Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Ф. ЖИГАЧ и К. В. КОНСТАНТИНОВА

О КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ НЕРАСТВОРИМЫХ ПИРОФОСФАТОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 25 IV 1955)

Пирофосфаты большинства металлов, полученные обменным разложением растворимых солей этих металлов с пирофосфатом натрия, образуют осадки, обладающие, как нами установлено, ярко выраженными коллоидными свойствами. Водные суспензии этих пирофосфатов тиксотропны. До настоящего времени тиксотропные изменения водных суспензий неорганических веществ без добавок органических веществ наблюдались главным образом для глин, золей гидратов окисей ([1-4]) и лишь крайне редко — в случае неорганических солей ([5]), в связи с чем представлялось интересным подробнее исследовать суспензии нерастворимых пирофосфатов.

Нами были исследованы суспензии, приготовлявшиеся смешением насыщенного раствора пирофосфата натрия с солями, содержащими катионы железа, алюминия, бария, меди, кадмия, никеля, кальция, магния, кобальта, марганца и хрома.

Нерастворимый пирофосфат выпадает из раствора в виде тонкой взвеси, которая после отсасывания на воронке промывалась дестиллированной водой. Таким путем удается получить пасты, содержащие до 40% твердой фазы. Концентрация суспензии определялась высушиванием навески ее до постоянного веса при 105—110°.

Для характеристики тиксотропности суспензий нами был применен метод измерения предельного напряжения сдвига на приборе типа Вейлера — Ребиндера ([6]). Суспензия тщательно перемешивалась, и через различные промежутки времени покоя производились измерения предельного напряжения сдвига. Затем суспензия снова размешивалась и производилось контрольное измерение напряжения сдвига после 30 сек. покоя, значение которого сравнивалось с исходным значением для свежеприготовленной суспензии.

Измерения показали, что суспензии пирофосфатов железа, алюминия, бария, меди, кадмия, никеля и кальция обладают тиксотропными свойствами. В случае суспензий пирофосфатов магния, марганца, кобальта и хрома эти свойства не наблюдались, хотя пасты пирофосфатов марганца, кобальта и хрома и обладают структурой. Однако произвести какие-либо измерения в этих случаях было невозможно из-за быстро наступающего синерезиса, который в конце концов приводит к разрушению коллоидной системы.

На рис. 1 приведена зависимость предельного напряжения сдвига от времени покоя для суспензий пирофосфатов алюминия, железа и бария. Как видно из рисунка, предельное напряжение сдвига сильно возрастает с увеличением времени, в течение которого суспензия оставалась в покое. К 50 час. для пирофосфата железа напряжение сдвига возрастает по сравнению с исходным в 130 раз, для алюминия — в 10 раз и для бария — в 2 раза. С увеличением концентрации суспензии предельное напряжение

сдвига сильно возрастает, но характер зависимости от времени качественно остается тем же.

Для описанных трех пирофосфатов предельное напряжение сдвига, измеренное после размешивания суспензий, находившихся в покое разное время, совпадает с исходным значением предельного напряжения сдвига свежеприготовленной и тщательно размешанной суспензии. Это с определенностью указывает на тиксостабильный характер суспензий.

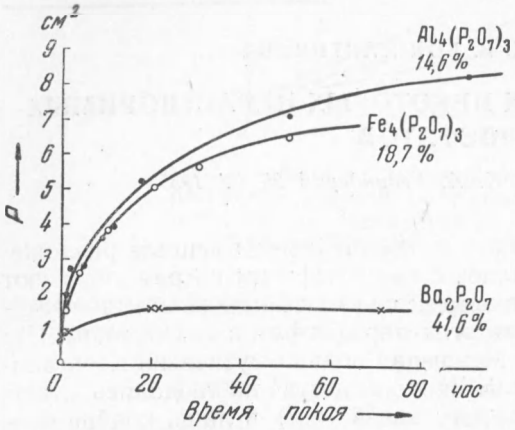


Рис. 1

Представлялось интересным проследить, как будут меняться тиксотропные свойства суспензий, приготовленных из высушенного при различных условиях порошка пирофосфата алюминия, образующего тиксостабильные суспензии. Для этого образец тиксотропной водной суспензии пирофосфата алюминия был высушен на воздухе. Оставшееся в нем количество воды определялось высушиванием пробы этого воздушно-сухого образца до постоянного веса при 105—110°. Суспензия приготовлялась растиранием воздушно-сухого образца с водой в ступке. Измерялось предельное напряжение сдвига сразу после размешивания и после покоя.

Другая часть воздушно-сухого образца была высушена в эксикаторе над хлористым кальцием. Таким же способом, как в первом случае, была приготовлена суспензия и измерялось предельное напряжение сдвига сразу после размешивания и после различного времени покоя. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние высушивания пирофосфата алюминия на тиксотропные свойства полученных из него суспензий

	% влаги в исходном образце	Концентрация суспензии в % сух. вещ.	Предельное напряжение сдвига в Г/см² сразу после размешивания	Время покоя в час.	Предельное напряжение сдвига в Г/см² после покоя
Образец высушен на воздухе	64	15,5	0,15	18	1,02
	8	18,8	0,17	18	0,52
Образец высушен над хлористым кальцием	8	18,8	0,17	23	0,64
	8	18,8	0,17	144	1,42

Как видно из табл. 1, суспензии, полученные из образцов пирофосфата алюминия как высушенных на воздухе, так и высушенных над хлористым кальцием, обладают тиксотропными свойствами. Из этого следует, что удаление воды до 8% не лишает пирофосфат алюминия способности давать тиксотропные суспензии.

Образец пирофосфата алюминия, высушенный при 105—110°, при растирании в ступке с водой сразу не образует тиксотропной суспензии, однако после нескольких дней стояния суспензия приобретает слабые тиксотропные свойства. Это заставляет предполагать, что обезвоженные при 105—110° частицы пирофосфата алюминия могут набухать.

На рис. 2 сплошными кривыми представлена зависимость предельного напряжения сдвига от времени покоя для суспензий пирофосфатов кадмия и меди, наблюдавшихся в течение 650 час.

В случае пирофосфата кадмия предельное напряжение сдвига увеличилось за это время в 5 раз. Для суспензии пирофосфата меди после 200 час. покоя наблюдалось предельное напряжение сдвига 24 Г/см², что в 40 раз больше предельного напряжения сдвига свежеприготовленной суспензии. Дальнейшее увеличение времени покоя приводило к несколько меньшим значениям предельного напряжения сдвига.

В отличие от суспензий пирофосфатов железа, алюминия и бария, суспензии пирофосфатов меди и кадмия не обладают тиксостабильностью,

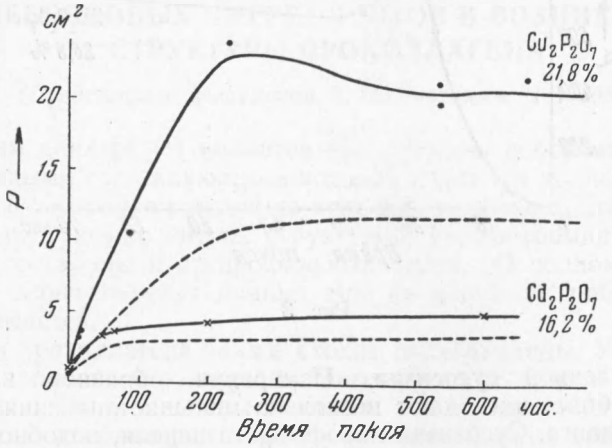


Рис. 2

т. е. после каждого размешивания предельное напряжение сдвига размешанной суспензии всегда было больше предыдущего.

Пунктирные кривые на рис. 2 показывают зависимость предельного напряжения сдвига размешанной суспензии от времени покоя, предшествовавшего размешиванию. За все время наблюдения системы оставались тиксотропными.

При приготовлении суспензий пирофосфата меди, в зависимости от условий осаждения, может быть получена суспензия, обладающая тиксотропными свойствами или обладающая типичной «тягучестью».

Кроме того, суспензия, полученная после тщательного промывания и обладавшая вначале тиксотропной структурой, после 10—15 час. покоя самопроизвольно превращалась в типичный золь, обладавший при сильном разбавлении желтой опалесценцией. Этот золь легко коагулировал, образуя структурированный гель от небольших количеств любого электролита. Коагуляция также могла быть вызвана добавлением спирта. Структурированная паста, полученная коагуляцией электролитами, после простого промывания и 10—15 час. покоя снова переходила в золь.

При стоянии в течение 5—6 дней концентрированный золь пирофосфата меди коагулировал, причем коагулят состоял из «тягучего», плотного осадка и структурированного геля, над которым оставалось небольшое количество золя.

Все три формы водной суспензии пирофосфата меди: структурированный гель, тягучий осадок и концентрированный золь при наблюдении в поляризационном микроскопе обнаруживали наличие кристаллической фазы.

Заряд частиц суспензии, установленный при электрофорезе, был отрицательным (даже в том случае, когда суспензия готовилась при избытке соли меди). На основании этого можно предположить, что адсорбированными ионами являются P_2O_7''''.

Размеры частиц в тиксотропной суспензии пирофосфата меди определялись седиментометрически. Суспензия оказалась практически монодисперсной с максимумом на кривой распределения, лежащим в пределах 2,5—3,5 μ.

На рис. 3 представлена зависимость предельного напряжения сдвига от времени покоя для суспензии пирофосфата никеля. После 6 час. покоя напряжение сдвига начинает резко возрастать, достигая к 18 час. значения 850 Г/см², что в 1400 раз превышает предельное напряжение сдвига

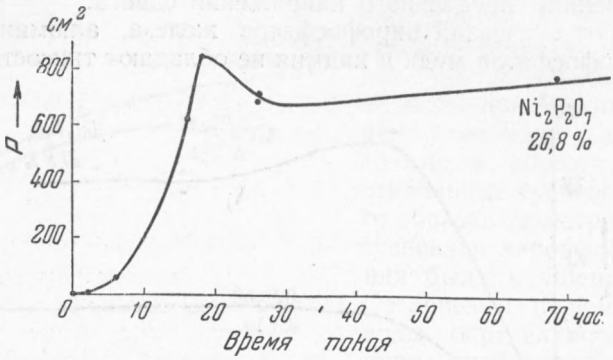


Рис. 3

свежеприготовленной суспензии. Измерения образцов, находившихся в покое 26 и более час., дают несколько меньшие значения предельного напряжения сдвига. Суспензия пирофосфата никеля, подобно меди и кадмию, не обладала тиксостабильностью.

В работе принимали участие студенты II курса И. М. Тимохин, Л. Л. Стоцкая, М. И. Лишневский.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
8 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. А. Ребиндер и Н. Н. Серб-Сербина, Колл. журн., 9, 5 (1947). [2] Л. И. Эдельман и П. А. Ребиндер, Колл. журн., 13, 64 (1951). [3] Freundlich, Rawitzer, Koll. Beih., 25, 231 (1927). [4] Russel, Rideal, Proc. Roy. Soc., A, 154, 540 (1936). [5] Bachmann, Pinnow, Koll. Zs., 62, 131 (1931). [6] С. Я. Вейлер и П. А. Ребиндер, ДАН, 49, 5 (1945).