

Б. В. БАРБОЙ, Ю. М. ГЛАЗМАН, И. М. ДЫКМАН

**ОБ УСТОЙЧИВОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ
И ИХ КОАГУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 29 VI 1970)

Для объяснения зависимости коагуляции лиофобных золей от концентрации дисперсной фазы необходимо учитывать не только парные столкновения коллоидных частиц, но также и их коллективные взаимодействия (¹⁻³). Такой учет, однако, весьма сложен. Для получения качественных закономерностей упростим его, заменив реальный золь идеализированной моделью. Примем, как и в (³), что рассматриваемая система состоит из совокупности бесконечных плоско-параллельных пластин толщины b , расположенных на равных расстояниях h одна от другой в растворе смеси электролитов произвольного состава. Полагаем, что быстрая коагуляция коллоидных растворов происходит при условии (³):

$$\partial V / \partial h \geq 0 \quad \text{при } 0 < h < h_0. \quad (1)$$

Здесь V — энергия коллективных взаимодействия пластин в модели, h — переменная величина, характеризующая расстояние между пластинами в процессе их сближения, а h_0 — то наименьшее критическое значение h , при котором расклинивающее давление между пластинами равно нулю.

Выражение, определяющее зависимость V от h , можно получить, суммируя взаимодействие каждой из пластин модели со всеми остальными. В результате находим, в расчете на единицу поверхности пластины (³),

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial h} = & -\theta \sum_i n_i \left(e^{\frac{ez_i}{\theta} \psi_0} + \frac{z_i}{z_i'} e^{-\frac{ez_i'}{\theta} \psi_0} - \frac{z_i + z_i'}{z_i} \right) + \\ & + \frac{A\pi}{18(h+b)^3} \left[3 \operatorname{cosec}^2 \frac{\pi b}{h+b} \left(1 - \frac{\pi b}{h+b} \operatorname{ctg} \frac{\pi b}{h+b} \right) - 1 \right], \quad (2) \end{aligned}$$

где n_i — число противоионов i -го электролита в единице объема раствора, достаточно удаленного от заряженных пластин; z_i и z_i' — валентности противоионов и соответственно побочных ионов; $\theta = kT$ — произведение константы Больцмана на абсолютную температуру; e — элементарный положительный заряд; A — константа молекулярного притяжения; ψ_0 — потенциал электростатического поля в плоскости симметрии между соседними пластинами (пусть $\psi_0 \geq 0$). Он вычисляется из уравнения

$$\int_{\psi}^{\psi_0} \left\{ \sum_i n_i \left[e^{\frac{ez_i}{\theta} \psi} - e^{\frac{ez_i}{\theta} \psi_0} + \frac{z_i}{z_i'} \left(e^{-\frac{ez_i'}{\theta} \psi} - e^{-\frac{ez_i'}{\theta} \psi_0} \right) \right] \right\}^{-1/2} d\psi = \sqrt{\frac{2\pi\theta}{\epsilon}} h \quad (3)$$

(ψ_0 — потенциал, определяющий распределение ионов по Гуи — Чепмену; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды).

Предполагая концентрационный механизм коагуляции, будем считать либо $\psi_0 = \text{const}$, либо $\sigma = \text{const}$, где σ — заряд единицы площади пластин,

определяемый выражением

$$\sigma = \sqrt{\frac{8\theta}{2\pi} \sum_i n_i \left[e^{\frac{ez_i \psi_a}{\theta}} - e^{\frac{ez_i \psi_0}{\theta}} + \frac{z_i}{z_i} \left(e^{-\frac{ez_i \psi_a}{\theta}} - e^{-\frac{ez_i \psi_0}{\theta}} \right) \right]}. \quad (4)$$

Критическое состояние системы характеризуется уравнением

$$\partial V / \partial h = 0. \quad (5)$$

Это уравнение совместно с условиями $\psi_a = \text{const}$ или $\sigma = \text{const}$ позволяет, поскольку V зависит от n_i и h (а значит, от концентрации дисперсной фазы C , найти связь между C и коагулирующими концентрациями электролитов n_{ic} . На рис. 1 представлены результаты анализа полученных из (5) зависимостей $n_{ic} = n_{ic}(C)$ при некоторых заданных значениях отношений концентраций электролитов; устойчивому состоянию дисперсных систем соответствуют заштрихованные области диаграмм.

При $\psi_a = \text{const}$ (рис. 1а) золь стабилен лишь когда концентрация электролита в интермицеллярном растворе превышает некоторое минимальное значение n_{is} , определяемое кривой AMB (3). Это согласуется с опытными фактами — уменьшением устойчивости коллоидных растворов вплоть до их коагуляции при глубоком диализе (см., например, (4, 5)). Важно подчеркнуть, что потеря золем стабильности не обязательно должна быть связана с вымыванием из раствора потенциалопределяющих ионов. При наличии коллективных взаимодействий частиц астабилизация системы с уменьшением n_i может наступать и при $\psi_a = \text{const}$. Сделанный вывод подтверждается и тем, что с разбавлением золя n_{is} уменьшается (рис. 1а) и при $C \rightarrow 0$ становится равным нулю.

Кривая AMB рис. 1а определяет также ту максимальную концентрацию золя, выше которой при заданном n_i он коагулирует. Из рисунка следует, что $\partial n_{is} / \partial C > 0$, т. е. устойчивый коллоидный раствор может быть тем концентрированнее, чем больше n_{is} , что подтверждается экспериментально (6).

Так как область устойчивого состояния дисперсных систем ограничена, то существует предельное значение $C = C_m$, выше которого образование стабильного коллоидного раствора невозможно. Величины C_m и n_{im} — координаты точки B на рис. 1а — зависят от потенциала частиц; по мере увеличения ψ_a «критическая» концентрация C_m золя, как нетрудно показать, возрастает, оставаясь, однако, ограниченной даже при сколь угодно большом ψ_a ; в то же время n_{im} уменьшается с возрастанием ψ_a и принимает нулевое значение, когда $\psi_a \rightarrow \infty$. Это обстоятельство и определяет основное различие диаграмм а и б (рис. 1): в том случае, когда осуществляется условие $\sigma = \text{const}$, нет необходимости в стабилизирующем электролите*. Действительно, из формул (3) и (4) следует, что для выполнения условия $\sigma = \text{const}$ при $n_i \rightarrow 0$ необходимо, чтобы $\psi_a \rightarrow \infty$. Для бесконечного же потенциала $\max(n_{is}) = n_{im} = 0$. В реальных золях ни $\psi_a = \text{const}$, ни $\sigma = \text{const}$, по-видимому, точно не соблюдаются, а имеет место некоторая промежуточная закономерность. Поэтому в действительности при умеренных потенциалах частиц стабилизирующая концентрация, должно быть, отлична от нуля, но достаточно мала по сравнению с коагулирующей.

* Здесь не рассматриваются причины, определяющие заряд коллоидных частиц; предполагается, что он задан заранее.

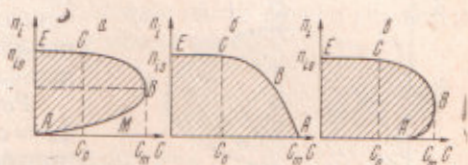


Рис. 1. Диаграммы устойчивости дисперсных систем: а — при $\psi_a = \text{const}$; б — при $\sigma = \text{const}$ и одинаковой валентности противоионов ($z_i = z_j$) в смеси электролитов; в — при $\sigma = \text{const}$ и $z_i \neq z_j$.

Задаваясь рядом значений C , можно построить для каждой из них кривые $n_{2c} = n_{2c}(n_{1c})$ и тем самым определить влияние концентрации золя на закономерности коагуляции коллоидных растворов смесями электролитов. Можно показать, что независимо от валентного типа электролитов в смеси и значения $\psi_a = \text{const}$ увеличение C всегда приводит к возрастанию положительных отклонений от аддитивности (к сверхаддитивности или антагонизму); они могут быть в концентрированных системах очень большими даже при низких ψ_a . Особый интерес представляет то обстоятельство, что синергизм, когда он имеет место, с повышением концентрации золя уменьшается, переходит в сверхаддитивность и даже в антагонизм. Такая инверсия знака отклонений от аддитивности при разбавлении коллоидного раствора, полученная здесь теоретически, находится в полном согласии с экспериментальными данными (¹, ²).

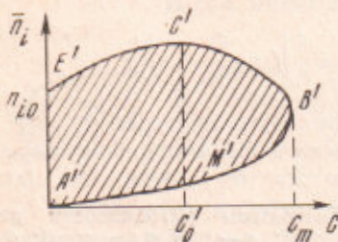


Рис. 2. Диаграмма устойчивости дисперсных систем в координатах n_i и C (при $\psi_a = \text{const}$)

увеличение содержания дисперсной фазы приводит при $\sigma = \text{const}$ к отрицательным отклонениям (в некоторой области концентраций электролитов), а при $\psi_a = \text{const}$ — к положительным. Это качественное различие результатов расчетов позволяет понять опытные факты, свидетельствующие о том, что в реальных системах (где, по-видимому, и σ и ψ_a — переменные) кривые $n_{2c} = n_{2c}(n_{1c})$ для смесей противоионов одинаковой валентности близки к прямым аддитивности.

Чтобы весьма концентрированные золи ($C_0 < C < C_m$) в случае $z_i \neq z_j$ (рис. 1в) были устойчивыми, кроме заданного заряда частиц, необходимо присутствие в системе электролита, концентрация которого $n_{i_s}' \geq n_{i_s} \neq 0$. Полагая, что n_{i_s}' постоянна при различных C , можно показать, что отклонения от аддитивности коагулирующего действия смесей электролитов с противоионами разной валентности с увеличением C изменяются не монотонно. Этот вывод также подтверждается экспериментально (²).

Согласно расчетам, в обоих предельных случаях — $\psi_a = \text{const}$ и $\sigma = \text{const}$ — соотношение порога коагуляции (п.к.) электролитов с противоионами разной валентности, начиная с некоторой концентрации золя, существенно зависит от содержания дисперсной фазы в коллоидном растворе; возрастая с увеличением C , оно может принимать (при произвольных величинах ψ_a или σ) различные значения при переходе от предельно разбавленных систем к высококонцентрированным. Валентность побочного иона играет при этом малую роль. Тем самым при коагуляции концентрированных золей правило Шульце — Гарди получает теоретическое обоснование для любых потенциалов и зарядов коллоидных частиц.

Из рис. 1 видно, что независимо от валентного типа электролита п.к. увеличивается с разбавлением золя и, достигая значения $n_{1c} = n_{10}$ при $C = C_0$, остается затем неизменным вплоть до $C = 0$. На опыте иногда наблюдаются отклонения от этой закономерности, объясняющиеся различными причинами. Легко показать, что учет коллективных взаимодействий коллоидных частиц может приводить и к иной зависимости п.к. от C . Заметим, что величины n_i определены нами как содержание электролита в единице объема раствора, достаточно удаленного от заряженных частиц. Между тем в рассматриваемой здесь модели это осуществляется только при

весьма больших h (что соответствует очень разбавленным золям). Если же h мало, то средняя концентрация \bar{n}_i электролита в системе существенно превышает n_i . Откладывая по оси ординат вместо n_i величину истинной концентрации \bar{n}_i электролита в идеализированной системе, получаем диаграмму устойчивости коллоидных растворов, представленную на рис. 2. Из этого рисунка видно, что при $0 < C < C_0'$ п.к. увеличивается с возрастанием C . Так как C_0' зависит от валентности ионов, то существует такая область C , в которой п.к. при разбавлении золя для одних электролитов повышается, а для других — уменьшается.

Таким образом, учет коллективных взаимодействий коллоидных частиц показывает, что при увеличении концентрации лиофобных зелей закономерности коагуляции электролитами и их смесями могут весьма значительно изменяться не только количественно, но и качественно.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступило
22 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ф. Жельвис, Ю. М. Глазман, Колл. журн., 29, 196 (1967); Укр. хим. журн., 35, 736 (1969). ² Е. Ф. Жельвис, Ю. М. Глазман, В. М. Барбой, Колл. журн., 31, 520 (1969). ³ В. В. Барбой, В. М. Барбой и др., Колл. журн., 31, 660 (1969). ⁴ В. А. Каргин, М. А. Толстая, ЖФХ, 16, 115 (1942). ⁵ Singh Mukthar, O. P. Bansal, J. Ind. Chem. Soc., 43, 287 (1966). ⁶ Н. П. Песков, Физико-химические основы коллоидной науки, М.—Л., 1934, стр. 322.