

Член-корреспондент АН СССР А. В. ДУМАНСКИЙ и О. Д. КУРИЛЕНКО

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ЗОЛЯ КРАХМАЛА

Как показали опыты ряда исследователей, многие золи, в частности золи гидрофильных коллоидов, обнаруживают дисперсию диэлектрической постоянной при ее определении в поле изменяющейся частоты. По снижению диэлектрической постоянной может быть рассчитана степень гидратации (сольватации), если измерения производились в диапазоне частот, при которых поляризация ориентации коллоидных частиц равнялась нулю.

Зная величину диэлектрической постоянной в зоне больших и малых частот, можно произвести расчет среднего дипольного момента частицы. Наконец, по времени релаксации может быть определен средний радиус частицы и ее мицеллярный вес.

Для проведения определений нами была построена установка, в которой был применен измерительный контур, предложенный Вином⁽¹⁾ в его методе бареттеров. Детекторная часть разработана в нашей лаборатории на лампах LD 1 (триоды). Прибор связывался индуктивно с генератором высокой частоты; как прибор, так и генератор можно было настраивать на разные частоты. Установка позволяла работать с электропроводящими жидкостями.

Крахмальный клейстер готовился прибавлением суспензии промытого крахмала к кипящей воде при энергичном перемешивании.

Измерения производились на 3—5-й день после приготовления клейстера. Раствор помещался в стеклянный сосуд-конденсатор (жидкостный конденсатор) с платиновыми электродами диаметром 1,5 см, находящимися на расстоянии 0,2 см. Через рубашку конденсатора циркулировала вода из ультратермостата с температурой в $20^\circ \pm 0,005^\circ$.

Емкость жидкостного конденсатора может быть рассчитана по формуле

$$c_x = \frac{c_1'}{1 + (\omega c_1' \Delta r)^2} - c_1, \quad (1)$$

где c_1 и c_1' — емкость измерительного конденсатора с приключенным жидкостным конденсатором, наполненным исследуемым раствором или после удаления исследуемого раствора; Δr — изменение омического сопротивления r измерительного контура при этих условиях; ω — круговая частота. Подобные измерения производились два раза: один раз жидкостный конденсатор наполнялся исследуемым раствором, а другой раз — жидкостью, диэлектрическая постоянная которой была известна (стандартная жидкость).

Диэлектрическая постоянная исследуемого раствора вычислялась по формуле, которая была получена на основании формулы (1):

$$\varepsilon = (\varepsilon_{ст} - 1) \frac{\frac{c_1'}{1 + (\omega c_1' \Delta r)^2} - c_1}{\frac{c_1''}{1 + (\omega c_1'' \Delta r_1)^2} - c_{1к}} + 1; \quad (2)$$

c_1 и $c_{1к}$ — показания шкалы измерительного конденсатора при жидкостном конденсаторе, наполненном в первом случае золем, во втором — стандартной жидкостью; c_1' и c_1'' — показания шкалы измерительного конденсатора при удалении золя или стандартной жидкости; Δr и Δr_1 — изменение омического сопротивления измерительного контура при измерениях с раствором или со стандартной жидкостью.

В выражениях $(\omega c_1' \Delta r)^2$ и $(\omega c_1'' \Delta r_1)^2$ емкость c_1' и c_1'' берется не в показаниях шкалы измерительного конденсатора, а в фарадах.

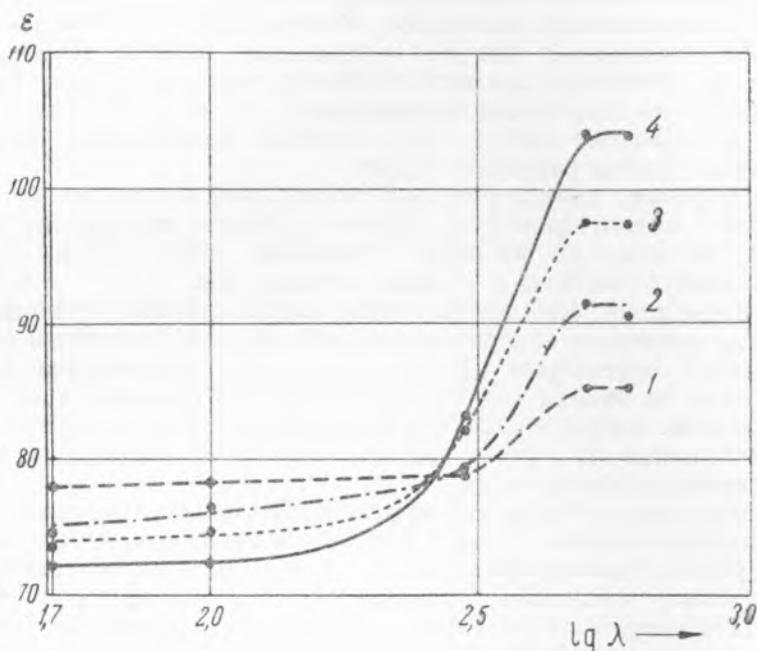


Рис. 1. Зависимость диэлектрической постоянной ε от длины волны λ . Концентрация золя крахмала в г на 100 г воды: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0

Результаты измерения при длинах волн 50; 100; 300; 500 и 600 см изображены графически на рис. 1, откуда видно, что при длине волны около 260 м величина диэлектрической постоянной очень мало зависит от концентрации раствора. Это указывает на то, что только измерения в широком диапазоне частот могут дать возможность судить о характере дисперсной фазы.

Для расчета количества связанной воды в граммах на 1 г дисперсной фазы служило уравнение:

$$n = \frac{g_B}{g_k} \frac{P_B - P_3}{P_B - P_{св}} - \frac{P_3 - P_k}{P_B - P_{св}}, \quad (3)$$

где g_n — вес воды в граммах, приходящейся на g_k грамм-моль дисперсной фазы; P_v , P_z , $P_{св}$ и P_k — удельные поляризации воды, золя, связанной воды и дисперсного вещества, рассчитанные по уравнению Клаузиуса — Моссоги. Диэлектрическая постоянная воды принята 80, связанной воды 2,2, крахмала 10,6⁽²⁾, плотность крахмала 1,47⁽³⁾, связанной воды 1,2⁽⁴⁾.

Для вычисления взяты величины диэлектрической постоянной нижней ветви кривой дисперсии (рис. 1). Для концентраций крахмала от 0,5 до 1,5 г на 100 г воды величина $n=0,3$, для концентрации крахмала 2,0 г $n=0,2$.

Величины n получались несколько ниже полученных нами⁽⁵⁾ другими методами, где n имела значение 0,35. Но считая, что при вычислении приходилось брать не вполне точные величины (плотность связанной воды), совпадение можно считать удовлетворительным.

Был произведен подсчет дипольного момента по уравнению:

$$\mu = 12 \cdot 10^{-18} \sqrt{\frac{M}{g} \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_0}{(\epsilon_{\infty} + 2)(\epsilon_0 + 2)}} \quad (4)$$

Здесь M — мицеллярный вес крахмала, принятый $1 \cdot 10^5$ ⁽⁶⁾, ϵ_{∞} и ϵ_0 — диэлектрическая постоянная в верхней и нижней ветви кривой дисперсии. Полученные величины приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация в г на г/л	ϵ_{∞}	ϵ_0	$\mu \cdot 10^{18}$
4,975	85,4	77,7	56,6
9,925	90,4	74,6	56,9
14,831	94,3	73,1	56,1
19,713	104,0	72,1	56,3

Такие большие величины μ позволяют предположить, что в поле высокой частоты мицеллы вращаются в целом, а не отдельными звеньями, полярными группами или радикалами. Следовательно, частица крахмала представляет собой жесткую систему.

Выводы. 1. В диапазоне частот от 6000 до 600 kHz у золя крахмала обнаружена дисперсия диэлектрической постоянной.

2. Расчет количества адсорбционно связанной воды дал величину, близко совпадающую с величиной, полученной другими методами.

3. Определен по уравнению Дебая дипольный момент. Высказано предположение, что в крахмальной молекуле (мицелле) отсутствует самостоятельное движение (колебание) полярных групп или звеньев.

Поступило
29 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Wien, Phys. Z., 31, 793 (1933). ² R. Fürth, Ann. d. Phys., (4), 70, 63 (1923). ³ А. Раковский и Т. Полянский, ЖФХ, 2, 151 (1931). ⁴ А. З. Котуков, Колл. журн., 5, 373 (1939). ⁵ А. В. Думанский, Я. Ф. Меженный и Е. Г. Некряч, Колл. журн., 9, 355 (1947). ⁶ M. Sames, Koll. Z., 59, 273 (1932).