

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. БЕЛЯЕВ

О ПСЕВДОЭКСТРАКЦИИ И НЕКОТОРЫХ СПЕЦИФИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭТИМ МЕТОДОМ*(Представлено академиком В. А. Кистяковским 2 III 1937)*

Фильмовая теория акад. В. А. Кистяковского в своем современном развитии связана с детальным изучением процесса образования и свойств фильмов и фильмоподобных образований. Особое место среди изолированных фильмоподобных образований занимают пленки, получаемые на границе раздела жидких фаз в частности методом «псевдоэкстракции». В своем исследовании «К проблеме метастабильной флотации»⁽¹⁾ акад. В. А. Кистяковский подверг вопрос об этих пленках специальному рассмотрению и дал новую оригинальную постановку проблемы.

По предложению акад. В. А. Кистяковского мы начали исследование (вначале качественное) как самого процесса образования пленок, так и некоторых специфических свойств их. Помимо известной модельной аналогии с фильмом эти пленки остановили наше внимание еще и потому, что они сравнительно весьма мало и несистематически изучены, что видно из относящейся сюда литературы^(2, 3, 7, 8, 9, 10, 11, 12).

Для получения пленок обычно мы брали неорганические гидрозоли (или суспензии) и эмульгировали их с жидкостью, не смешивающейся с водой^(2, 3). После коалесценции эмульсии дисперсная фаза переходит на границу раздела жидкостей, образуя то, что мы впредь будем сокращенно называть пленкой. Первым условием псевдоэкстракции является астабилизация золя действием электролитов, водоотнимающих веществ и т. д. Сенсбилизация, коагуляция или дегидратация золя (например: золота, гидроокиси железа по Graham'у, берлинской лазури, ферроцианида меди) способствуют образованию пленки. Таким образом перед псевдоэкстракцией дисперсная фаза золь предварительно должна утратить свою «вторичную устойчивость»⁽⁴⁾ и одновременно понизить степень своей дисперсности.

Это заставляет нас полагать, что механизм образования пленки имеет общую природу с флотацией (в частности с процессом Elmore, Bulk oil-flotation), которая, согласно современным воззрениям, связана с явлениями смачивания⁽⁵⁾. В наших объектах главную роль играло смачивание или несмачивание дисперсной фазы не-водной жидкой фазой эмульсии. В случае суспензий необходимостью предварительной коагуляции обычно отпадала, явление пленкообразования на границе жидких фаз определялось

исключительно факторами смачивания, прежде всего лиофильностью или лиофобностью дисперсной фазы. Мы получили макроскопические пленки из следующих суспензий: металлического алюминия, магния, угля, окиси железа, окиси ртути, окиси алюминия, окиси меди. Возможность образования пленок из этих веществ позволяет считать их поверхности смачиваемыми лучше не-водной, менее полярной фазой, чем водой; повидимому они гидрофобны. Это подтверждается и тем фактом, что такой типично гидрофильный порошок, как SiO_2 , пленок не образует.

В качестве «псевдоэкстрактора» (т. е. не-водной фазы) мы применяли изоамиловый спирт, эфир, бензол, вазелиновое масло. Применение вазелинового масла затрудняет псевдоэкстракцию. Применение эфира и бензола дает чрезвычайно экспандированные (растянутые) пленки. Мы остановились на изоамиловом спирте, дающем пленки, менее экспандированные и более удобные для наблюдения. Можно получить пленку и на границе с ртутью, для чего последняя эмульгируется в золе (например золота), причем одновременно происходит амальгамация. Эту пленку с поверхности ртути можно перевести на границу вода/изоамиловый спирт эмульгированием в системе: вода /ртуть/ изоамиловый спирт.

Заполнение поверхности раздела $\frac{\text{золя}}{\text{бензол}}$ после коалесценции происходит в момент окончания расслаивания, когда пленка почти с мгновенной скоростью покрывает границу раздела.

Скорость процесса псевдоэкстракции зависит от концентрации золя: как при весьма концентрированных, так и при весьма разбавленных золях пленкообразование замедляется. Высокая дисперсность золя золота чрезвычайно замедляет «псевдоэкстракцию». Площадь, занимаемая пленкой, зависит от степени дисперсности, будучи ей симбатна: чем выше дисперсность золя, тем больше площадь.

Для получения пленок на границе жидких фаз мы пользовались также найденным нами способом «электрофоретического псевдоэкстрагирования». Последний заключается в следующем: в плоскую кюветку наливается гидрозоль, сверху которого наслаивается не смешивающаяся с ним жидкость. В эту систему вставляются платиновые электроды, пронизывающие оба жидких слоя. При включении электрического постоянного тока (например в 220 V при 2 mA) происходит катафорез дисперсной фазы золя, которая вблизи противоположно заряженного электрода коагулирует. Коагулят при этом переходит на границу раздела жидкостей в виде пленки, повидимому флотируясь выделяющимися на платине пузырьками газа, и образует пленку.

Как правило, цвет пленок аналогичен цвету золя или его коагулята— в проходящем свете. Так, пленки золота в отраженном свете имели цвет и блеск золота, в проходящем—были синими или фиолетовыми. Пленки обычно были более или менее прозрачными.

По микроскопическому строению все исследованные нами пленки можно разделить на три типа:

I. Пленки ламеллярные: построены из дискретных образований (ламелл), имеющих вид чешуек, варьирующей величины. диаметром порядка от 0.05 до 0.5 мм (например пленки золота). Ламелли суть отдельные, имеющие свои границы части пленки, хотя по существу эти элементы пленки— не первичные.

II. Пленки ламинарные: построены из непрерывных пластин, напоминающих эпидермис (например пленки из золя гидрата окиси железа, полученного по Грэмму).

III. Пленки промежуточного типа, получающиеся в зависимости от условий преимущественно то по типу I, то по типу II.

Пленки, полученные из лиофобных золь порошков и суспензий, как правило, относятся к типу I. Из лиофильных дисперсных систем чаще получались пленки типа II (или типа III).

Форма ламеллярной пленки следует форме той поверхности, которую имеют стенки сосуда, с ней соприкасающиеся. Пленки, получающиеся в цилиндре, имеют форму «мешка», дно которого лежит на границе раздела фаз; края этого «мешка» неровные. В случае ламеллярных пленок в них иногда появляются мелкие отверстия. Пленки ламинарные часто образуют складки и обнаруживают многослойность.

Согласно нашим микроскопическим наблюдениям, ламеллярные пленки (например золота) лежат выше границы раздела фаз—в не-водной фазе; иначе говоря, между гидрофобной пленкой и истинной границей раздела находится слой не-водной фазы. Это доказывается также опытом изолирования пленки: при вливании этилового алкоголя ламелли легко отрываются с поверхности раздела вода/эфир и переходят в эфирную фазу в виде трубочек, имеющих аналогию с изолированной пленкой Эванса⁽⁶⁾. Другое доказательство основано на опыте электрофореза; если каплю не-водной фазы (изоамилового спирта) поместить между электродами, то ламелли, находящиеся на границе жидких фаз, при электрофорезе не выходят из границ капли (постоянный ток в 400 V, 5 mA). Пленки гидрофильного типа (ламинарные пленки, например гидрата железа) обращены преимущественно в сторону водной фазы.

Строение пленки и общая площадь ее зависят главным образом от количества дисперсной фазы, от присутствия электролитов и неэлектролитов (особенно поверхностно-активных веществ), от взаимного отношения количеств водной и не-водной фазы и от диаметра «мешка» пленки.

Исключительное положение пленок вызывает появление у них ряда специфических свойств. Описываем здесь некоторые из них. Явление «обращения» пленки происходит при воздействии некоторых полярных жидкостей и поверхностно-активных веществ на пленку. Если прибавить к эфиру (лежащему над пленкой золота) избыток этилового спирта, то ламелли переходят с поверхности раздела в объем не-водной фазы; избыток эфира переводит ламелли обратно из объема на поверхность раздела жидкость/жидкость⁽⁷⁾. Внесение твердого олеата натрия на границу раздела жидкость/жидкость вызывает резкое вытеснение ламеллей вверх на стенки цилиндра; последующее эмульгирование переводит золотую фазу с границы раздела жидкость/жидкость в водную фазу.

Наблюденный нами факт сжатия пленки золота при электрофорезе (с Pt-электродами) указывает на то, что она экспандирована (растянута). Крупные ламелли, внесенные на чистую поверхность раздела жидкостей, дезагрегируются на большое количество более мелких ламеллей. (Такой же процесс дезагрегации наблюдается иногда в начале электрофореза, когда от более крупных ламеллей отходят по направлению к электроду более мелкие, т. е. происходит электродиспергация ламеллей). Прибавление некоторых полярных жидкостей (этилового спирта, эфира) на границу вода/изоамиловый спирт, а также увеличение количества не-водной фазы, вызывает увеличение площади, занимаемой пленкой, т. е. экспандирование ее. Мы наблюдали и факты контракции пленки золота при добавлении этилового спирта к неводной фазе (бензол, эфир). При действии порошка угля на ламеллярные пленки золота и алюминия ламелли образуют с углем более компактную пленку за счет сорбции друг друга.

Сюда же относится стягивание изоамиловым спиртом порошка пальмитиновой кислоты (а также алюминия), лежащего на поверхности воды.

Интересное явление (обладающее полной воспроизводимостью) наблюдается у ламеллярных пленок на границе жидкость/жидкость. При вдувании сверху (например через капиллярную трубку) струи воздуха, к месту действия струи стекаются ламелли золота. Если струю выкачивать, то, наоборот, ламелли расходятся от этого места. Наличие не-водной фазы совершенно необходимо для осуществления явления. При пропускании струи водорода через границу раздела фаз можно заметить движение ламелл от струи. Явление по внешности напоминает электрофорез, почему его и можно назвать «пневмофорезом» или «пневмотропизмом».

Другой вид тропизма (или фореза) состоит в действии воды: выкачивание через капиллярный сифон воды из-под пленки вызывает движение ламелл к устью потока: накачивание воды, наоборот, приводит к движению ламелл от этого места. Если капать из микробюретки изоамиловым спиртом на границу жидкость/жидкость, то ламелли движутся к месту капания. Опускание влажной стеклянной палочки на границу жидких фаз вызывает движение ламелл от палочки. Эти факты дают основание говорить о «лиофорозе» (или «лиотропизме») и в частности о «гидрофорезе». Возможно, что они связаны с образованием поверхностных растворов⁽⁸⁾.

Мы можем указать также на «форез», связанный с воздействием сил поверхностного натяжения, смачивания и адсорбции. Он заключается в том, что при стоянии ламелл золота они постепенно переходят с плоскости раздела жидких фаз к краям сосуда (стеклянного или фарфорового) и здесь поднимаются по стенкам вверх, а спустя некоторое время сорбируются стенками. Сюда же относится явление поднятия ламелл золота вверх по фильтровальной бумаге при опускании ее в пленку на границе жидкость/жидкость. Можно назвать это явление «капиллярофорезом» или «сорбентофорезом».

Другие наблюдаемые нами на границе жидких фаз явления («термофорез», «фотофорез» и др.) мы здесь не описываем.

Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
2 III 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Акад. В. А. Кистяковский, ДАН, 419 (1930). ² Zsigmondi-Thiessen, Das Kolloide Gold, Leipzig, 1925. ³ Reinders, Koll.-ZS., 13, 235 (1913). ⁴ Verwey, Chem. Rev., 16, 363 (1935). ⁵ Проф. П. А. Ребиндер, Липец, Римская, Таубман, Физико-химические основы флотации, Москва 1932. ⁶ Эванс, Коррозия металлов, 1930. ⁷ Janek u. Schmidt, Koll.-ZS., 50, 263 (1930), 52, 280 (1930). ⁸ A. Marcelin, Koll.-Beihefte, 38 (1933). ⁹ Metkalf, ZS. f. physik. Ch., 52, 1 (1905). ¹⁰ Filme u. Fäden, Koll.-ZS, 61, Н. 2 (1932). ¹¹ Мокрушин, Журнал физической химии, 5 (1935) и след. ¹² Ramsden, ZS. f. physik. Ch., 47, 336 (1904). ¹³ Хеджс, Защитные пленки на металлах, 1934.