ния на  $(1 - n)$ , получим

$$\frac{C''}{(1-n)\gamma_2} = \frac{f_2}{f''} \cdot \frac{1-n \frac{f'}{f_1}}{1-n}.$$

Левая часть полученного выражения есть не что иное, как  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ , т. е.  
величина, принятая нами для количественной характеристики отсту-  
плений от аддитивности. В правой части величины  $f_2$  и  $f''$ ,  $f_1$  и  $f'$  —  
коэффициенты активности катионов второго и первого компонентов  
смеси, которые вычислялись нами по предельному уравнению Дебая

$$f = \exp_{10}(-0,5z^2\sqrt{T}).$$

Найденные по этому уравнению величины  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  (при подстановке в  
правую часть опытных значений  $n$  и  $\sqrt{T}$ ) нанесены на рис. 6 в ви-  
де функции от  $\sqrt{T}$ , причем кривая *IIб* относится к трехзначным и  
*IIа* — к двухзначным катионам. Как видно из рис. 6, вычисленные  
кривые по (7) сильно расходятся с наблюдаемыми.

Далее, это уравнение нами было проверено при подстановке в  
правую часть значений  $f$ , вычисленных по второму приближению  
Дебая, при этом для выяснения влияния радиуса ионов были вы-  
браны следующие значения их для одно- и трехвалентного ионов:  
 $a = 2 \cdot 10^{-8}$  см (кривая *IIIа*, рис. 6), для одновалентного  $a = 2 \cdot 10^{-8}$  см  
и для трехвалентного  $a = 4 \cdot 10^{-8}$  см (кривая *IIIб*, рис. 6).

Как видно из рис. 6, указанное уравнение и в этом случае не  
совпадает с опытом, причем обнаруживается чрезвычайно сильная  
зависимость величины  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  от радиуса катиона второго компонента,  
чего в действительности не наблюдается.

Оствальд при построении количественной теории антагониз-  
ма ионов исходит из своего основного положения, что коагуляция  
наступает при концентрациях электролитов, при которых коэффи-  
циент активности ионов-коагуляторов, независимо от их природы,  
достигает одного и того же значения, равного примерно 0,75.

При действии же смесей коагуляция должна по Оствальду насту-  
пать при таком соотношении компонентов, при котором значение  
0,75 достигается некоторым средним коэффициентом активности обоих  
ионов-коагуляторов.

В цитированной работе автором вычислены на основе указанных  
предпосылок молярности электролитов в комбинациях  $(1-1) \div$   
 $\div (3-1_3)$  и  $(1_2-2) \div (3-1_3)$ , при которых должна наступать коа-  
гуляция. По этим данным нами вычислены значения  $\sqrt{T}$  и соответствую-

щие им величины  $\frac{C_2}{(1-n)\gamma_2} = \frac{\gamma}{\gamma_0}$ , которые и нанесены на рис. 6. Как

видно из рис. 6, кривая Оствальда имеет совершенно иной характер, чем опытная кривая. Подобные же соотношения имеют место и для комбинаций электролитов типа  $(1-1) + (2-1_2)$ .

Не говоря уже о том, что теоретические предпосылки Оствальда имеют чисто формальный характер и вряд ли могут быть физически интерпретированы, несовпадение с опытом вычисленной кривой указывает на непригодность теории.

### ВЫВОДЫ

1. Предложен новый способ оценки отступлений от аддитивности при коагуляции бинарными смесями электролитов.

2. Показано, что положительные отступления от аддитивности (антагонизм ионов) для комбинаций электролитов, междуионные взаимодействия которых в основном определяются кулоновскими силами, являются, при неизменном одновалентном катионе, функцией от значности многовалентного иона-коагулятора и от общей ионной крепости раствора и не зависят в первом приближении от индивидуальных особенностей ионов.

3. Найдено следующее эмпирическое уравнение для отступлений от аддитивности, наблюдаемых в смесях с неизменным одновалентным катионом (калием):

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \exp_{10} \{ K_z \cdot z^2 (\sqrt{I} - \sqrt{I_2}) \},$$

где константа  $K_z$  несколько уменьшается при увеличении значности многовалентного катиона.

4. Показано, что эти отступления от аддитивности могут быть выражены коэффициентами активности многовалентного иона-коагулятора, вычисленные по предельному уравнению Дебая—Гюккеля

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left( \frac{f_2}{f} \right)^K,$$

где

$$K < 1, \text{ а } K_{z=1} > K_{z=2} > K_{z=3}.$$

5. Значительно бóльшие отступления наблюдаются в смесях с комплексообразующими ионами, что можно объяснить прямым уменьшением концентрации коагулирующих катионов. Величина отклонений в этом случае сильно зависит от индивидуальных особенностей катионов при одинаковой их значности; она тем больше, чем больше их склонность к комплексообразованию.

6. В смесях электролитов с потенциалообразующими ионами антагонизм не может быть объяснен их стабилизирующим влиянием, антагонистическое действие здесь имеет ту же природу, что и у индифферентных ионов.

7. Показано, что выражения, предложенные Фестером и Оствальдом для количественных расчетов величины антагонизма при коагуляции бинарными смесями электролитов, не подтверждаются опытом.

Поступило в редакцию  
27 мая 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Лепинь и А. Бромберг, Журнал физич. химии, 13, 1, 1939.
2. Lewis a. Randall, J. Am. Chem. Soc., 43, 1112, 1921.
3. Цит. по Кройту: Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 38, 464, 1935.
4. Wo. Ostwald u. K. Goffman, Koll. Z., 80, 186, 1937.