

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. ГЛАЗМАН и И. М. ДЫКМАН

**О КОАГУЛЯЦИИ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ ПРИ ДЕЙСТВИИ СМЕСЕЙ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 VII 1954)

Изучение коагуляции лиофобных коллоидов смесями электролитов представляет значительный интерес в связи с тем, что большинство золей содержит в интермицеллярном растворе различные ионы, и, следовательно, при добавлении к такой системе даже одного коагулятора коагуляционный процесс происходит в действительности под влиянием, по крайней мере, двух электролитов. Указанным обстоятельством, повидимому, и объясняется тот факт, что проблема коагуляции золей смесями электролитов неоднократно привлекала внимание многих исследователей, и по этому вопросу в литературе имеется большой экспериментальный материал.

Наряду с аддитивными соотношениями в коагулирующем действии обоих электролитов, наблюдаемыми в отдельных случаях (обычно лишь при одинаковой валентности противоионов), широко распространены, как известно, явления антагонизма и синергизма. Эти явления выражены, как правило, наиболее отчетливо, если оба электролита сильно отличаются по своему коагулирующему действию. Было сделано много различных попыток объяснения указанных отклонений от аддитивности, однако и до настоящего времени теория антагонизма и синергизма по существу отсутствует. Более того, некоторые взгляды, приобретающие, повидимому, в последнее время все большее распространение, соответственно которым антагонизм при коагуляции лиофобных коллоидов истолковывается исключительно на основе учета электростатических взаимодействий между ионами в растворе (¹⁻⁴), совершенно несовместимы с существованием явления синергизма. Между тем, синергизм при коагуляции не имеет, как это было установлено (⁵), характера отдельных исключений, а оказывается почти столь же распространенным, как и антагонизм.

Чтобы хоть в какой-то мере пролить свет на сущность явлений, наблюдаемых при добавлении к лиофобному золю смеси двух различных электролитов, нам казалось целесообразным исследовать этот вопрос, исходя из количественной теории устойчивости лиофобных коллоидов Б. В. Дерягина (⁶), в основе которой лежат ясные физические представления о механизме коагуляционного процесса. С этой целью и была предпринята настоящая работа.

Для решения указанной задачи мы повторили расчеты, проведенные Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (⁶), обобщив их на случай коагуляции золя смесью двух электролитов. Имея в виду установить вначале лишь общие качественные закономерности, мы ограничились рассмотрением наиболее простой системы, состоящей из двух симметричных электролитов и достаточно больших частиц с плоской поверхностью. Такой выбор оправдывается, с одной стороны, тем, что, как показали Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау (⁶), форма критерия прилипания (для случая одного

электролита) и численное значение его константы весьма мало изменяются в зависимости от кривизны поверхности частиц. С другой стороны, хорошо известно из опытных данных (а также и теоретических расчетов⁽⁶⁾), что влияние валентности побочного иона на коагулирующее действие электролита в общем незначительно.

В своих расчетах, как и в работе⁽⁶⁾, мы будем рассматривать сильно заряженные золи и учитывать изменения лишь объемных свойств в зависимости от концентрации электролитов в растворе; на первых порах не будем принимать во внимание возможных изменений свойств поверхности, вызванных прибавлением электролитов к исследуемой системе.

Пусть в единице объема раствора имеется n_1 молекул электролита с валентностью ионов z_1 и n_2 молекул с валентностью ионов z_2^* . Если ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора и ψ — потенциал в некоторой точке объема, то для случая двух взаимодействующих плоских поверхностей, находящихся по оси x на расстоянии h друг от друга, уравнение Дебая — Гюккеля можно записать в виде:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{8\pi e}{\epsilon} \left[n_1 z_1 \operatorname{sh} \left(\frac{ez_1\psi}{kT} \right) + n_2 z_2 \operatorname{sh} \left(\frac{ez_2\psi}{kT} \right) \right], \quad (1)$$

где e — заряд электрона, k — константа Больцмана и T — абсолютная температура. Уравнение (1) должно быть проинтегрировано при граничных условиях:

$$\psi = \psi_1 \text{ при } |x| = \frac{h}{2}; \quad \frac{d\psi}{dx} = 0 \text{ при } x = 0; \quad \psi \rightarrow 0 \text{ при } |x| \rightarrow \infty. \quad (2)$$

Первый интеграл уравнения (1) находится элементарно. Он определяет, учитывая условия (2), электростатическую силу отталкивания, действующую на единичную поверхность пластин. Эта сила, зависящая от расстояния h между пластинами, равна:

$$P(h) = 2kT \left[n_1 (\operatorname{ch} u_0 - 1) + n_2 \left(\operatorname{ch} \frac{z_2}{z_1} u_0 - 1 \right) \right]. \quad (3)$$

Здесь и в дальнейшем введен безразмерный потенциал:

$$u(x) = \frac{ez_1\psi}{kT}, \quad u_0 = u(0). \quad (4)$$

Связь между h и u_0 устанавливается последующим интегрированием уравнения (1) в виде:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{16\pi e^2 z_1^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} h = \int_{u_0}^{u_1} \frac{du}{\left[n_1 (\operatorname{ch} u - \operatorname{ch} u_0) + n_2 \left(\operatorname{ch} \frac{z_2 u}{z_1} - \operatorname{ch} \frac{z_2 u_0}{z_1} \right) \right]^{1/2}}. \quad (5)$$

Примем z_2 равным $2z_1$, что соответствует, например, случаю коагуляции золя смесью 1—1- и 2—2-валентными электролитами. При таком условии интеграл (5) можно свести к эллиптическому интегралу первого рода, т. е.

$$\frac{1}{2} z_1 h = k \left(\frac{f}{\operatorname{ch} u_0 + f} \right)^{1/2} \int_0^{\varphi_1} \frac{d\varphi}{V 1 - k^2 \sin^2 \varphi}, \quad (6)$$

* Нетрудно убедиться, исходя из приведенных ниже выражений, что коагуляция смесью двух химически различных электролитов с одинаковой валентностью ионов z не отличается от действия одного электролита суммарной концентрации.

где

$$\kappa_1^2 = \frac{8\pi e^2 z_1^2 n_1}{\epsilon k T}, \quad f = \frac{n_1}{4n_2}, \quad k^2 = \frac{4(\operatorname{ch} u_0 + f)}{(\operatorname{ch} u_0 + 1)(\operatorname{ch} u_0 + 1 + 2f)}, \quad (7)$$

$$\sin^2 \varphi_1 = \frac{\operatorname{ch} u_0 + 2f + 1}{2(\operatorname{ch} u_0 + f)}.$$

При определении угла φ_1 предполагалось, что потенциал пластин $u_1 \gg 1$ при всех значениях n_1 и n_2 и, следовательно, в силу экспоненциального убывания подинтегрального выражения (5) верхний предел интегрирования можно заменить на ∞ (6).

Условие, определяющее предел устойчивости системы, выражается уравнением (6)

$$\frac{h}{P} \frac{dP}{dh} = -3. \quad (8)$$

Для дальнейших вычислений оказывается более удобным перейти от независимой переменной h к переменной $\alpha = \sin^2 \varphi_1$. Воспользовавшись соотношениями (7) и подставив (3) и (6) в (8), получим после простых, хотя и несколько громоздких вычислений уравнение для определения критического значения параметра $\alpha = \alpha_c$ при заданном отношении концентраций электролитов f . Это уравнение имеет вид:

$$\frac{3\alpha(1-\alpha)}{1-k^2} \left(\frac{2\alpha+f}{2\alpha-1} k^2 - 2 \right) \left[E(\varphi_1, k) - k \sqrt{\frac{2\alpha-1}{f+1}} \right] -$$

$$- 2F(\varphi_1, k) [1 - 3\alpha(1-\alpha)] + \frac{3(2\alpha-1)^{3/2}}{k(f+1)} = 0, \quad (9)$$

где $F(\varphi_1, k)$ и $E(\varphi_1, k)$ — соответственно, эллиптические интегралы первого и второго рода; φ_1 и k предполагаются выраженными через α на основании (7). Уравнение (9) в двух предельных случаях ($n_2 = 0$, $f = \infty$ и $n_1 = 0$, $f = 0$) совпадает, как можно показать, с соответствующим уравнением Б. В. Дерягина и Л. Д. Ландау (6).

Критические значения концентраций электролитов n_{1c} и n_{2c} определяются из выражений:

$$n_{2c} = C \frac{k_c^6 F^6(\varphi_{1c}, k_c) \alpha_c^2 (1 - \alpha_c)^2}{2\alpha_c - 1} (1 + f), \quad n_{1c} = 4f n_{2c}, \quad (10)$$

где $C = \frac{18\epsilon^3 (kT)^5}{A\pi e^6 z_1^3}$, а A — константа в выражении для энергии dU ван-дерваальсового взаимодействия двух элементов объема dV_1 и dV_2 , находящихся на расстоянии r друг от друга:

$$dU = A \frac{dV_1 dV_2}{r^6}.$$

Результаты расчета представлены на рис. 1, где по осям отложены, соответственно, коагулирующие концентрации в условных единицах первого и второго электролитов (масштаб по оси ординат увеличен для наглядности в 64 раза).

Наши данные свидетельствуют о том, что при условии, если коагуляционный процесс не осложнен дополнительными явлениями (адсорбцией, химическими взаимодействиями и пр.), то при добавлении к золю двух электролитов, различающихся по валентности коагулирующих ионов, должен наблюдаться отчетливо выраженный эффект синергизма (по крайней мере, для смеси 1—1- и 2—2-валентных электролитов). В действительности же это подтверждается опытом далеко не всегда, часто имеет место антагонизм.

Мы полагаем, что из указанного факта можно сделать два вывода. Во-первых, необходимо отметить плодотворность применения теории Б. В. Дерягина к изучению проблемы коагуляции лиофобных коллоидов смесями электролитов. Теория, как это видно из приведенных выше результатов, позволяет впервые обосновать часто наблюдаемое явление синергизма, не находившее до сих пор разумного объяснения.

Во-вторых, следует, очевидно, признать, что антагонизм не может быть в общем виде объяснен только на основе учета электростатических

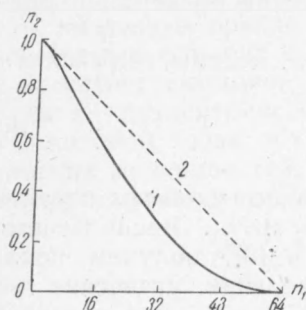


Рис. 1. Зависимость коагулирующих концентраций при действии смеси двух электролитов: 1 — теоретическая кривая; 2 — прямая аддитивности

взаимодействий между ионами в растворах электролитов и при полном игнорировании активной роли коллоидно-дисперсной фазы. Антагонизм, повидимому, так или иначе связан с адсорбционными взаимодействиями, наступающими при добавлении к золю электролитов. Таким образом, нельзя согласиться с точкой зрения некоторых исследователей, что адсорбция только сопровождает коагуляцию, но не определяет ее (7). Для некоторых явлений при коагуляции адсорбция противоионов оказывается, как это вытекает из наших данных, весьма существенной. В этой связи следует указать на необходимость дальнейшего развития теории устойчивости лиофобных коллоидов Б. В. Дерягина в направлении количественного учета возможности изменения

потенциала поверхности частиц при коагуляции вследствие адсорбции добавляемых к системе электролитов.

Необходимо, наконец, отметить, что высказанные соображения не исключают возможности антагонизма в отдельных, частных случаях (например, при коагуляции смесью $3-1_3 + 1_2-2$ -электролитов и при отсутствии адсорбционных взаимодействий между ионами и коллоидными частицами. Выяснение этого вопроса представляет, как нам кажется, несомненный интерес, и потому целесообразно дальнейшее обобщение расчетов.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягину за интерес к работе, ряд ценных советов и обсуждение полученных результатов.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступило
29 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Pauli, E. Valkó, *Elektrochemie d. Kolloide*, 1929.
- ² C. F. Vester, цит. по Н. R. Kruyt, *Proc. Kon. Akad. Wet.*, **38** (5), 464 (1935).
- ³ Wo. Ostwald, K. Hoffmann, *Koll. Zs.*, **80**, 186 (1937).
- ⁴ Л. К. Лепинь, А. В. Бромберг, *ЖФХ*, **13**, 71, 82 (1939).
- ⁵ Ю. М. Глазман, *Колл. журн.*, **8** (5), 299 (1946).
- ⁶ Б. В. Дерягин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1155 (1937); *Колл. журн.*, **6**, 291 (1940); **7**, 285 (1941); Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ*, **11**, 802 (1941); **15**, 663 (1945).
- ⁷ Е. И. В. Фервей, *Усп. хим.*, **4** (8), 1194 (1935).