

ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Е. А. Матерова и Ф. А. Белинская

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	914
II. Теории мембранных потенциалов	914
III. Электродные свойства ионообменных мембран	921
1. Минеральные мембраны	921
2. Мембраны на основе некоторых органических веществ	922
3. Мембраны из ионообменных смол	923

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы в нашей стране и за границей появилось большое число работ, посвященных теории и практике мембран из ионообменных веществ. Такие мембраны могут найти широкое применение в потенциометрическом анализе в качестве индикаторных электродов, а также в различных электролизных процессах.

Изучение мембран из ионообменных веществ началось еще в прошлом веке. Тогда случайно было обнаружено, что при разделении растворов электролитов некоторыми растительными и животными мембранами на границе раздела мембрана — раствор возникает разность потенциалов. Эти мембраны получили название полупроницаемых или селективных мембран, так как они обладали способностью пропускать одни вещества и задерживать другие. С тех пор электрохимические свойства селективных мембран изучали одновременно биологи и физико-химики¹⁻¹⁰.

Большое значение для развития электрохимии полупроницаемых мембран и применения их в качестве электродов сыграли работы по стеклянному электроду. Изучение электродных и ионообменных свойств стеклянных мембран и успешное применение стеклянного электрода для определения рН послужило толчком для создания обратимых электродов из других ионообменных веществ. Для этой цели были использованы различные минералы, глины, коллоиды, целлюлоза и другие вещества, способные в той или иной степени к обмену ионов. С 1949 г. для изготовления селективных мембран стали применять ионообменные смолы, на основе которых оказалось возможным получить электроды, обратимые к большому числу катионов и анионов.

В данной обзорной статье рассмотрены работы по теории мембранных потенциалов и применению ионитовых мембран из минеральных и органических ионитов в качестве обратимых электродов, причем наибольшее внимание уделено мембранам из ионообменных смол, как наиболее перспективным для практического применения.

II. ТЕОРИИ МЕМБРАННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Первая серьезная попытка создания теории мембранных процессов принадлежит Михаэлису^{9, 10}. Согласно его представлениям, мембрана имеет капиллярную структуру и ее пронизывают поры различных диаметров. Благодаря несоответствию в размерах пор, молекул и ионов

мембрана обладает ситовым действием, задерживая одни ионы и молекулы и пропуская другие. Чем меньше поры, тем большую роль играют силовые поля, связанные с наличием электрического заряда, адгезии, поверхностного натяжения на поверхности пор. Наибольшее значение имеет силовое поле, обусловленное электрическим зарядом. Этот заряд возникает благодаря адсорбции ионов на стенках пор, при этом образуется двойной электрический слой, за счет которого в порах мембраны происходят изменения подвижности ионов.

Величину ε , д. с., возникающей на границе двух растворов электролитов, разделенных мембраной, Михаэлис выражает уравнением, аналогичным выведенному Нернстом для диффузионного потенциала на границе двух растворов электролитов:

$$E = \frac{U_k - U_a}{U_k + U_a} \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

$$E = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{U_{k_1} + U_a}{U_{k_2} + U_a} \quad (2)$$

Уравнение (1) относится к случаю, когда мембрана разделяет растворы одного и того же электролита с концентрацией C_1 и C_2 . Уравнение (2) справедливо для случая, когда мембрана разделяет растворы разных электролитов одинаковой концентрации (электролиты имеют одинаковые анионы и разные катионы).

В уравнениях (1) и (2) U_k и U_a означают подвижности катиона и аниона в мембране, которые принимаются независимыми от концентраций. Из уравнения (1) можно рассчитать отношение подвижностей катиона и аниона в мембране, из уравнения (2) — отношение подвижностей двух разных катионов в мембране, если положить подвижность аниона равной нулю.

Теория Михаэлиса сыграла важную роль в электрохимии мембранных явлений. Однако ее основные уравнения (1) и (2) носят приближенный характер и, кроме того, теорией не учитывается взаимодействие веществ в растворе с веществом мембраны. Основная концепция этой теории — связь между капиллярными и электрическими свойствами мембран — получила дальнейшее развитие в работах зарубежных и особенно советских ученых. В Ленинградском университете школой И. И. Жукова был проведен большой комплекс работ по исследованию электрохимических свойств капиллярных систем, главным образом мембран, применяемых в электродиализе¹¹.

Существенный вклад в электрохимию мембранных процессов с учетом их ионообменной природы внесла теория фиксированных зарядов, предложенная Теореллом^{12, 15} и независимо Мейером и Сиверсом^{14, 15}. Эта теория исходит из представлений о том, что в органических мембранах имеется определенное число ионообменных диссоциирующих групп, неразрывно связанных с макромолекулой высокомолекулярного вещества, например, карбоксильных или аминных. Возникающие при диссоциации этих групп неподвижные фиксированные заряды скомпенсированы эквивалентным количеством свободных и подвижных ионов противоположного знака. На границе мембрана — раствор устанавливается доннановское равновесие, которое отвечает условию:

$$y(y + A) = C^2 \quad (3)$$

где y — концентрация электролита, проникшего в мембрану и равная концентрации ионов электролита одного знака заряда с фиксированными ионами; A — концентрация неподвижных фиксированных ионов в мембране, выражаемая числом ионизированных групп, отнесенным

к количеству воды, содержащейся в порах мембраны; C — концентрация электролита во внешнем растворе; $(y+A)$ — концентрация ионов в мембране, знак которых противоположен заряду фиксированных ионов.

В результате доннановского распределения, на границе мембрана — раствор устанавливается потенциал, называемый доннановским:

$$E_{\text{Дон}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{y+A} \quad (4)$$

Авторы теории фиксированных зарядов вывели уравнение для потенциала мембраны, разделяющей два раствора одновалентного электролита с концентрациями C_1 и C_2 . Они считали раствор электролита внутри и вне мембраны полностью диссоциированным и идеальным, а концентрацию неподвижных ионов в мембране постоянной. Электрический потенциал мембраны авторы рассматривают как сумму двух доннановских потенциалов на границе мембрана — раствор и диффузионного потенциала внутри мембраны. Выражая диффузионный потенциал уравнением Гендерсона, авторы дают следующее выражение для концентрационного мембранного потенциала:

$$E = E_{1\text{Дон}} - E_{2\text{Дон}} + E_{\text{Диф}} = \frac{RT}{F} \left[u \ln \frac{x_2 + Au}{x_1 + Au} + \frac{1}{2} \ln \frac{(x_1 + A)(x_2 - A)}{(x_1 - A)(x_2 + A)} \right] \\ u = \frac{U_{\text{к}} - U_{\text{а}}}{U_{\text{к}} + U_{\text{а}}}; \quad x = \sqrt{4C^2 + A^2} \quad (5)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к двум растворам с концентрациями C_1 и C_2 . $U_{\text{к}}$ и $U_{\text{а}}$ — подвижности катиона и аниона в мембране. С точки зрения теории фиксированных зарядов, основными характеристиками мембран является величина A , которую авторы называют константой селективности, и отношение подвижностей катиона и аниона в мембране $\left(\frac{U_{\text{к}}}{U_{\text{а}}}\right)$. Обе характеристики принимаются независимыми от концентрации растворов. Мейером и Сиверсом^{14,15} предложен графический метод расчета A и $\left(\frac{U_{\text{к}}}{U_{\text{а}}}\right)$ по данным зависимости потенциала мембраны от концентрации раствора. Если константа селективности или концентрация фиксированных ионов $A \ll C_1$ и C_2 , то величиной A в уравнении (5) можно пренебречь и оно примет более простую форму:

$$E = \frac{U_{\text{к}} - U_{\text{а}}}{U_{\text{к}} + U_{\text{а}}} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (6)$$

Уравнение (6) является уравнением для диффузионного потенциала. Если $A \gg C_1$ и C_2 , то из уравнения (5) получаем обычное выражение Нернста для э. д. с. концентрационной цепи:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (7)$$

Последнее уравнение соответствует случаю, когда мембрана проницаема только для ионов одного знака и может рассматриваться как электрод, обратимый по отношению к этим ионам.

Таким образом, концентрация фиксированных ионов играет существенную роль в том случае, когда она соизмерима с внешней концентрацией. При $C \gg A$ потенциал определяется отношением внешних концентраций и отношением подвижностей ионов в мембране, при $C \ll A$ — только отношением внешних концентраций.

Теория фиксированных зарядов явилась крупным шагом вперед в понимании сущности мембранных явлений. Она указала путь получения мембран с высокой электрохимической активностью, показав, что избирательность или селективность мембраны в отношении ионов одного знака определяется в первую очередь концентрацией диссоциированных ионсоменных групп в мембране. Однако эта теория носит приближенный характер и может соответствовать реальным процессам только в ограниченных случаях, при которых соблюдается постоянство A и U_K/U_A .

Уже в первых работах, в которых даются анализ и критика теории фиксированных зарядов, авторы¹⁶⁻¹⁹ приходят к заключению, что теория даст зависимость мембранных потенциалов от концентрации только качественно. Следует отметить слабое место теории — пренебрежение взаимодействием ионов в растворе и мембране. Мейер и Бернфельд¹⁵

пытались учесть это взаимодействие, заменив A через частное $\frac{A}{\sqrt{I_a + I_k}}$

где I_a и I_k — коэффициенты распределения анионов и катионов между раствором и ионитом, т. е. по сути дела, отношение коэффициентов активности ионов во внешнем растворе и в мембране.

Маршалл²⁰ заменил в уравнении (5) концентрации ионов во внешних растворах и в мембране через активности. При этом вместо величины A он пользовался понятием средней активности подвижных ионов внутри мембраны, заряд которых сбалансирован зарядом неподвижных ионов в мембране. Манекке и Бонхоффер^{21, 22} также пользовались понятием среднего коэффициента активности подвижных ионов в мембране (f_{\pm}) и условие равновесия Доннана выражали уравнением:

$$a^2 = C_+ C_- f_{\pm}^2 = C_- (C_- - A) \cdot f_{\pm}^2 \quad (8)$$

В этом уравнении a — средняя активность электролита в растворе, C_+ и C_- — концентрации подвижных ионов в мембране, A — концентрация фиксированных ионов.

С появлением синтетических ионообменных смол открылись широкие возможности для изготовления ионообменных мембран с высокой концентрацией фиксированных ионов (с большой обменной емкостью). Такие мембраны позволили более строго проверить теорию Теорелла — Мейера — Сиверса. Эта проверка могла быть произведена сравнением значений A и U_K/U_A , найденных графическим методом Мейера — Сиверса, с этими же величинами, определенными другими методами (A — аналитически, U_K/U_A — методом радиоактивных индикаторов).

Бонхоффер, Миллер и Шиндевольф^{23, 24} проверяли применимость теории фиксированных зарядов к смолам различной кислотной силы. Ими было показано, что с теорией согласуется поведение сильнокислотного катионита, а в случае слабокислотного катионита и слабоосновного анионита не выполняется одна из основных предпосылок теории — постоянство величины A , что, по мнению авторов, связано с изменением набухаемости и числа диссоциированных групп в мембране при изменении pH.

Хельферих²⁵ изучил зависимость величины A от концентрации для сильноосновного анионита и пришел к выводу, что эта величина даже с введением поправок (f_{\pm} или I) не может считаться постоянной, особенно в области высоких концентраций. Непосредственные определения подвижностей ионов в мембране показали, что они мало меняются с концентрацией и, следовательно, расхождение теории с опытом может быть объяснено в первую очередь различного типа сложными взаимо-

действиями ионов внутри мембраны, которые существенно зависят от концентрации.

Подводя итог рассмотрению теории фиксированных зарядов, следует отметить, что эта теория согласуется с опытом только качественно или, в некоторых случаях, полуколичественно. Несмотря на все поправки и уточнения, которые пытался ввести ряд авторов в уравнение для мембранных потенциалов, расчет э. д. с. цепей для мембран различной природы и разных электролитов не может быть строго проведен. Мембранные процессы в общем случае очень сложны. При их теоретическом рассмотрении нужно учитывать перенос растворителя (набухаемость обменника), взаимодействие ионов в растворе и с веществом мембраны, а также кинетические факторы при обмене и переносе ионов.

Развитие и уточнение основных предпосылок теории фиксированных зарядов было сделано в 1951—1953 гг. Теореллом²⁶⁻²⁸ в его расширенной теории фиксированных зарядов. Теорелл пытался рассмотреть с единой точки зрения различные свойства заряженных и нейтральных мембран, находящихся под током и без него. При этом большое внимание уделялось переносу вещества через мембраны и процессам, связанным с переносом. Для анализа этих явлений Теорелл применил к процессам переноса через мембрану уравнение Нернста — Планка, описывающее распределение ионов в случае свободной диффузии одновалентных ионов:

$$\Phi' = -U'C' \left(\frac{RT}{C'} \frac{dC'}{dx} \pm F \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (9)$$

где Φ' — поток, т. е. количество ионов одного вида, которое поступает в мембрану через единицу поверхности в единицу времени; U' — подвижность катиона или аниона; C' — концентрация ионов данного вида внутри мембраны; x — координата в направлении движения ионов через мембрану; ϕ — потенциал, зависящий от x ; R — газовая постоянная; F — постоянная Фарадея (знак плюс для катионов; знак минус для анионов); T — абсолютная температура.

Применяя уравнение (9) к различным мембранным процессам, Теорелл вывел ряд уравнений для расчета электропроводности, пространственного распределения ионов в мембране, потенциала и т. п. В обобщенной теории потенциал мембраны Теорелл также рассматривает как сумму двух доннановских потенциалов и диффузионного, причем последний он рассчитывает исходя из распределения Планка.

Обобщенное уравнение Теорелла для мембранного потенциала, как и всякое уравнение с диффузионным потенциалом, может быть решено приближенно только для частных случаев: 1) когда мембрана разделяет два раствора одного электролита разной активности и 2) когда мембрана разделяет растворы двух разных электролитов одинаковой активности.

Обобщение, данное Теореллом, позволяет представить сложные мембранные явления в их совокупности и, поэтому, является плодотворным. Ценность выведенных общих уравнений снижается вследствие того, что решение их может быть проведено только в простейших случаях.

Теоретическое рассмотрение мембранных явлений дано также в серии работ Шлегля с сотрудниками²⁹⁻³⁵. В этих работах мембранные процессы рассматриваются как неравновесные или в определенных условиях — как стационарные. Работы Шлегля в основном посвящены исследованию заряженных мембран под током, диффузии ионов через мембрану, определению мембранных потенциалов и подвижностей ионов в мембране. Для расчета диффузионного потенциала внутри мембраны Шлегль, так же как и Теорелл, пользуется уравнением потока ионов Нернста — Планка (9).

Согласно Шлеглю, мембранный потенциал представляет сумму диффузионного потенциала внутри мембраны и двух доннатовских потенциалов на обеих фазовых границах и выражается уравнением:

$$E = \frac{RT}{F} \int_1^{II} \frac{U C_- - U_+ C_+}{U C_- + U_+ C_+} d \ln a + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_-^{II} f_+^I}{f_+^{II} f_-^I}$$

где U и C — подвижности и концентрации ионов внутри мембраны, a — активность внешнего раствора электролита, f_+ и f_- — коэффициенты активности ионов внешнего раствора.

Последнее слагаемое уравнения (10) содержит коэффициенты активности отдельных ионов, которые экспериментально не могут быть определены. Однако в сочетании с соответствующими слагаемыми, которые должны появиться за счет вспомогательных электродов в реальной ячейке, последний член дает величины, которые могут быть измерены.

В основе уравнения (10) лежат те же представления Теорелла — Мейера — Сиверса, но в нем учтено взаимодействие ионов между собой и с веществом мембраны. При интегрировании уравнения (10) нужно знать зависимость $U_+ C_+$ и $U_- C_-$ от внешних концентраций. Такая зависимость может быть в некоторых случаях оценена экспериментальным путем, например, методом радиоактивных индикаторов²⁹.

Несколько с других позиций рассматриваются мембранные потенциалы в работах японских исследователей Нагасава и Кабатаке^{36, 37}, в которых потенциалы коллоидных, целлофановых, пергаментных мембран и стеклянного электрода обсуждаются на основе теории скоростей реакций Эйринга. Уравнение для мембранного потенциала, выведенное Кабатаке и Нагасава имеет следующий вид:

$$E = \frac{RT}{F} \left[d \ln \left(\frac{c_1}{c_2} \right) - \alpha \ln \left(\frac{c_1 + \beta}{c_2 + \beta} \right) + \left(\frac{U_+ - U_-}{U_+ + U_-} \right) \ln \frac{c_1 + \beta}{c_2 + \beta} \right], \quad (11)$$

где c_1 и c_2 — концентрации растворов электролитов, разделенных мембраной; α и β — постоянные, зависящие от природы мембраны и подвижностей ионов; U_+ и U_- — подвижности катиона и аниона в мембране.

При небольшом заряде мембраны и в концентрированных растворах уравнение (11) переходит в обычное уравнение для диффузионного потенциала, аналогичное уравнению (6). В разбавленных растворах и для плотных мембран уравнение (11) может быть записано в форме:

$$E = \alpha \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (12)$$

где α — коэффициент, являющийся функцией заряда и ионных подвижностей в мембране. Для стеклянного электрода и мембран с идеальной селективностью $\alpha = 1$.

В 1953 г. Скотчард³⁸ опубликовал работу, в которой мембранные потенциалы рассматриваются с точки зрения общих термодинамических соотношений для э. д. с. гальванических элементов с переносом. Уравнение Скотчарда для э. д. с. гальванического элемента с мембраной имеет следующий вид:

$$E \left(\frac{F}{RT} \right) = E_{0a} \frac{F}{RT} + \sum_i v_{ia} d \ln a_{ia} - \int_a^\omega \sum_i t_{ia} d \ln a_i - \\ - \sum_i v_{i\omega} \ln a_{i\omega} - E_{0\omega} \frac{F}{RT} \quad (13)$$

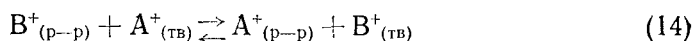
где E_{ox} и E_{red} — стандартные потенциалы двух электродов; v_{iz} , v_{io} — число молей вида i , образованных на соответствующих электродах при прохождении одного фарадея; a_i — активность вещества i -го сорта; t_i — число молей вещества i , переносимых в направлении положительного тока при прохождении одного фарадея.

В интегральный член входят различные числа переноса (t_i) ионов и нейтральных молекул, в частности, молекул растворителя. Общее термодинамическое уравнение (13) Скотчард применяет для ряда случаев и обращает большое внимание на учет переноса растворителя, который, так же как и перенос анионов через катионитовую мембрану, может привести к отклонениям от идеального поведения мембраны. Скотчард рассматривает влияние гидролиза (т. е. частичного замещения катионов в катионите на ионы водорода и анионов в анионите на ионы гидроксидов), диффузии и других процессов на величину э. д. с. гальванического элемента с мембраной. С той же точки зрения Скотчард рассматривает бионный потенциал, т. е. электрическую разность потенциалов, которая получается в результате разделения ионитовой мембраной растворов двух различных электролитов. Скотчард отмечает, что метод Теорелла — Мейера — Сиверса — деление потенциала на два доннано-ских и диффузионный — не дает возможности выделить главные и поправочные члены в выражении для э. д. с. цепи с мембраной и что одним из недостатков прежних теорий является пренебрежение переносом воды, который в ряде случаев приобретает существенное значение.

Следует сказать, что учет переноса воды был сделан также в работах Стюарта и Грейдана^{39, 40}. Выведенное ими уравнение для мембранного потенциала можно получить, интегрируя уравнение (13) при упрощающих условиях.

Совершенно иначе подходят к рассмотрению электрических свойств полупроницаемых мембран Ставерман и Овербек⁴¹⁻⁴⁴. В своих работах они показали, что в общем виде задача описания мембранных процессов, сравнительно мало удаленных от состояния термодинамического равновесия, может быть решена при помощи метода неравновесной термодинамики, в основе которой лежат два принципа: линейный закон для скорости приближения системы к состоянию равновесия и соотношение взаимности Онзагера. Исследований, в которых неравновесная термодинамика привлекается для объяснения мембранных явлений, еще немного⁴⁴⁻⁴⁷, но можно ожидать определенных успехов в теории, развиваемой с точки зрения этих представлений.

В работах, проводимых на кафедре физической химии Ленинградского университета по изучению электродных свойств ионитовых мембран в чистых и смешанных растворах электролитов, были привлечены представления ионообменной теории стеклянного электрода Никольского⁴⁸. Согласно этой теории, электродное поведение стекла, а также и ионообменной смолы, избирательной только к ионам одного знака заряда, зависит от состава раствора и от прочности связи ионов с твердой фазой, которая характеризуется величиной константы равновесия (константы обмена K) для реакции обмена ионов A^+ и B^+ между твердой фазой (тв.) и раствором (р-р):



$$K = \frac{a_{A^+(p-p)} \cdot a_{B^+(тв)}}{a_{A^+(тв)} \cdot a_{B^+(p-p)}}$$

Величина константы обмена определяет избирательность ионообменного электрода по отношению к одному из обменивающихся ионов.

Потенциал электрода по отношению к электроду сравнения, например, каломельному, согласно ионообменной теории может быть выражен уравнением:

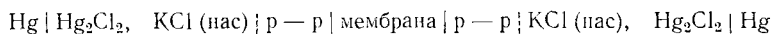
$$E = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{ZF} \lg(a_{A^{+}} + Ka_{B^{+}}) \quad (15)$$

где $a_{A^{+}}$ и $a_{B^{+}}$ — активности ионов A^{+} и B^{+} в растворе. В работах Белинской и Матеровой^{49, 50} было показано, что несмотря на существенное различие в физических и химических свойствах, стекло и органические ионообменные смолы обладают аналогичными электродными свойствами, так как их электродное поведение определяется процессом обмена ионов между твердой фазой и раствором. Так, для смол различной кислотной силы было показано, что способность к диссоциации кислотной группы определяет избирательность электродов из этих ионитов к ионам водорода. То же самое наблюдается и для стекол с различными константами обмена водородного и металлического ионов⁴⁸. Эта аналогия подтверждает применимость представлений ионообменной теории стеклянного электрода к мембранным смоляным электродам с идеальной избирательностью.

III. ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

1. МИНЕРАЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ

В этом разделе будут рассмотрены минеральные мембраны, которые, подобно стеклянным электродам, могут обладать различными электродными функциями. В первых работах для этой цели были применены различные алюмосиликатные минералы, способные к обмену ионов. Так, например, Тенделоо⁵¹⁻⁵³ выбрал минералы мусковит и флюорит; Маршалл⁵⁴ — апофилит и шабазид. Для изготовления такого электрода отшлифованную пластинку минерала приклеивали к стеклянной трубке и вымачивали в растворе соответствующего электролита ($CaCl_2$, $BaCl_2$, KCl и т. д.). Эти минеральные мембранные электроды оказались несовершенными. Они обладали очень большим сопротивлением и только приблизительно отзывались на изменение концентрации соответствующего катиона. Более перспективным для изготовления электродов оказалось применение глинистых веществ. В 1941 г. Маршалл и Бергман²⁰ разработали методику изготовления мембран из коллоидальной фракции электродиализованных глин (монтмориллонита, бейделита). Суспензию глины выливали на гладкую поверхность и высушивали. Полученную пленку приклеивали к стеклянной трубке и заливали раствором электролита с известной концентрацией. Метод исследования таких электродов заключался в измерении э. д. с. следующей цепи:



Полученная э. д. с. сопоставлялась с э. д. с., рассчитанной по уравнению Нернста, в которое вместо концентраций подставлялись активности катионов в двух растворах*:

$$E = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a'_{+}}{a''_{+}} \quad (16)$$

* Коэффициенты активности отдельных ионов вычисляли исходя из предположения, что $f_{K^{+}} = f_{Cl^{-}}$

Маршалл с сотрудниками, а позднее Бос, Митра и Чаттерджи показали, что минеральные электроды из глины можно применять для определения активности ионов $K^{+20\ 55}$, NH_4^{+56} , $Na^{+56,57}$, $Mg^{2+55,58}$, $Ca^{2+59,60}$, Mn^{2+61} , Co^{2+61} , Cu^{2+61} , Zn^{2+61} , в чистых разбавленных растворах электролитов.

При обработке экспериментальных результатов авторы пользовались основными положениями теории фиксированных зарядов Теорелла — Майера — Сиверса, видоизмененной Маршаллом⁶² с учетом особенностей глинистых пленок.

В работах Маршалла было выяснено, что электродные свойства глиняных мембран зависят от следующих факторов: температуры обработки мембран, природы глины и обменного катиона. Температурная обработка (400—600°) улучшает механические свойства мембран, делает их более плотными и увеличивает заряд, приходящийся на единицу объема^{57, 63, 64}. В случае монтмориллонита в водородной форме температурная обработка приводит к изменению избирательных свойств мембран. Так, мембраны, прокаленные выше 450°, избирательны только к одновалентным ионам, что позволяет определять активность одновалентных ионов в присутствии двухвалентных. Монтмориллонит в водородной форме, прокаленный при более низкой температуре (до 350°), избирателен к одно- и двухвалентным ионам. Если взять мембраны, приготовленные из калиевой или кальциевой форм монтмориллонита, то они оказываются чувствительными к одно- и двухвалентным ионам, независимо от температуры обработки. Бейделлитовые мембраны реагируют на изменение концентрации одно-, двух- и трехвалентных ионов.

Используя избирательные свойства, обнаруженные у глинистых мембран, Маршалл предложил метод определения активности ионов в смешанных растворах^{57—60, 65—67}. Разработанная методика определения активности различных ионов при помощи глинистых мембран была применена для исследования коллоидных растворов и при получении кривых титрования различных глин^{68—76}.

Минеральные электроды имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих их практическое применение. Они обладают большим электрическим сопротивлением, малой химической и механической стойкостью и действуют как обратимые электроды в очень узком интервале концентраций. Для одновалентных катионов обычно этот интервал лежит от 0,1—0,01 до 0,0001 *N* растворов, для двухвалентных от 0,01 до 0,0001 *N*.

В 1948 г. Вилли⁷⁷ удалось получить мембранные электроды из кусочков глинистых сланцев, такие электроды расширили область концентраций, в которой электрод реагирует на изменение концентрации ионов натрия, примерно, до 1 *M* NaCl.

2. МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В этом разделе будут рассмотрены работы, в которых изучались мембраны из различных органических веществ: коллодия, целлюлозы, белков и т. д. Все эти вещества обладают слабокислотными или слабосновными свойствами и способны к обмену ионов.

Коллодиевые мембраны впервые наиболее подробно были изучены Михаэлисом^{9, 10}. Полученные им так называемые высушенные коллодиевые мембраны, находясь между двумя различными растворами электролита, способны давать потенциалы, близкие к теоретическим значениям, т. е. рассчитанным по уравнению Нернста для потенциала обратимого электрода.

Большой материал по различным свойствам коллодиевых и протаминовых мембран получен Солнером с сотрудниками^{78—80}. Ими описаны методы получения мембран^{81—86}, мембранные потенциалы в различных

растворах электролитов⁸⁷⁻⁹⁰, сопротивление мембран⁹¹⁻⁹³, доннановское распределение через мембраны^{18, 78, 94, 95}.

Результаты работ Солнера показали, что из окисленного коллодия можно получить мембраны, обладающие небольшим сопротивлением (от нескольких единиц до 10^{-2} ом/см²) и дающие потенциалы в разбавленных растворах ($<0,1$ M), близкие к теоретическим. По данным Солнера⁸⁰, избирательность коллодиевых мембран сохраняется в растворах K_2SO_4 вплоть до концентрации (по обе стороны мембраны) 0,2/0,1 N, в KCl этот предел равен 0,04/0,02 N, в LiCl 0,02/0,01 N, в HCl 0,004/0,01 N. В более концентрированных растворах мембраны начинают терять свою избирательность к катиону и в значительных количествах пропускают анионы.

Коллодиевые мембраны, пропитанные протамином, обладают анионообменными свойствами. Их избирательность к анионам несколько меньше, чем избирательность к катионам у окисленных коллодиевых мембран.

Причиной возникновения потенциалов на коллодиевых мембранах Солнер считает наличие в матрице мембраны активных групп, способных к диссоциации, например, карбоксильных групп^{78, 80, 96}. По мнению Солнера, электрохимическая активность определяется обменной способностью мембраны. Коллодий отличается от веществ, которые принято называть ионообменниками, только малым количеством способных к диссоциации групп.

Солнер и сотрудники впервые предложили применять мембраны из коллодия в качестве электродов для определения активности катионов: K^+ , $Li^{+93, 97, 98}$, Na^+ , $1NH_4^+$, $Mg^{+73, 97}$, Ca^{2+} , Rb^+ , $Cs^{+78, 80}$. Протаминовые мембраны, по мнению Солнера, могут быть применены в качестве электродов, обратимых к анионам: BO_3^- , J^{-93} , P^- , Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , JO_3^- , CH_3COO^{-95-98} .

Коллодиевые мембраны были успешно применены в работах Керра⁹⁹⁻¹⁰¹ для определения активности кальция, натрия и хлора в растворах протеина. В 1953 г. Шаферштейн и Булгаковой¹⁰² было сообщено о применении окисленных коллодиевых мембран для определения активности ионов K^+ и Na^+ в растворах белка. В работе делается вывод о неприменимости мембран при $pH < 4,5$. Авторы считают, что при низких pH подавляется диссоциация карбоксильных групп и тем самым уменьшается заряд поверхности мембраны и мембрана становится проницаемой к анионам. Значение pH 4,5, указанное Шаферштейнсом и Булгаковой, по-видимому, можно считать, по аналогии с поведением смол со слабокислотными группами⁴⁹, пределом, до которого ионы водорода не влияют на потенциал мембраны с металлической функцией.

Заслуживают внимание работы Хирш¹⁰³⁻¹⁰⁵ по изучению влияния pH на потенциалы мембран из окисленного целлофана и целлюлозы при постоянном отношении концентраций соли по обе стороны мембраны (0,03/0,003 M KCl или NaCl). Возрастание потенциала с увеличением pH Хирш правильно пыталась связать с обменными свойствами материала мембран. Однако предложенный ею метод расчета константы диссоциации кислотных групп мембран по кривым зависимости потенциала мембраны от pH не может считаться правильным, поскольку потенциал мембраны определяется не только величиной pH , но и активностью металлических ионов.

3. МЕМБРАНЫ ИЗ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

В зависимости от способов получения ионообменные мембраны могут быть двух типов: 1) гомогенные, состоящие только из ионообменного вещества, 2) гетерогенные, в которые кроме ионообменника входит инертное связующее вещество.

Гомогенные мембраны обычно получают в процессе синтеза смолы, завершая реакцию смолообразования в специальных формах. Для придания механической прочности иногда мембраны отливают на различных подложках, сетках из непроводящих инертных материалов. Гомогенные мембраны получены из сильноокислотных катионитов^{106–113}, слабоокислотных катионитов^{114–116}, сильноосновных анионитов^{21, 25, 116, 117} и слабоосновных анионитов¹¹⁸.

Гетерогенные мембраны можно приготовить в принципе из любых смол, варьируя природу связующего вещества и содержание смолы в мембране. В качестве связующих веществ можно употреблять полистирол, полиметилметакрилат, полиэтилен, полихлорвинил, парафин, коллодий, каучук, различные цементирующие вещества и т. д.

Существует несколько методов получения гетерогенных мембран: 1) прессование¹¹⁸, под давлением смеси тонкоизмельченных порошков смолы и связующего вещества^{110, 119, 120–131}; 2) вальцевание инертного связующего вещества с порошком смолы^{110, 132–135}; 3) отливание мембран из раствора или расплава связующего вещества, содержащего порошок ионообменной смолы^{49, 128, 136–141}, или материал полиэлектrolитной природы^{80, 137, 142}; 4) обработка мембран из инертных веществ с целью придания им ионообменных свойств путем адсорбции, например, коллодием, растворенного сульфированного полистирола^{80, 137, 142}, сульфирование полистирола^{135, 143} и т. д. *; 5) связывание смолы в набухшем состоянии с портланд-цементом¹¹⁹.

Описание методов получения различных гомогенных и гетерогенных мембран можно найти также в ряде обзорных статей^{144, 145} и монографиях^{146–149}.

Очевидно, что однородные мембраны будут обладать меньшим сопротивлением, чем неоднородные мембраны, приготовленные из одной и той же смолы, что и однородные. С другой стороны, механическая прочность неоднородных мембран выше, чем однородных, поскольку для изготовления первых имеется большой выбор связующих веществ, обладающих высокой прочностью и возможно варьирование содержания смолы в мембране. Обширный материал о физических свойствах мембран, главным образом применяемых в электродиализе, приводится в работах Вингера, Бодамера, Кунина¹⁵⁰, Тростянской, Лосева, Тевлиной¹⁵³, Шпиглера¹¹⁰, Осборна¹⁴⁹.

В 1949–1950 гг. появились первые работы по исследованию электродных свойства мембран из ионообменных смол. Кресмен и Кичнер^{120, 151}, Джуда и Мак-Ре¹⁵², Вилли и Петнод¹²¹ сообщали о методике изготовления смоляных мембран и о возможности применения таких мембран в качестве обратимых электродов для определения активности в растворах электролитов.

Объектами исследования были выбраны катиониты, обладающие значительной обменной способностью или высокой концентрацией фиксированных ионов. Эти катиониты, согласно теории Теорелла — Майера — Сиверса, должны были обеспечить высокую избирательность мембран к катионам. Вилли и Петнод¹²¹ подробно исследовали электродные свойства мембран из амберлита IR-1, цеокарба и амберлита IR-100 в растворах NaCl (мембраны получали прессованием смеси порошков смолы с полистиролом или метилметакрилатом). Несмотря на то, что Вилли и Петнод для измерения потенциалов мембраны пользовались гальваническими элементами с переносом, для которых нельзя строго рассчитывать теоретические значения э. д. с., измеренные мембранные потенциалы свидетельствовали о высокой избирательности мембран, сохраняющейся до сравнительно высокой концентрации NaCl. Таких результатов

* Мембраны, полученные по этому методу, можно причислить как к однородным, так и к неоднородным.

не было получено ни с одной из изученных до сих пор минеральных или глинистых мембран. Простота изготовления, высокая электрохимическая активность (избирательность к ионам одного знака), сравнительно небольшое сопротивление, механическая прочность смоляных электродов привлекали к себе внимание многих исследователей.

В последние годы смоляные мембраны применяют в качестве обратимых электродов для определения активности различных электролитов. Для удобства систематизации работы, в которых изучались электроды из ионообменных смол, сведены в таблицу.

Следует особо упомянуть работу Берджин и Хейн¹⁶³, в которой было показано, что катионнообменные мембраны можно применять для измерения активности катионов (NH_4^+) в спиртовых и спиртоводных растворах.

ТАБЛИЦА 1

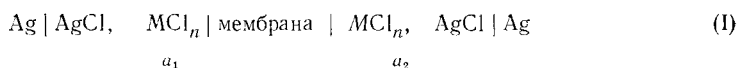
Работы по электродным свойствам смоляных ионитовых мембран

Электродная функция	Электролит	Ссылки на литературу	Электродная функция	Электролит	Ссылки на литературу
H^+	HCl	42, 121, 124, 128, 137 142, 143, 154–155	NH_4^+	NH_4OH NH_4Cl $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	163 254 154
	H_2SO_4 H_3PO_4	154, 155, 156	Li^+	LiCl	124, 123, 156
	HNO_3	155	Ag^+	AgNO_3	156
	3-нафтол-сульфоновая кислота	154	Ca^{2+}	CaCl_2	126, 156
Na^+	NaCl	42, 109, 111, 121, 123, 124, 128, 153, 154, 156, 158, 159, 160	Mg^{2+}	MgCl_2	126
	Na_2SO_4	123, 156, 158	Ba^{2+}	BaCl_2	111, 124, 131, 153, 162
	NaNO_3 Na_2SO_4 CH_3COONa $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$	156	Zn^{2+}	ZnSO_4	164
			Cd^{2+}	CdCl_2 CdSO_4	124 164
			Cu^{2+}	CuSO_4	124
			Mn^{2+}	MnSO_4	194
	Поливинилсульфат натрия	158	Cl^-	NaCl	122, 127, 155, 158
	Полиакрилат натрия	161		KCl HCl	127, 141, 165, 128, 155
				BaCl_2 MgCl_2	155 127
K^+	KCl	21, 111, 115, 123, 137, 139, 140, 142, 154, 156, 157, 162	Br^-	KBr	129
			NO_3^-	KNO_3	129
			CH_3COO^-	CH_3COONa	155
	K_2SO_4 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	154 154	SO_4^{2-}	H_2SO_4 Na_2SO_4	128 122, 127
	Полиакрилат калия	161		K_2SO_4 MgSO_4	127 127
			PO_4^{3-}	NaHPO_4 H_3PO_4	127 127

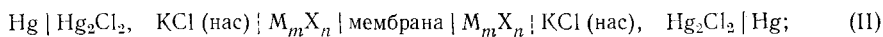
Кроме того измерения потенциалов мембран были проведены в ряде работ, в которых ставились другие цели — определение чисел переноса ионов через мембрану по э. д. с. гальванического элемента^{108, 116–168}, определение концентрации фиксированных ионов графическим методом Мейера — Сиверса^{23, 24}, получение характеристик избирательности мембран^{120, 138, 150, 167}. По полученным в этих работах результатам можно также судить об электродных свойствах мембран.

Для определения активности или концентрации в чистых растворах электролитов при помощи мембранных электродов применяют следующие методы:

1. *Расчет по теоретическому уравнению.* Для этого составляют гальванический элемент без переноса, типа



где $n = 1, 2 \dots$; или с переносом:



По измеренной э. д. с. и известной активности одного из растворов рассчитывают неизвестную активность, пользуясь уравнением для соответствующего гальванического элемента:

$$E_I = \frac{\nu RT}{ZF} 2,3 \lg \frac{a_{\pm}^{(2)}}{a_{\pm}^{(1)}} \quad (17)$$

или

$$E_{II} = E_{II}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} 2,3 \lg a_i \approx E_{II}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} 2,3 \lg a_{\pm} \quad (18)$$

где E_{II}° — постоянное слагаемое э. д. с. гальванического элемента; ν — число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита; Z — валентность катиона, по отношению к которому обратима мембрана; a_{\pm} — средняя активность электролита; a_i — активность иона, по отношению к которому обратима мембрана.

Применение гальванических элементов без переноса позволяет проводить определение активности термодинамически более строго, чем применение элементов с переносом.

2. *Расчет по калибровочной кривой.* Если мембрана не дает теоретической электродной функции, то определение активности можно проводить при помощи калибровочной кривой, снятой по растворам с известной активностью, как это делается, например, при работе со стеклянными электродами.

3. *Метод титрования до нулевого потенциала мембраны.* В гальваническом элементе типа I или II (с двумя одинаковыми вспомогательными электродами) разделяют мембраной раствор электролита неизвестной концентрации и определенное количество воды (или разбавленного раствора электролита известной концентрации). Затем добавляют к воде стандартный раствор того же электролита более высокой концентрации до тех пор, пока э. д. с. не станет равной нулю. По количеству раствора, пошедшего на титрование, можно рассчитать неизвестную концентрацию.

4. *Потенциометрическое титрование:* кислотно-основное или по методу осаждения. В этом случае электроды из ионообменной смолы служат в качестве индикаторных электродов, обратимых к катионам или анионам.

Такие индикаторные электроды широко применял Синха^{122, 130}, а затем Пасонс¹⁶⁹ для титрования соляной кислоты едким натром, хлори-

стого натрия азотнокислым серебром, сульфата калия хлоридом бария и ацетатом бария^{122, 130}, сульфата натрия и серной кислоты ацетатом бария¹⁶⁹.

Расчет активности по первому методу можно проводить только для мембран, обладающих теоретической электродной функцией. Такие мембраны получены из многих сильнокислотных смол^{21, 42, 121, 142, 153, 154, 156, 157, 165} и из некоторых слабокислотных смол с карбоксильными группами^{42, 123, 156}. Второй, третий и четвертый методы применимы для электродов как с теоретической электродной функцией, так и с функцией, несколько отличающейся от теоретической.

Концентрационный интервал, в котором можно применять мембранные электроды в чистых растворах электролитов, зависит от природы мембраны и природы электролита. При очень низких и высоких концентрациях электролита наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости потенциала мембранного электрода от логарифма средней активности электролита. По данным Шиндевольфа и Бонхоффера¹⁵³, Кресмана¹⁵⁴ отклонения в разбавленных растворах начинаются при концентрациях $5 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-5} М и объясняются химической нестойкостью материала, из которого изготовлены сосуды для измерения потенциалов. В концентрированных растворах наблюдаются отклонения потенциала от теоретической величины для всех мембран^{109, 114, 137, 153, 154, 155}. Замечено, что в растворах кислот электродная функция катионитовых мембран сохраняется до более высоких концентраций, чем в растворах солей: HCl до 1 — 4 М^{153–156}; H₂SO₄ — до pH 0¹⁵⁴ и 4,48 М¹⁵⁶; H₃PO₄ до pH 0¹⁵⁶. У электродов, обратимых к двухвалентным ионам в растворах двух-одновалентных электролитов, интервал, в котором соблюдается прямолинейная зависимость E от $\lg a_{\pm}$, меньше^{126, 131, 153}, чем у одно-одновалентных.

Анионные функции смоляных мембран изучены менее подробно, чем катионные. Имеющиеся результаты позволяют сделать заключение, что электродная функция выполняется до более высоких концентраций в растворах двух-одновалентных электролитов, чем в растворах одно-одновалентных электролитов.

Отклонения потенциала мембраны от теоретической величины, соответствующей уравнению для э. д. с. концентрационной цепи с обратимыми электродами, при высоких концентрациях электролита могут определяться, в первую очередь, диффузией иона одного знака заряда с мембраной (доннановская сорбция) и переносом растворителя.

Большой интерес представляет изучение поведения мембранных электродов в смешанных растворах электролитов. Однако работ в этом направлении известно мало и почти все они посвящены электродам из сильнокислотных смол.

Так, Манекке²¹, исследуя поведение мембран из сульфифенольного катионита в смешанных растворах, содержащих хлористый натрий и хлористый калий, пришел к выводу, что такие мембраны неспецифичны по отношению к отдельным катионам, и при применении их требуется предварительная калибровка электродов по смешанным растворам известной концентрации.

В работе Шиндевольфа и Бонхоффера¹⁵³ было показано, что потенциалы натриевых электродов из сульфифенольного катионита, при соотношении концентраций хлористого натрия по обе стороны мембраны 10^{-2} N/10⁻³ N не зависят от pH только в интервале pH от 5 до 8. Кресман¹⁵⁴, изучая электродное поведение натриевых мембран из сульфокатионита, нашел, что потенциалы мембран в 0,01 М растворе хлористого натрия не зависят от концентрации ионов водорода в интервале pH 4—10. Исследуя водородные мембранные электроды, Кресман¹⁵⁴ показал, что ион калия влияет на потенциал мембраны, когда его концентрация превышает концентрацию ионов водорода в 2,5 раза. Обна-

руженную небольшую избирательность сульфокатионитовых мембран к иону водорода Крессман склонен объяснить большей подвижностью иона водорода в мембране по сравнению с подвижностями ионов калия и натрия.

Следует упомянуть также работу Кальвайта¹⁵⁷, в которой при помощи мембранных электродов из сульфофенольной смолы изучалось влияние добавок различных кислот на коэффициенты активности соляной кислоты и добавок солей на коэффициенты активности хлористого калия.

В отдельных случаях Кальвайтом были получены результаты, близкие к литературным данным, например, для системы $\text{HCl}-\text{HClO}_4$.

Таким образом, электроды из сульфосмол не обнаруживают заметной избирательности к каким-либо катионам. Для получения специфических электродов представляло интерес исследовать электродное поведение мембран из селективных смол.

В этой связи Вюрман, Бонхоффер и Хельферих¹³⁸ изучали электродные свойства смолы, избирательной по отношению к ионам K^+ . Избирательное действие смолы определялось присутствием в смоле групп, способных образовывать труднорастворимое соединение с ионом калия. Однако электроды из этой смолы не обнаружили ожидаемой избирательности к ионам калия. Авторы объясняют это тем, что смола прочно связывает ионы калия и поэтому открывается возможность для диффузии в мембрану других ионов. Этот вывод они подтверждают измерением независимости путем подвижности ионов калия и натрия в мембране. Поскольку авторы получили свои результаты только на одной смоле и не привели данных о поведении мембран в чистых растворах, выводы этой работы нельзя обобщать на другие возможные случаи избирательного действующих мембранных электродов.

К более положительным результатам привели работы по исследованию электродных свойств мембран из смол с активными группами различной кислотной силы^{49, 50}. Было показано, что мембраны из слабокислотных смол обладают значительной избирательностью к ионам водорода по сравнению с ионами натрия. Электроды из этих смол позволяют определять pH в определенных границах в сложных по составу растворах. Ионообменная природа мембранных электродов и аналогия их со стеклянными электродами позволяет предполагать, что при правильном выборе ионита можно получить электроды с такой же высокой избирательностью к отдельным ионам, какой обладает, например, стеклянный электрод. Проблема повышения селективности смоляных электродов связана с синтезом специальных смол и с детальным изучением подвижностей ионов в фазе ионита. Создание селективных электродов позволит решить многие практические задачи потенциометрического контроля pH и определения активности ионов в смешанных растворах электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Müller, Pogg. Ann., **140**, 114 (1870).
2. M. Traube, Arch. Anat. Physiol., **87**, 86 (1867).
3. W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen, Leipzig, 1877.
4. W. Ostwald, Ztschr. physik. Chem., **6**, 71 (1890).
5. W. Hittorf, Там же, **39**, 613 (1902).
6. J. Loeb, R. Beutner, Biochem. Ztschr., **41**, 1 (1912).
7. J. Loeb, R. Beutner, Там же, **44**, 303 (1912).
8. J. Loeb, R. Beutner, Там же, **51**, 300 (1913).
9. J. Michaelis, Naturwiss., **3**, 34 (1916).
10. J. Michaelis, Kolloid-Ztschr., **62**, 2 (1933).
11. Сб. Электрокинетические свойства капиллярных систем, изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
12. T. Teorell, Proc. Soc. exp. Biol., N. Y., **33**, 282 (1935).
13. T. Teorell, Trans. Faraday Soc., **33**, 1054 (1937).

14. K. H. Meyer, J. F. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649, 665, 948, 987 (1936).
15. K. H. Meyer, P. Bernfield, Там же, **28**, 962, 972, 980 (1945).
16. F. S. Fetcher, *J. Phys. Chem.*, **46**, 570 (1942).
17. K. Sollner, Там же, **49**, 171 (1945).
18. K. Sollner, Там же, **49**, 265 (1945).
19. G. Schmid, H. Schwarz, *Ztschr. Elektrochem.*, **55**, 684 (1951).
20. C. E. Marshall, W. E. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1911 (1941).
21. G. Manecke, K. F. Bonhoeffer, *Ztschr. Elektrochem.*, **55**, 475 (1951).
22. G. Manecke, *Ztschr. Physik. Chem.*, **201**, 5/6, 193 (1952).
23. K. F. Bonhoeffer, L. Miller, U. Schindewolf, *Ztschr. phys. Chem.*, **198**, 5/6, 270 (1951).
24. K. F. Bonhoeffer, U. Schindewolf, Там же, **198**, 5/6, 281 (1951).
25. F. Helfferich, *Ztschr. Elektrochem.*, **56**, 947 (1952).
26. T. Teorell, Там же, **55**, 461 (1951).
27. T. Teorell, *Progress in Biophysics a. Biophysical Chem.*, **3**, 305 (1953).
28. T. Teorell, *Disc. Faraday Soc.*, **21**, 7 (1956).
29. R. Schlögl, F. Helfferich, *Ztschr. Elektrochem.*, **56**, 644 (1952).
30. R. Schlögl, Там же, **57**, 195 (1953).
31. R. Schlögl, *Ztschr. physik. Chem., Neue Folge*, **I**, 5/6, 305 (1954).
32. R. Schlögl, *Ztschr. Elektrochem.*, **58**, 672 (1954).
33. R. Schlögl, U. Schödel, *Ztschr. physik. Chem. N. F.*, **5**, 5/6, 372 (1955).
34. R. Schlögl, Там же, **3**, 1/2, 73 (1955).
35. R. Schlögl, F. Helfferich, *J. chem. Phys.*, **26**, 5 (1957).
36. M. Nagasawa, I. Kabatake, *J. phys. Chem.*, **56**, 1017 (1952).
37. I. Kabatake, *J. Chem. Soc. Japan*, **77**, 882 (1956).
38. G. Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2883 (1953).
39. W. F. Graydon, R. J. Stewart, *J. Phys. Chem.*, **59**, 86 (1955).
40. R. J. Stewart, W. R. Graydon, Там же, **61**, 164 (1957).
41. A. J. Staverman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **70**, 344 (1951).
42. A. J. Staverman, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 176 (1952).
43. J. Th. G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **65**, 556 (1946).
44. J. Th. G. Overbeek, Там же, **70**, 83 (1951).
45. J. J. Hermans, *Chimica a. Industria*, **38**, 941 (1956).
46. I. Kabatake, *J. Chem. Phys.*, **28**, 146, 442 (1958).
47. Сакаи, Сейяма, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **24**, 6, 274 (1956); РЖХим., **1957**, 14975.
48. Б. П. Никольский, *ЖФХ*, **10**, 495, 504, 513 (1937).
49. Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, *Вестник ЛГУ*, **16**, вып. 3, 85 (1957).
50. Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, *Сб. Хроматография, ее теория и применение*, изд. АН СССР, М., 1960.
51. H. J. C. Tendeloo, *Proc. Roy. Acad. Sci., Amsterdam*, **38**, 434 (1936).
52. H. J. C. Tendeloo, *J. Biolog. Chem.*, **113**, 333 (1936).
53. H. J. C. Tendeloo, *Disc. Faraday Soc.*, **1947**, № 1, 293.
54. C. E. Marshall, *J. Phys. Chem.*, **43**, 1155 (1939).
55. S. K. Bose, *J. Indian Soc. Soil. Sci.*, **3**, 66 (1955).
56. C. E. Marshall, W. E. Bergman, *J. Phys. Chem.*, **46**, 325 (1942).
57. C. E. Marshall, C. A. Krinbill, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1814 (1942).
58. C. E. Marshall, L. O. Eime, Там же, **70**, 1302 (1948).
59. C. E. Marshall, A. D. Ayers, Там же, **70**, 1297 (1948).
60. C. E. Marshall, A. D. Ayers, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **11**, 171 (1946).
61. D. K. Mirta, B. Chatterjee, *J. Indian, Chem. Soc.*, **32**, 751 (1955).
62. C. E. Marshall, *J. Phys. a. Coll. Chem.*, **52**, 1284 (1948).
63. C. E. Marshall, *The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals*, Acad. Press, N. Y., 1949.
64. C. E. Marshall, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **7**, 182 (1942).
65. E. O. McLean, S. A. Barber, C. E. Marshall, *Soil Sci.*, **72**, 315 (1951).
66. E. O. McLean, C. E. Marshall, *J. Indian Soc. Soil Sci.*, **13**, 179 (1948).
67. S. K. Bose, *J. Indian Soc. Soil. Sci.*, **3**, 109 (1955).
68. C. E. Marshall, W. E. Bergman, *J. Phys. Chem.*, **46**, 52 (1942).
69. C. E. Marshall, W. E. Bergman, Там же, **46**, 327 (1942).
70. C. E. Marshall, C. A. Krinbill, *J. Phys. Chem.*, **46**, 1077 (1942).
71. C. E. Marshall, *Soil Sci.*, **65**, 57 (1948).
72. C. E. Marshall, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **8**, 172 (1943).
73. B. Chatterjee, C. E. Marshall, *J. Phys. a. Coll. Chem.*, **54**, 671 (1950).
74. E. O. McLean, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **15**, 102 (1950).
75. B. Chatterjee, *J. Indian Chem. Soc. Ind. a. News. Ed.*, **12**, 73 (1949).
76. C. E. Marshall, E. O. McLean, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **12**, 172 (1947).
77. M. R. J. Wyllie, *Science (N. Y.)*, **108**, 684 (1948).
78. K. Sollner, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 139 C (1950).
79. K. Sollner, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **97**, 139 C (1950).
80. К. Солнер, *Сб. Ионообменные смолы в медицине и биологии*, ИЛ, 1956, стр. 156.
81. K. Sollner, J. Abrams, C. W. Carr, *J. Gen. Physiol.*, **24**, 1, 1 (1940).

82. C. W. Carr, K. Sollner, J. Abrams, J. Gen. Physiol., **24**, 467 (1941).
83. C. W. Carr, K. Sollner, Там же, **28**, 119 (1944).
84. K. Sollner, J. Phys. Chem., **49**, 47 (1945).
85. C. W. Carr, H. P. Gregor, K. Sollner, J. Gen. Physiol., **28**, 179 (1945).
86. H. P. Gregor, K. Sollner, J. Phys. Chem., **50**, 53 (1946).
87. H. P. Gregor, K. Sollner, Там же, **50**, 88 (1946).
88. K. Sollner, Там же, **50**, 470 (1946).
89. K. Sollner, H. P. Gregor, Там же, **51**, 299 (1947).
90. K. Sollner, H. P. Gregor, J. Phys. a. Coll. Chem., **54**, 325 (1950).
91. K. Sollner, H. P. Gregor, J. Colloid. Sci., **6**, 557 (1951).
92. K. Sollner, H. P. Gregor, Там же, **7**, 37 (1952).
93. K. Sollner, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2260 (1943).
94. K. Sollner, H. P. Gregor, Там же, **67**, 346 (1945).
95. K. Sollner, Там же, **68**, 156 (1949).
96. K. Sollner, J. Phys. Chem., **49**, 1 (1945).
97. K. Sollner, J. Abrams, C. W. Carr, J. Gen. Physiol., **25**, 7 (1941).
98. H. P. Gregor, K. Sollner, J. Phys. Chem., **58**, 5, 409 (1954).
99. C. W. Carr, Z. Topol, J. Phys. a. Coll. Chem. **54**, 176 (1950).
100. C. W. Carr, Arch. Biochem. a. Biophys., **46**, 424 (1953).
101. C. W. Carr, Там же, **43**, 147 (1953).
102. И. Я. Шаферштейн, А. М. Булгакова, Уч. зап. Харьк. ун-та, Тр. НИИ химии **10**, 169 (1958).
103. P. Hirsch, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **70**, 7, 567 (1951).
104. P. Hirsch, Там же, **71**, 354 (1951).
105. P. Hirsch, Там же, **71**, 525 (1951).
106. N. J. Krishnaswamy, Sci. Ind. Res., **13 B**, 10, 722 (1954).
107. J. H. Spinner, J. Ciric, W. F. Graydon Canad. J. Chem., **32**, 143 (1954).
108. Исибаси, Сейяма, Сакаи, J. Electrochem. Soc. Japan, **22**, 12, 684 (1954); Цит. по РЖХимии, **1956**, 9533.
109. W. F. Graydon, R. J. Stewart, J. Phys. Chem., **59**, 86 (1955).
110. K. S. Spiegler, Ion Exchange Technology, Ed. by F. C. Nachod, J. Schubert, N. Y., 1956.
111. D. Hutchings, R. J. P. Williams, Disc. Faraday Soc., **1956**, № 21, 192.
112. Е. Б. Тростянская, Усп. химии, **24**, 1, 69 (1955).
113. G. Mancke, Ztschr. Elektrochem., **55**, 672 (1951).
114. G. J. Hills, J. A. Kitchener, Trans. Faraday Soc., **51**, 719 (1955).
115. J. W. Lorimer, E. J. Buterenbrood, J. J. Hermans, Disc. Faraday Soc., **1956**, № 21, 141.
116. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, Научно-техническая конференция по теории и практическому использованию ионитовых смол в промышленности, Тезисы докладов, Воронеж, 1960, стр. 25.
117. W. S. Albrink, R. M. Fuoss, J. Gen. Physiol., **32**, 453 (1949).
118. Haber, Ann. Phys., **26**, 927 (1908).
119. О. Н. Григоров, К. Ф. Куликова, А. И. Шаранова, ДАН, **94**, № 3, 501 (1954).
120. T. R. E. Kressman, Nature, **165**, 568 (1950).
121. M. R. J. Wyllie, H. W. Patnode, J. Phys. Chem., **54**, 204 (1950).
122. S. K. Sinha, Science a. Culture, **18**, 546 (1953).
123. S. K. Sinha, J. Indian Chem. Soc., **30**, 529 (1953).
124. Нагамацу, Сейяма, Сакаи, J. Electroch. Soc. Japan, **22**, 117 (1954); цит. по РЖХим., **1956**, 3585.
125. Тадзима, Косака, Сато, J. Electrochem. Soc. Japan, **22**, 67 (1954); Цит. по РЖХим., **1956**, 6553.
126. S. K. Sinha, J. Indian Chem. Soc., **31**, 572 (1954).
127. S. K. Sinha, Там же, **31**, 577 (1954).
128. Е. А. Матерова, Ф. А. Кожакина, Б. П. Никольский, ЖФХ, **29**, 105 (1955).
129. A. S. Basu, Science a. Culture, **21**, 447 (1956).
130. S. K. Sinha, J. Indian Chem. Soc., **32**, 1 (1955).
131. A. S. Basu, S. K. Sinha, Там же, **32**, 399 (1955).
132. Е. Б. Тростянская, А. Б. Пашков, Хим. наука и промышл., **2**, 593 (1957).
133. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Ж. анал. хим., **12**, 214 (1957).
134. В. А. Клячко, Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии, Центр. ин-т информации цветной металлургии М., 1957.
135. В. С. Титов, Сб. Хроматография, ее теория и применение Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 136.
136. M. R. J. Wyllie, S. L. Kanaan, J. Phys. Chem., **58**, 73 (1954).
137. K. Sollner, R. Neihof, Arch. Biophys., **33**, 166 (1951).
138. D. Woerman, K. F. Bonhoeffer, F. Helfferich, Ztschr. phys. Chem. N. F., **8**, 265 (1956).
139. H. P. Gregor, D. M. Wetstone, J. phys. Chem., **61**, 141 (1957).

140. H. P. Gregor, D. M. Weistone, Там же, **61**, 147 (1957).
141. D. M. Weistone, H. P. Gregor, Там же, **61**, 151 (1957).
142. R. Neihof, J. phys. Chem., **58**, 916 (1954).
143. Г. Вассенсвер, Авт. свид. 92124, Бюлл. изобр., **6**, 15 (1951).
144. Е. Б. Тростянская, Сб. Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 11.
145. В. А. Клячко, Там же, стр. 285.
146. F. Helfferich, Ionenaustauscher, Weinheim Band I, Verlag Chemie, 1959.
147. R. Kunin, Ion Exchange Resins Sec., Ed. N. I. J. Willy, 1958.
148. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионные высокомолекулярные соединения, ГНТИ, М., 1960.
149. G. H. Osborn, Synthetic Ion Exchangers. Recent Development in Theory and Applic., London, 1955.
150. A. G. Winger, G. W. Bodamer, R. Kunin, J. Electrochem. Soc., **100**, 4, 178 (1953).
151. T. R. E. Kressman, J. A. Kitchener, J. Chem. Soc., **1949**, 1201.
152. M. Juda, W. McRae, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1044 (1950).
153. U. Schindewolf, K. S. Bonhoeffer, Ztschr. Elektrochem., **57**, 216 (1953).
154. T. R. E. Kressman, J. Appl. Chem., **4**, 123 (1954).
155. Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, Вестник ЛГУ, сер. хим., **22**, вып. 4, 112 (1959).
156. Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, Л. Ф. Рылина, Сб. Получение, структура и свойства сорбентов, Госхимиздат, 1959, стр. 72.
157. M. Kahlweit, Ztschr. phys. Chem., **6**, 45 (1956).
158. M. Nagasawa, I. Kagawa, Disc. Faraday Soc., **2**, 52 (1956).
159. G. G. Madgwick, Chem. Eng. Sci., **6**, 97 (1957).
160. A. De Chirico, N. Gallo, Ricerca Scient., **28**, 1856 (1959); цит. по РЖХим., **1959**, 38066.
161. G. Saini, G. Ostacoli, Ann. Chim. (Rome), **46**, 614 (1956); C. A., **51**, 11885 C (1957).
162. M. J. Chaussidon, C. r., **241**, 2798 (1957).
163. M. J. Bergin, A. H. A. Heyn, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4765 (1954).
164. A. S. Basu, J. Indian Chem. Soc., **35**, 451 (1958).
165. N. H. Gottlieb, R. Neihof, K. Sollner, J. phys. Chem., **61**, 154 (1957).
166. Нагамацу, Сейяма, Сакаи, J. Electrochem. Soc. Japan, **22**, 292 (1954).
167. W. Juda, N. W. Rosenberg, J. A. Marinsky, A. A. Kasper, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3736 (1952).
168. J. T. Clarke, J. A. Marinsky, W. Juda, N. M. Rosenberg, S. Alexander, J. phys. Chem., **56**, 100 (1952).
169. J. S. Parsons, Anal. Chem., **30**, 1262 (1958).

Ленинградский гос. ун-т
кафедра физической химии