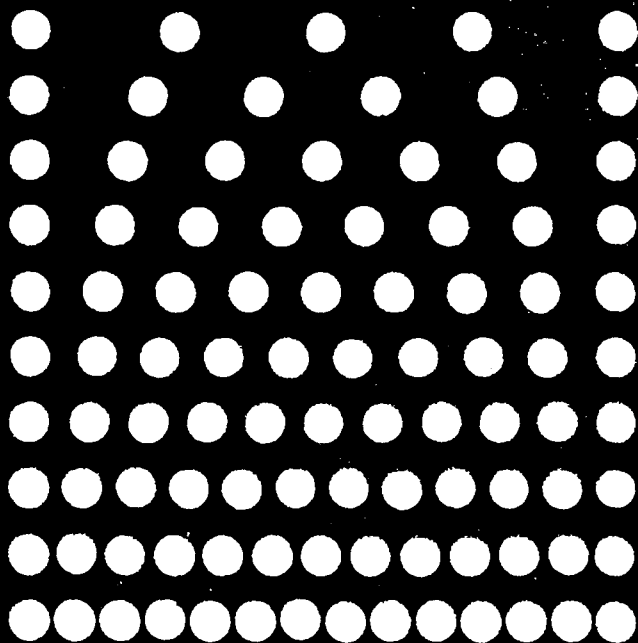
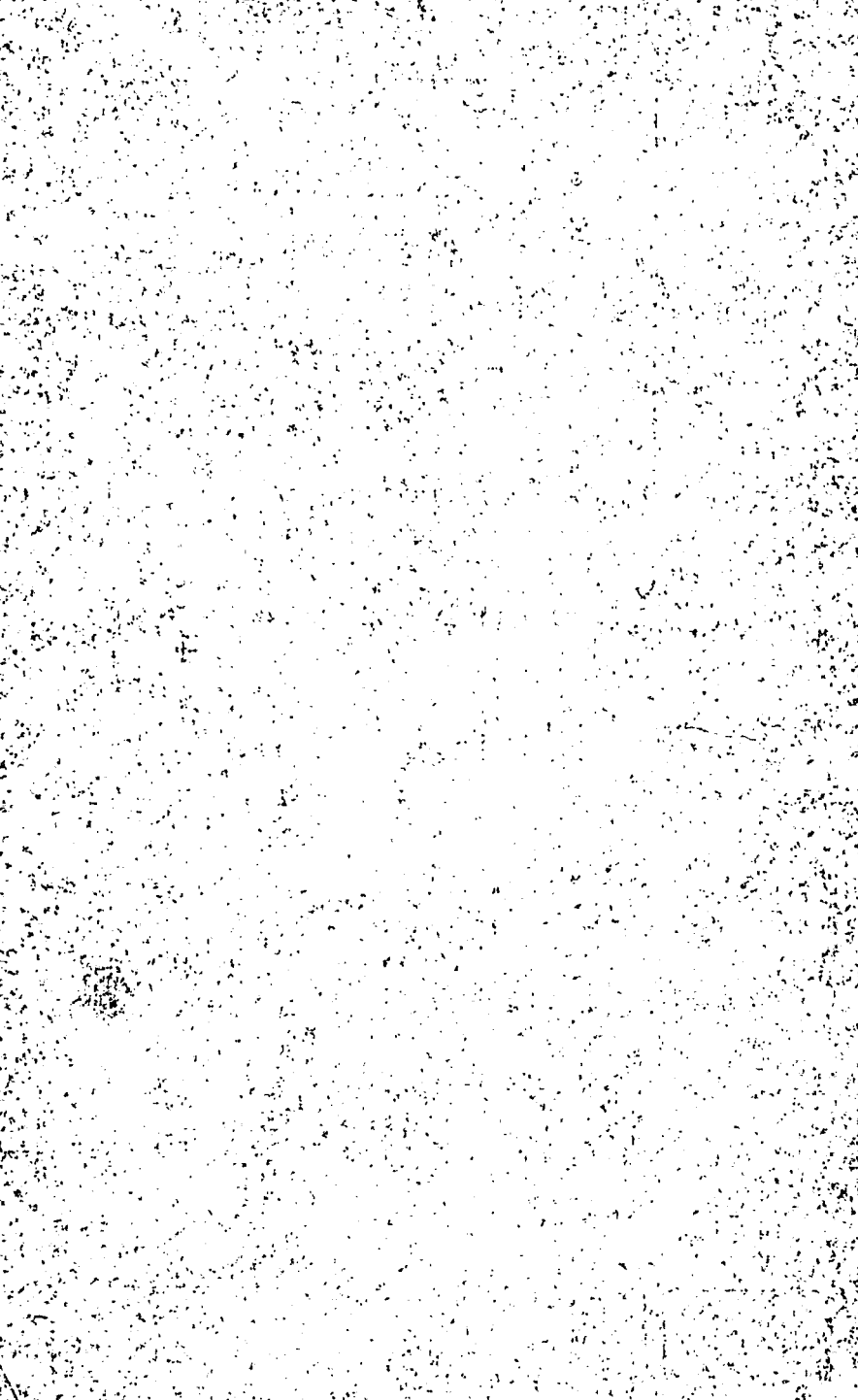


В.Н. ЗАХАРЧЕНКО

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ





В. Н. ЗАХАРЧЕНКО

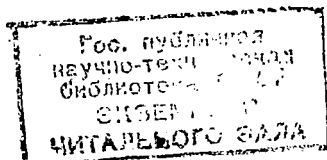
# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Допущено  
Главным управлением учебных заведений  
Министерства здравоохранения СССР  
в качестве учебника для студентов  
медико-биологических факультетов  
медицинских институтов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1974

541  
3-38  
УДК 541.18(075.8)



*ДН*  
21669

*74-9298*

Захарченко В. Н.

338

Коллоидная химия. Учебник для медвузов. М., «Высш. школа», 1974.

216 с. с ил.

В учебнике изложены основные сведения о классификации дисперсных систем; очистка дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений; их молекулярно-механические свойства; поверхностные явления; адсорбция; электрокинетические явления; устойчивость и коагуляция лиофобных золь; структурно-кинетические свойства дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений; их оптические свойства; полуколлоиды; эмульсии; пены; аэрозоли.

Различные физико-химические явления в дисперсных системах и растворах высокомолекулярных соединений не только описаны, но и оценены с количественной стороны.

3  $\frac{0254-474}{001(01)-74}$  74-74

541

Рецензенты: проф. Путилова И. Н. (ВЗИИП) и кафедра физической и коллоидной химии I Московского медицинского ин-та им. Сеченова (зав. кафедрой доц. В. П. Мишин)

## ВВЕДЕНИЕ

Первые работы, ставшие отправным пунктом в возникновении науки о коллоидах, были проведены в середине XIX в. Одни из наиболее ранних исследований коллоидных систем были выполнены итальянским ученым Ф. Сельми (с 1845 г.). Он изучал системы, представляющие собой хлористое серебро, серу, берлинскую лазурь, распределенные в объеме воды. Известно, что эти вещества не растворимы в воде и при определенных условиях выпадают в виде осадка. Однако системы, полученные Сельми, почти прозрачные по внешнему виду, были очень похожи на истинные растворы, к которым относятся, например, растворы хлористого натрия или медного купороса в воде. Сельми полагал, что ни сера, ни хлористое серебро, ни ряд других веществ не могут находиться в воде в виде таких мелких частиц, которые образуются при растворении хлористого натрия и медного купороса.

Взгляды, близкие к предположениям Сельми, высказывал К. Нэгели, также считавший, что в подобных системах частицы серы, хлористого серебра и других веществ — более крупные агрегаты по сравнению с отдельными молекулами. Для таких полимолекулярных агрегатов Нэгели ввел название «мицелла». Чтобы отличать системы, содержащие мицеллы, от растворов, в которых растворенное вещество находится в виде отдельных молекул, Нэгели назвал мицеллосодержащие системы «золями». Названия «мицелла», «золь» общеприняты и в настоящее время.

В 1857 г. М. Фарадей исследовал системы, содержащие золото, распределенное в объеме воды. Такие системы были известны еще алхимикам, получавшим их восстановлением в воде солей золота и давшим им название *aurum potabile* (питьевое золото). Изучая оптические свойства золей золота, Фарадей пришел к выводу, что золото в них содержится в виде очень маленьких частиц.

Т. Грэм в 1861 г. провел исследования, сыгравшие исключительно важную роль в развитии коллоидной химии.

Он установил, что по скорости диффузии все вещества можно разделить на два класса: хорошо диффундирующие, названные им кристаллоидами, и плохо диффундирующие, названные коллоидами. Грэм разработал также метод отделения коллоидов от кристаллоидов, названный им диализом. В этом методе используется способность пленок, изготовленных из некоторых природных и искусственных материалов, пропускать кристаллоиды и задерживать коллоиды. Например, мембрана, полученная из обработанного особым образом мочевого пузыря быка, пропускает через себя ионы натрия и хлора в водном растворе хлористого натрия, но не пропускает частицы берлинской лазури, также распределенные в воде. Таким образом, Грэму удалось установить критерий, характеризующий принадлежность веществ к коллоидам.

Грэм изучал диффузию и применял диализ, работая с системами, содержащими органические вещества: желатин, пектин, казеин, гуммиарабик и др., — которые, как и золото, берлинская лазурь в золях, отличаются малой скоростью диффузии и не проходят через мембраны при диализе. Из указанных органических веществ можно приготовить клей. Поэтому их было предложено называть коллоидами (от латинского слова *colla* — клей). Впоследствии это название распространили на все вещества, не проходящие через мембрану при диализе и плохо диффундирующие.

Название «кристаллоид» было дано веществам, способным легко кристаллизоваться при насыщении растворов.

Принципиальное разделение веществ на два класса означало бы, что кристаллоиды не могут образовывать золи. В противоположность Грэму Г. И. Борщов в 1869 г. высказал предположение, что частицы в коллоидных системах могут иметь кристаллическое строение. Г. И. Борщов одним из первых предсказал большую роль, которую может сыграть изучение коллоидных систем в развитии биологии и медицины.

До начала XX в. предположения о строении коллоидных систем делались на основании косвенных экспериментов. В то время не было методов прямого наблюдения за отдельными частицами в золях. Поэтому наряду с правильными взглядами на коллоиды как на системы, содержащие полимолекулярные частицы (мицеллы), возникали ошибочные представления. Например, некоторые исследователи считали, что коллоидные системы — это молекулярные растворы. Вначале такую точку зрения разделял Р. Зигмонди. Любопытно, что именно ему совместно с Г. Зидентопфом удалось в 1903 г. сконструировать прибор для прямого

наблюдения за частицами в золях и тем самым опровергнуть свои ранние воззрения. В этом приборе, названном ультрамикроскопом, наблюдается свет, рассеиваемый отдельными частицами при интенсивном освещении золя. Применение ультрамикроскопа способствовало быстрому развитию коллоидной химии. С его помощью удалось вычислить размеры частиц в золях, проверить теорию броуновского движения, разработанную А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905—1906 гг.

Исследования, проведенные Р. Зигмонди, Ж. Перреном, Т. Сведбергом и другими учеными в начале XX в., показали, что на свойства коллоидных систем влияют размеры частиц распределенного в них вещества. Величина частиц определяет интенсивность броуновского движения, их способность оседать под действием силы тяжести, оптические свойства коллоидных систем.

Русский ученый П. П. Веймарн и немецкий В. Оствальд обратили внимание на то, что размер частиц является существенной характеристикой коллоидных систем. Однако и тот и другой ошибочно полагали, что, изучая коллоидные системы и описывая их свойства, надо исходить только из одного признака — размеров частиц. При таком подходе нельзя выяснить роль явлений на границе между поверхностью частиц и средой, в которой они распределены, так как многие из этих явлений очень мало зависят от размеров частиц. Однако работы многих ученых показали, что именно явления на границе частица — среда определяют многие свойства коллоидных систем, в том числе одно из важнейших — устойчивость.

Несостоятельность взглядов В. Оствальда показал Н. П. Песков (1917). По Пескову, взгляд на коллоиды как на системы, свойства которых являются функцией только размеров частиц, недостаточен для полного описания коллоидных систем. Это может быть сделано лишь с учетом факторов, определяющих способность коллоидной системы сохранять неизменными размеры частиц. Изменение размеров частиц вызывается их слипанием друг с другом — коагуляцией. Способность противостоять коагуляции была названа агрегативной устойчивостью. Изучение явлений, связанных с агрегативной устойчивостью, Песков считал важнейшим направлением коллоидной химии.

Идеи Пескова получили всеобщее признание. В настоящее время проблема устойчивости коллоидных систем — одна из главных в науке о коллоидах. В ее решение огром-

ный вклад внесла советская школа исследователей (А. А. Ду-  
манский, И. И. Жуков, П. А. Ребиндер, Б. В. Дерягин,  
Ю. М. Глазман и др.).

Коллоидная химия играет важную роль в современном научно-техническом прогрессе. Без коллоидно-химических процессов невозможны многие технологические операции радиоэлектронной, пищевой, легкой промышленности, производство строительных материалов, медицинских препаратов и др. Многие методы, первоначально разработанные для коллоидно-химических исследований, нашли широкое применение в биохимии и биофизике. Изучение коллоидной химии — необходимое звено в подготовке квалифицированного специалиста во многих областях биологии и медицины.



## Глава I

### ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

**Основные определения.** В коллоидной химии широко используются многие понятия из курса физической химии, в том числе фаза, гомогенная и гетерогенная системы. Напомним эти понятия.

Фаза — часть системы одного состава, одинаковых физических свойств, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, а следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют гомогенной. Гетерогенной называют систему, состоящую из двух и более фаз. Гетерогенную систему, в которой одна из фаз представлена в виде частиц микроскопических размеров, называют микрогетерогенной. Гетерогенная система может содержать частицы значительно меньших размеров в сравнении с видимыми в оптический микроскоп. Такие частицы наблюдают с помощью специального оптического прибора — ультрамикроскопа. Систему, содержащую столь малые частицы (но все же их масса превосходит в десятки и сотни тысяч раз массу отдельных обычных молекул и ионов), называют ультрамикрогетерогенной. По предложению Оствальда и Веймарна, фазу, входящую в микрогетерогенную или ультрамикрогетерогенную систему в виде мелких частиц, называют дисперсной фазой.

Микрогетерогенные и ультрамикрогетерогенные системы — представители особого класса гетерогенных систем, называемых дисперсными системами. Это системы с чрезвычайно развитой поверхностью раздела фаз. Понятие «дисперсные системы» объединяет системы, содержащие частицы, малые во всех измерениях, и системы с частицами, имеющими в некоторых направлениях значительные размеры (вплоть до макроскопических). К первому роду си-

стем относятся дисперсии золота, серы, берлинской лазури и других веществ в воде, ко второму — активированный уголь, силикагель, синтетические пористые алюмосиликаты (цеолиты).

**Дисперсность.** Предположим, что получены две дисперсные системы с одинаковым составом дисперсных фаз и одинаковым составом дисперсионных сред. Различие заключается лишь в том, что одна система содержит дисперсную фазу в виде одинаковых частиц одного размера, а размер частиц дисперсной фазы другой системы тоже одинаковый, но иной. Это простейший пример, когда различие между системами устанавливается указанием размера частиц. Однако наиболее часто встречаются системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют множество размеров. В качестве характеристики, используемой для сравнения таких систем, В. Оствальд предложил применять степень дисперсности, мерой которой служит удельная поверхность.

Удельной поверхностью называется величина площади раздела фаз, приходящаяся на единицу массы или объема дисперсной фазы. Если частицы дисперсной фазы имеют форму куба и одинаковы по размерам, то удельная поверхность системы вычисляется по формуле

$$S_{уд} = \frac{S_ч}{V_ч} = \frac{6a^2}{a^3} = 6a^{-1}, \quad (I, 1)$$

где  $S_ч$  — поверхность частицы;  $V_ч$  — ее объем;  $a$  — длина ребра кубической частицы.

Для системы, содержащей одинаковые частицы дисперсной фазы сферической формы,

$$S_{уд} = 6d^{-1}, \quad (I, 2)$$

где  $d$  — диаметр частицы.

В общем случае для систем, содержащих одинаковые частицы произвольной формы,

$$S_{уд} = ka^{-1} \quad (I, 3)$$

где  $k$  — коэффициент, зависящий от формы частиц;  $a$  — выбранный линейный размер частиц.

Удельная поверхность системы с частицами одной формы, но разных размеров определяется по формуле

$$S_{уд} = \frac{k \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} a(a) \cdot da}{V}, \quad (I, 4)$$

где  $a$  ( $a$ ) — относительное содержание в системе частиц дисперсной фазы, имеющих выбранный линейный размер  $a$ ;  $a_{\min}$  и  $a_{\max}$  — минимальный и максимальный размеры частиц дисперсной фазы;  $V$  — объем дисперсной фазы.

Используя удельную поверхность как усредненную характеристику, можно сравнивать микро- и ультрамикрорегетерогенные системы с пористыми телами, также включаемыми в класс дисперсных систем. Например, средний размер частиц в ультрамикрорегетерогенных системах можно принять равным  $10^{-6}$  см, чему соответствует удельная поверхность  $10^7$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Имеющие развитую внутреннюю поверхность активированный уголь и силикагель по этому показателю близки к ультрамикрорегетерогенным системам; их удельная поверхность соответственно  $8 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>/г и  $4 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>/г.

**Классификация дисперсных систем.** В основу наиболее простой классификации дисперсных систем положены пределы, в которых находятся размеры частиц дисперсной фазы (табл. 1).

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по размерам частиц

Тип системы	Размеры частиц, см	Характерные свойства
Грубодисперсная	$10^{-3}$ — $10^{-3}$	Частицы дисперсной фазы видны в обычный микроскоп
Коллоиднодисперсная	$10^{-6}$ — $10^{-7}$	Частицы проходят через бумажные и стеклянные фильтры, но не проходят через ультрафильтры; невидимы в обычный микроскоп, но видны в ультра- и электронный микроскоп

Низкомолекулярные системы (обычные жидкости, растворы, газовые смеси) имеют размеры частиц менее  $10^{-7}$  см. Входящие в их состав молекулы и ионы невидимы в ультрамикроскоп и способны проходить через ультрафильтры\*.

Иногда применяют классификацию систем по числу атомов, образующих частицы (Г. Штаудингер). В этом случае

\* Ультрафильтры — это пленки с порами, размер которых находится в тех же пределах, что и размеры коллоидных частиц. Более подробно см. стр. 20.

к грубодисперсным относят системы, частицы которых в среднем содержат не менее  $10^9$  атомов. Коллоидные частицы состоят из  $10^3$ — $10^9$  атомов. Системы, содержащие частицы с числом атомов меньше  $10^3$ , рассматриваются как молекулярно- или ионнодисперсные.

Указание размеров частиц или числа составляющих их атомов недостаточно для полной характеристики системы, так как при этом не учитываются свойства дисперсной фазы и свойства дисперсионной среды. В наиболее распространенной классификации в основу положено агрегатное состояние фаз, образующих дисперсную систему. Возможны следующие сочетания агрегатных состояний дисперсионной среды и агрегатных состояний дисперсной фазы (вначале указано состояние дисперсионной среды): Г/Ж, Г/Т, Ж/Г, Ж/Ж, Ж/Т, Т/Г, Т/Ж, Т/Т. Буквами Г, Ж и Т обозначены соответственно газообразное, жидкое и твердое состояния. Используя эти обозначения, приведем классификацию по агрегатному состоянию фаз.

Таблица 2

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Характеристика по размеру частиц <sup>1</sup>	Название
Г	Ж	Гд Кд	Туман Аэрозоль
	Т	Гд Кд	Пыль, дым Аэрозоль
Ж	Г	Гд Кд	Пена »
	Ж	Гд Кд	Эмульсия »
	Т	Гд Кд	Суспензия Золь
Т	Г	Гд Кд	Твердая пена »
	Ж	Гд Кд	Нет названия »
	Т	Гд Кд	» Твердый золь <sup>2</sup>

Примечания. 1. Кд и Гд означают соответственно коллоиднодисперсные и грубодисперсные системы. 2. Примером твердого золья может служить «рубиновое стекло», в котором коллоиднодисперсное золото распределено по объему силикатного стекла.

Классификация, учитывающая различие в форме частиц, называется классификацией по топографическому признаку. В соответствии с этим различают корпускулярные, фибриллярные (волоконистые) и ламинарные (пленочные) системы. В корпускулярных системах частицы дисперсной фазы малы по всем измерениям, в фибриллярных (волоконистых) — по двум измерениям, в пленочных (ламинарных) — по одному измерению.

Если минимальные размеры частиц каждой системы близки, то удельная поверхность их также близка. В этом нетрудно убедиться, рассмотрев следующий пример. Пусть имеются ламинарная система с частицами  $1 \times 1 \times 10^{-5}$  см, фибриллярная система с частицами  $1 \times 10^{-5} \times 10^{-5}$  см и корпускулярная система с частицами  $10^{-5} \times 10^{-5} \times 10^{-5}$  см. Им соответствуют удельные поверхности  $2 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup> (рассматривается двусторонняя пленка),  $4 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup> и  $6 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup>. Таким образом, в системах, содержащих анизодиаметрические частицы, т. е. частицы со значительным отношением максимального размера к минимальному, удельная поверхность мало зависит от площади пленки или от длины волокна.

Принято также различать системы по степени молекулярного взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Системы, для которых характерно интенсивное взаимодействие дисперсионной среды с поверхностью дисперсной фазы, выражающиеся в образовании развитых сольватных слоев, называются лиофильными. Если взаимодействие выражено очень слабо, то системы называют лиофобными. Применительно к водной дисперсионной среде системы называют соответственно гидрофильными и гидрофобными.

В название коллоиднодисперсных систем часто включают название дисперсионной среды и слово «золь», например лиозоль (жидкая среда, от греческого лиос — жидкость), алкозоль (в спирте), гидрозоль (в воде) и т. п.

**Растворы высокомолекулярных соединений.** Объектом изучения коллоидной химии являются не только дисперсные системы, но и растворы высокомолекулярных соединений. Те и другие обладают многими общими свойствами, но в то же время между ними существуют и принципиальные различия. Они выражаются в том, что растворы высокомолекулярных соединений образуются самопроизвольно при растворении исходных высокомолекулярных веществ в растворителях; эти растворы нельзя отнести к гетерогенным системам.

Изучение свойств растворов высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес с точки зрения биологии и медицины, так как к ним относятся растворы белков, полисахаридов, нуклеотидов.

Интересно проследить за изменением терминологии в коллоидной химии по мере ее развития. Первоначально растворы высокомолекулярных соединений относили к истинным коллоидам, а золи золота, иодистого серебра, берлинской лазури и др. называли «случайными» коллоидами. Затем для коллоидов типа золя золота было предложено название «лиофобные коллоиды», а растворы высокомолекулярных веществ стали называть «лиофильными коллоидами». Работами Г. Штаудингера, Г. Марка, В. А. Каргина и других ученых было показано, что между типичными коллоидными системами и растворами высокомолекулярных соединений существуют принципиальные различия. В настоящее время понятие «коллоид» не используется для растворов высокомолекулярных соединений, а под лиофильными коллоидными системами понимают высокодисперсные системы в том значении, которое указывалось в предыдущем параграфе.

**Получение дисперсных систем.** Известны два способа получения дисперсных систем. В одном из них тонко измельчают (диспергируют) твердые и жидкие вещества в соответствующей дисперсионной среде, в другом вызывают образование частиц дисперсной фазы из отдельных молекул или ионов.

Методы получения дисперсных систем измельчением более крупных частиц называются диспергационными. Вторая группа методов, основанная на образовании частиц в результате кристаллизации или конденсации, получила название конденсационных. Диспергационными методами широко пользуются для получения грубодисперсных систем — суспензий, эмульсий, порошков. Выбор типа измельчения твердых материалов зависит от их механических свойств. Хрупкие материалы предпочитают измельчать ударом, вязкие — истиранием.

Механическое измельчение проводят в специальных промышленных и лабораторных устройствах — мельницах. Наиболее распространены шаровые мельницы. Это полые вращающиеся цилиндры, в которые загружают измельчаемый материал и стальные или керамические шары. При вращении цилиндра шары перекатываются, истирая измельчаемый материал. Измельчение может происходить в результате ударов шаров. В шаровых мельницах получают системы, размеры частиц которых находятся в довольно широких пределах: от 2—3 до 50—70 мк. Полый цилиндр с шарами или цилиндрами можно приводить в круговое

колебательное движение, что также способствует дроблению загруженного материала под действием сложного движения измельчающих тел (шаров и цилиндров). Такое устройство называется вибрационной мельницей.

Более тонкое по сравнению с шаровыми и вибрационными мельницами измельчение можно получить с помощью коллоидных мельниц. Их существует несколько типов. Схема одной показана на рис. 1. Принцип ее работы таков. Исходную суспензию подают через отверстие в зазор между корпусом и ротором. Вследствие большой скорости вращения ротора (доходящей на его поверхности до 150 м/сек) и малого зазора (доли миллиметра) создаются значительные усилия, в результате чего частицы суспензии разрушаются в пространстве между корпусом и ротором. Измельчение вызывается преимущественно трением.

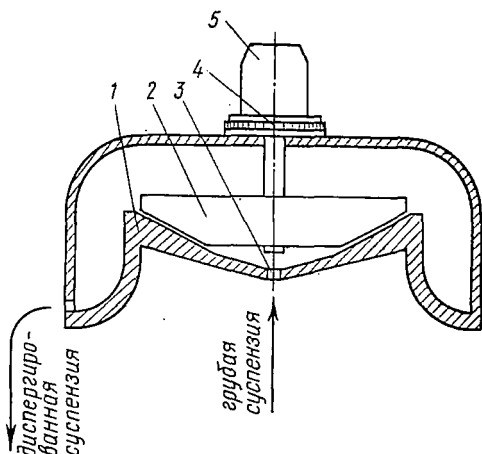


Рис. 1. Схема коллоидной мельницы (первый тип):

1 — корпус; 2 — ротор; 3 — отверстие для ввода грубой суспензии; 4 — винт для регулирования зазора между ротором и корпусом; 5 — мотор с приводом

На рис. 2 показана коллоидная мельница, работающая по принципу измельчения ударом. На вращающемся диске и корпусе мельницы устанавливают металлические стержни. Стержни, прикрепленные к диску, проходят между стержнями, устанавливаемыми в корпусе, с большой скоростью (до 200 м/сек), разбивая частицы суспензии.

Коллоидные мельницы обеспечивают возможность получения суспензий с размерами частиц не более 1 мк.

Высокой дисперсности систем можно достичь ультразвуковым диспергированием. Диспергирующее действие ультразвука связано с кавитациями — образованием и захлопыванием полостей в жидкости. Захлопывание полостей сопровождается появлением кавитационных ударных

волн, которые и разрушают материал. Экспериментально установлено, что дисперсность системы находится в прямой зависимости от частоты ультразвуковых колебаний. Особенно эффективно ультразвуковое диспергирование, если материал предварительно подвергнут тонкому измельчению. Эмульсии, полученные ультразвуковым методом, отличаются однородностью размеров частиц дисперсной фазы.

Механическому разрушению твердых материалов способствуют дефекты их кристаллической структуры. Суще-

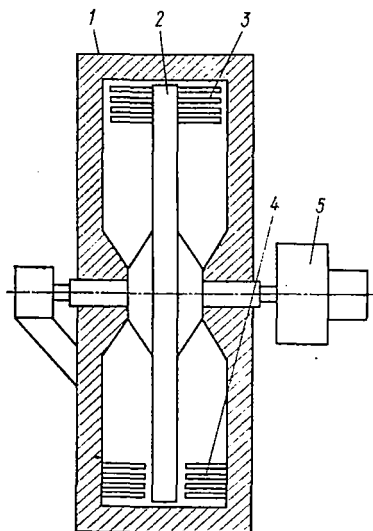


Рис. 2. Схема коллоидной мельницы (второй тип):

1 — корпус; 2 — диск; 3 — стержни, установленные на диске; 4 — стержни, установленные в корпусе; 5 — мотор с приводом

ществование таких дефектов приводит к неоднородному распределению механических напряжений в кристалле, чем вызывается появление в дефектных местах очень малых трещин. При последующем механическом воздействии по трещинам происходит разрушение кристаллических тел. По мере расходования дефектов прочность кристаллов повышается, и дальнейшее диспергирование идет при более интенсивных ударах по частицам.

Получению высокодисперсных систем может препятствовать слипание частиц дисперсной фазы. Скорость слипания обычно возрастает с уменьшением размеров частиц. Исследования, выполненные

П. А. Ребиндером и его сотрудниками, показывают, что добавление специальных веществ в дисперсионную среду может облегчить диспергирование многих твердых тел и значительно замедлить агрегирование. Эти вещества, называемые понизителями твердости, располагаются на твердой поверхности и снижают поверхностную энергию на границе твердого тела с жидкостью. Чем ниже поверхностная энергия, тем легче образуется новая поверхность в результате дробления частиц.



Дисперсные системы получают не только дроблением отдельных кристаллов, но и разрушением агрегатов, состоящих из нескольких слипшихся кристаллов. Если в таких агрегатах связи между кристаллами слабы, то добавка определенных веществ может их еще более ослабить до такой степени, что агрегаты разрушатся. Явление расщепления агрегатов под действием внешней среды на первичные частицы называется пептизацией. Более подробно это явление рассматривается в гл. VI.

Рассмотрим конденсационные методы, позволяющие получать дисперсные системы из гомогенных сред. Появление новой фазы в среде происходит при пересыщении среды. Пересыщение, т. е. создание концентраций, превосходящих равновесные, можно вызвать проведением химической реакции или физического процесса. В зависимости от этого различают физические конденсационные методы и химические конденсационные методы.

**Физические конденсационные методы.** 1. *Конденсация пара в газовой среде.* Конденсацией паров различных веществ в воздухе можно получать аэрозоли. Таким же путем образуется водяной туман.

2. *Конденсация пара в жидкости.* Вероятно, по этому механизму образуются золи металлов электрическим способом. Впервые образование дисперсий металлов в жидкости при возникновении электрической дуги наблюдали В. Тихомиров и А. Лидов (1883). Широкую известность этот способ получил после работ Т. Бредига. Он осуществляется следующим образом. В жидкость, служащую дисперсионной средой, помещают металлические электроды. Подводя к электродам электрический ток, добиваются возникнове-

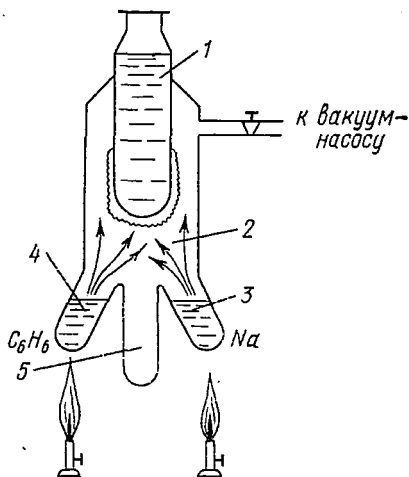


Рис. 3. Схема получения золь по Рогинскому и Шальникову:

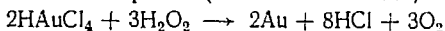
1 — сосуд с жидким воздухом; 2 — эвакуированный сосуд; 3, 4 — отростки с дисперсионной средой и веществом, образующим дисперсную фазу; 5 — отросток для сбора золь

ния в жидкости электрической дуги. От высокой температуры, создаваемой дугой, металл испаряется с электродов, а затем конденсируется в жидкости в виде очень мелких частиц дисперсной фазы. Наиболее пригоден такой способ для получения водных золей благородных металлов, так как в этом случае не происходит термического разложения среды и не наблюдается ее взаимодействия с дисперсной фазой.

3. *Совместная конденсация веществ, не растворимых друг в друге.* Метод впервые предложен для получения золей металлов в органических растворителях (С. З. Рогинский, А. И. Шальников). Золи получают с помощью прибора, показанного на рис. 3. В отростки 3 и 4 сосуда 2 помещают соответственно легко возгоняемый металл и органический растворитель. Вакуум-насосом откачивают воздух. Поместив в сосуд 1 охлаждающую смесь (обычно жидкий воздух), вещества в отростках нагревают до температуры кипения или возгонки. Их пары конденсируются на поверхности сосуда в виде твердой смеси, которая после оттаивания превращается в золь. Таким способом можно получать золи щелочных металлов, алюминия в бензоле, толуоле и других летучих растворителях.

**Химические методы.** Существует значительное число химических реакций, которые можно использовать для получения высокодисперсных систем. Наиболее широко распространены следующие химические методы.

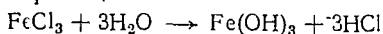
1. *Восстановление.* Классический пример этого метода — получение золя золота восстановлением золотохлористоводородной кислоты. В качестве восстановителя можно применять перекись водорода (метод Зигмонди)



Известны и другие восстановители. Некоторые из них применяли в средние века алхимики.

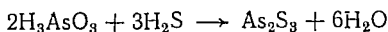
Золи железа, никеля, вольфрама, свинца и ряда других металлов можно получать электрохимическим восстановлением их солей (Э. М. Натансон).

2. *Гидролиз.* Широко применяется для получения золей гидроокисей металлов. Например, золь гидроокиси железа получают по реакции

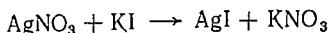


Для очистки воды от механических примесей используют гидроокись алюминия, получаемую гидролизом сернокислого алюминия.

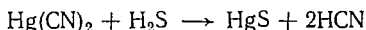
3. *Реакции двойного обмена.* Метод наиболее часто встречается на практике. Приведем некоторые примеры. Получение золя сульфида мышьяка



Получение золя иодида серебра



Интересно, что реакции двойного обмена дают возможность получать золи в органических растворителях. Например, хорошо изучена реакция



Ее проводят, растворяя  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  в метиловом, этиловом или пропиловом спиртах и пропуская через раствор сероводород.

Все приведенные выше реакции применимы не только для получения высокодисперсных систем, но и макрокристаллических осадков. Любая из этих двух систем может быть получена в зависимости от условий проведения реакции. Поскольку нас прежде всего интересует получение высокодисперсных систем, то укажем основные правила, выполнение которых обеспечивает образование зольей.

1. Золи получают, смешивая очень разбавленные растворы реагирующих веществ. Например, смешение растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KI}$ , взятых в типичной для количественного анализа концентрации 0,1 н., сопровождается выпадением осадка  $\text{AgI}$ . Если же создать концентрацию в сотни и тысячи раз меньше 0,1 н., то это благоприятствует образованию золя иодистого серебра.

2. Золи образуются легче, если в процессе их получения в растворы вводят специальные соединения, называемые защитными веществами, или стабилизаторами. Некоторые из них часто называют защитными коллоидами, хотя следует признать, что такое название устарело. В качестве защитных веществ при получении гидрозольей применяют мыла, белки и продукты их частичной переработки, а также другие соединения. Наиболее изучен желатин. Стабилизаторы используют не только в водных средах, но и при получении зольей в органических растворителях. Механизм их действия будет рассмотрен в гл. VI.

Остановимся на условиях образования новой фазы. Как уже указывалось, новая фаза образуется в пересыщенных системах. Осторожно приводя систему к пересыщению,

можно добиться того, что при определенной степени пересыщения новая фаза не возникнет. О таких системах говорят, что они находятся в метастабильном состоянии, т. е. устойчивы к очень малым воздействиям и претерпевают необратимые изменения при более значительных изменениях параметров.

Первый акт образования новой фазы — появление зародышей, являющихся минимальным скоплением новой фазы и находящихся в равновесии со средой. Известны два механизма образования зародышей: а) гомогенный, при котором новая фаза зарождается в однородной старой фазе; б) гетерогенный, при котором зарождение происходит в местах неоднородностей фазы. Примесями, служащими центрами конденсации по гетерогенному механизму, могут быть отдельные пылинки или заряженные частицы.

Образование зародышей по гомогенному механизму объясняется местным повышением концентраций в результате теплового движения молекул (флуктуации концентраций).

Термодинамические расчеты, проведенные Дж. У. Гиббсом и М. Фольмером, показывают, что работа, затраченная на образование равновесного зародыша по гетерогенному механизму, меньше, чем по гомогенному. Этот вывод подтверждается экспериментально: в системе, содержащей гетерогенные примеси, конденсация протекает значительно легче.

Второй этап конденсационного образования новой фазы — рост кристаллов. Скорость роста кристаллов определяется разностью действующей концентрации вещества в растворе и равновесной концентрации этого вещества при той же температуре. Чем больше разность, тем быстрее растут кристаллы.

Скорость роста кристаллов может значительно замедляться примесями, содержащимися в системе. Замедляющее действие примесей связано с их способностью захватываться поверхностью растущего кристалла. Располагаясь на поверхности, они затрудняют доступ молекул или ионов кристаллизующегося соединения.

**Очистка золь и растворов высокомолекулярных соединений.** Золи и растворы высокомолекулярных соединений содержат в виде нежелательных примесей низкомолекулярные соединения. Их удаляют следующими методами.

**Диализ.** Диализ был исторически первым методом очистки. Его предложил Т. Грэм в 1861 г. Приборы для

диализа называют диализаторами. Устройство простейшего диализатора показано на рис. 4. Очищенный золь или раствор высокомолекулярного соединения заливают в сосуд, дном которого сужит пористая мембрана. Внешняя среда — чистый растворитель. Стрелками показано направление потока низкомолекулярных примесей. Очистка идет до тех пор, пока концентрации примесей в золе и во внешней среде (диализате) не станут равными. Если обновлять растворитель, то можно практически избавиться от всех примесей.

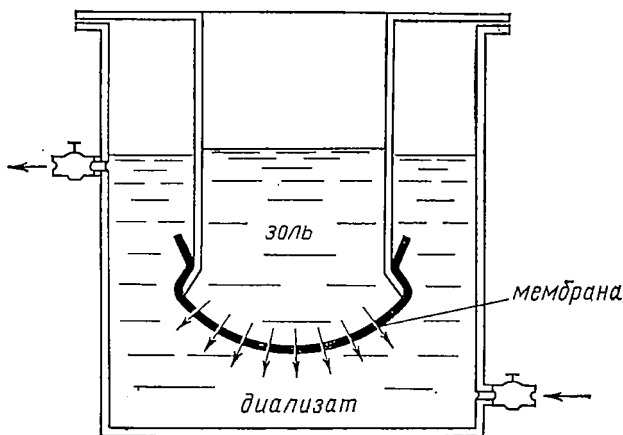


Рис. 4. Простейший диализатор

Такое использование диализа целесообразно, когда цель очистки — удалить все низкомолекулярные вещества. Однако в ряде случаев задача бывает более сложной — освободиться только от части низкомолекулярных веществ в системе. Тогда применяют в качестве внешней среды раствор тех веществ, которые необходимо сохранить в системе. Изложенное поясним на следующем примере. Пусть плазму крови требуется очистить от мочевины и хлористого натрия, но сохранить в ней ионы магния, калия и глюкозу. В качестве внешней среды нужно использовать водный раствор, содержащий указанные компоненты в той же концентрации, что и в плазме.

Эффективность очистки зависит от свойств мембраны. Размеры ее пор, через которые проходят низкомолекулярные примеси, должны быть достаточно малыми, чтобы через них не проходили коллоидные частицы или макромо-

лекулы. Мембраны готовят из разнообразных материалов, но лучшими являются пленки из нитроцеллюлозы и специальных сортов целлофана. Чтобы качество мембран было высокое, подбирают нужные условия изготовления пленок. Наиболее ответственная операция в случае нитроцеллюлозы — сушка пленок, наносимых на твердую поверхность в виде растворов в простых или сложных эфирах. Пленка, высушенная полностью, не пригодна для диализа. Если же в ней содержится какая-то часть растворителя, то, помещая пленку в воду, растворителю дают возможность распространиться в объеме воды, в результате чего в пленке образуются поры.

Движущей силой процессов диализа служит разность химических потенциалов веществ в диализуемой системе и в диализате. Для низкоконцентрированных систем можно приближенно считать, что скорость очистки определяется разностью концентраций примесей в золе и диализате. Кинетика очистки методом диализа может быть выражена уравнением

$$\omega = - \frac{dC_t}{dt} = \frac{\delta S}{V} (C_t - C_d), \quad (1, 5)$$

где  $\omega$  — скорость диализа,  $C_t$  — концентрация низкомолекулярного вещества в ячейке (золе) в момент времени  $t$ ;  $C_d$  — концентрация вещества в диализате;  $S$  — площадь мембраны;  $V$  — объем золя в ячейке;  $\delta$  — коэффициент, зависящий от вязкости среды, природы примесей, пористости мембраны; его называют коэффициентом диализа.

Как видно из уравнения (1, 5), один из способов повышения скорости диализа — создание большого отношения  $S/V$ . Поэтому распространены конструкции диализаторов, в которых площадь мембран достаточно велика.

В настоящее время применение диализа многообразно. Весьма эффективно его использование для очистки крови. Сконструированный для этой цели аппарат называется искусственной почкой. Недостаток диализа — низкая скорость очистки. Поэтому его заменяют там, где возможно, электродиализом и ультрафильтрацией.

**У л ь т р а ф и л ь т р а ц и я.** Ультрафильтрация — метод очистки путем продавливания дисперсионной среды с низкомолекулярными примесями через ультрафильтры. Ультрафильтрами служат мембраны того же типа, что и для диализа.

Простейшая установка для очистки ультрафильтрацией показана на рис. 5. В мешочек, изготовленный из ультрафильтра, наливают очищаемый золь или раствор высокомолекулярного вещества. Прилагают к золю избыточное по сравнению с атмосферным давление. Его создают либо с помощью внешнего источника (баллон со сжатым воздухом, компрессор и т. п.), либо созданием большого столба жидкости. Дисперсионную среду обновляют, добавляя к золю чистый растворитель. Чтобы скорость очистки была достаточно высокой, обновление проводят по возможности быстро. Это достигается применением значительных избыточных давлений. Чтобы мембрана могла выдержать такие нагрузки, ее часто наносят на механическую опору. Такими опорами служат сетки и пластинки с отверстиями, стеклянные и керамические фильтры. Часто мембраны просто получают, нанося коллоиды на пористые материалы.

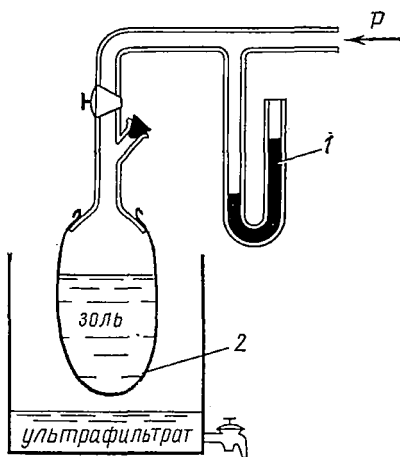


Рис. 5. Схема устройства для ультрафильтрации:

1 — манометр; 2 — мембрана (ультрафильтр)

Другой путь интенсификации очистки — применение фильтров с относительно крупными порами, так как через крупные поры жидкость протекает быстрее. Однако предельные размеры пор ограничены.

Косвенной характеристикой размеров пор мембраны служит проницаемость, которая численно равна количеству ультрафильтрата, прошедшего за 1 сек через мембрану с площадью, равной единице, при перепаде давления на единицу. Проницаемость  $D$  вычисляется по формуле

$$D = \frac{V}{S \cdot t \cdot \Delta P}, \quad (1, 6)$$

где  $V$  — объем прошедшего ультрафильтрата;  $S$  — площадь мембраны;  $t$  — время, за которое прошел указанный объем ультрафильтрата;  $\Delta P$  — перепад давления.

Схема установки для определения проницаемости показана на рис. 6.

**Электродиализ.** Очистку от электролитов можно значительно ускорить, применяя электрический ток. Такой метод называется электродиализом. Его использование для очистки различных систем с биологическими объектами (растворы белков, смеси белков, сыворотки кро-

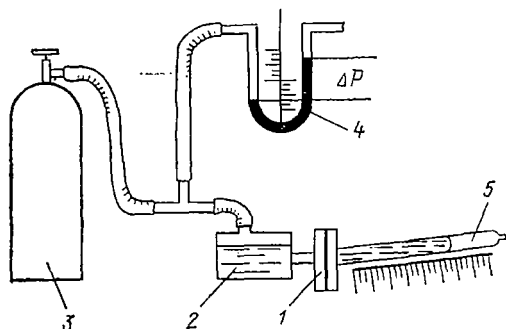


Рис. 6. Схема устройства для определения пористости мембран:

1 — мембрана; 2 — резервуар с жидкостью; 3 — баллон со сжатым воздухом; 4 — манометр; 5 — градуированная пипетка

ви и пр.) началось в результате успешных работ Доре (1910). Устройство простейшего электродиализатора показано на рис. 7. Очищаемый объект (золь, раствор высокомолекулярного соединения) помещают в среднюю камеру;

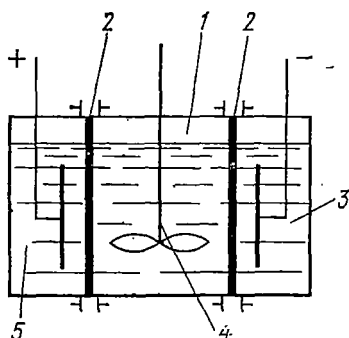


Рис. 7. Простейший электродиализатор:

1 — средняя камера; 2 — мембраны; 3 — катодная камера; 4 — мешалка; 5 — анодная камера

в две остальные камеры наливают воду. В боковые камеры ионы проходят сквозь поры в мембранах под действием приложенного электрического напряжения.

Ряд факторов осложняет очистку электродиализом. Один из них — собственный заряд мембран. Чаще всего мембраны приобретают отрицательный заряд, и катионы легче проходят сквозь них, чем анионы. По этой причине иногда наблюдается при очистке снижение водородно-



го показателя среды. Другой фактор — электропроводность мембран. Мембраны из целлофана и коллодия отличаются низкой электропроводностью, вследствие чего повышается общее электрическое сопротивление в установке и уменьшается скорость движения ионов. Для ускорения очистки мембраны часто изготавливают из ионообменных смол, электрическое сопротивление которых в воде значительно ниже такового пленок из коллодия и целлофана.

Электродиализом наиболее целесообразно очищать тогда, когда можно применять высокие электрические напряжения. В большин-

стве случаев на начальной стадии очистки системы содержат много растворенных солей, и их электропроводность высока. Поэтому при высоком напряжении может выделяться значительное джоулево тепло, и в системах произойдут необратимые изменения. Особенно это опасно при очистке биологических объектов. Следовательно, электродиализ рационально использовать как завершающий метод очистки, применив предварительно диализ.

Современные электродиализаторы стремятся сконструировать таким образом, чтобы получить возможность улавливать электролиты, от которых очищается система. Для достижения этой цели используют ионообменные смолы. Устройство электродиализатора с улавливанием электролитов из внешней дисперсионной среды показано на рис. 8. Такая конструкция позволяет предотвратить попадание электролитов из приэлектродного пространства обратно в очищаемую среду, что значительно повышает эффективность очистки.

Есть еще один метод предотвращения обратного проникновения электролита в золь. Он заключается в применении

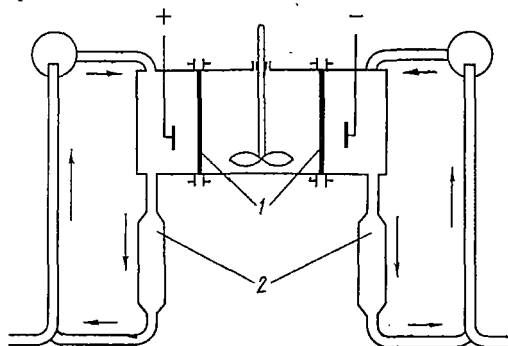


Рис. 8. Схема электродиализатора с улавливанием электролитов:

1 — мембраны; 2 — колонки с ионитами

дополнительных камер. В электродиализаторе, имеющем пять камер, среднюю заполняют очищаемой системой, остальные водой. В две камеры, примыкающие к средней, непрерывно подают тщательно очищенную от электролитов воду. Далее по дренажным трубкам вода поступает в электродные камеры.

При электродиализе растворов белков их рН приближается к изоэлектрической точке. Как будет показано ниже, в изоэлектрической точке растворимость белков минимальна, что может быть использовано для их осаждения из растворов.

Другие методы очистки. Помимо индивидуальных методов очистки — ультрафильтрации и электродиализа — известна их комбинация: электроультрафильтрация, применяемая для очистки и разделения белков.

Очистить и одновременно повысить концентрацию золь или раствора высокомолекулярного соединения можно с помощью метода, называемого электродекантацией. Метод предложен В. Паули. Электродекантация происходит при работе электродиализатора без перемешивания. Частицы золь или макромолекулы обладают собственным зарядом и под действием электрического поля перемещаются в направлении одного из электродов. Так как они не могут пройти через мембрану, то их концентрация у одной из мембран возрастает. Как правило, плотность частиц отличается от плотности среды. Поэтому в месте концентрирования золь плотность системы отличается от среднего значения (обычно с ростом концентрации растет плотность). Концентрированный золь стекает на дно электродиализатора, и в камере возникает циркуляция, продолжающаяся до практически полного удаления частиц.

Электродекантация была успешно использована для концентрирования некоторых вирусов, например вируса полиомиелита.

## МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Молекулярно-кинетическая теория, первоначально разработанная для газов, а затем распространенная на молекулярные или ионные растворы, применима к коллоидным системам и растворам высокомолекулярных соединений.

Специфика коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений проявляется в том, что масса отдельной частицы или отдельной макромолекулы намного больше массы молекулы дисперсионной среды (в случае золя) или растворителя (в случае раствора высокомолекулярного соединения). С этим связано различие многих молекулярно-кинетических характеристик, на что обратил внимание Грэм, установивший различие коллоидов и кристаллоидов по величине коэффициента диффузии.

Изучение молекулярно-кинетических явлений важно по двум причинам. Одна из них — экспериментальная проверка основных положений молекулярно-кинетической теории. Коллоидные системы в этом отношении являются прекрасным объектом исследования, так как с помощью ультрамикроскопа можно следить за движением отдельной частицы. Вторая причина — использование получаемых результатов для решения практических задач: определения размеров и массы частиц и макромолекул, фракционирования систем и др. Изучение молекулярно-кинетических свойств начнем с диффузии.

**Диффузия.** В применении к коллоиднодисперсным системам и растворам высокомолекулярных соединений диффузией называется процесс самопроизвольного выравнивания концентраций частиц дисперсной фазы или макромолекул в объеме среды вследствие их теплового движения. Если концентрация в различных частях системы неодинакова, то возникает поток вещества из области высокой концентрации в область низкой. Количественно поток  $i$  выражается как масса вещества, проходящая за единицу времени через условную поверхность с площадью  $1 \text{ см}^2$ , располагаемой перпендикулярно направлению потока

$$i = \frac{dm}{t \cdot dS},$$

где  $dm$  — масса вещества, переносимая за достаточно малое время  $t$  через поверхность, площадь которой  $dS$ .

А. Фик установил, что поток вещества прямо пропорционален градиенту концентрации его в данной части системы. Уравнение, связывающее поток и градиент концентраций, имеет вид

$$i = -D \cdot \text{grad } c. \quad (11, 1)$$

Это уравнение является математической записью первого закона Фика. Постоянная  $D$  называется коэффициентом диффузии. Как будет показано ниже,  $D$  — одна из

важнейших характеристик системы; его размерность  $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ . При работе с лиофилями обычно пользуются величиной, меньшей в 86 400 раз, а именно:  $\text{см}^2 \cdot \text{сутки}^{-1}$ .

Известно несколько методов экспериментального определения коэффициента диффузии. На рис. 9 показана схема установки для проведения измерений по методу диффузии через пористую перегородку. В качестве пористой перегородки применяют стеклянные или керамические фильтры. Скорость диффузии зависит от разности концентраций вещества в камере ( $c_1$ ) и сосуде ( $c_2$ ), коэффициента диффузии и размеров пор в перегородке. Такой прибор мало чувствителен к механическим сотрясениям. Более того, жидкость в сосуде и в камере можно перемешивать.

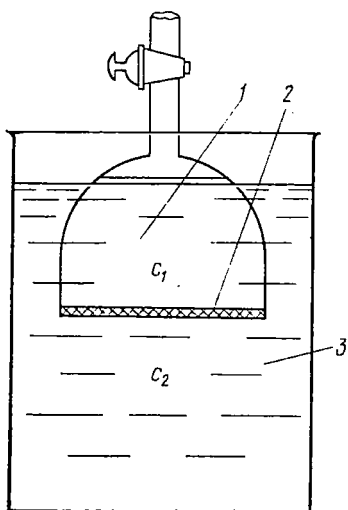


Рис. 9. Схема устройства для определения коэффициента диффузии:

1 — камера; 2 — пористая перегородка; 3 — сосуд

Определив  $c_1$  и  $c_2$  химическим методом с отбором проб или другими способами (измерением показателя преломления, оптической плотности и др.), определяют коэффициент диффузии по формуле

$$D = k \frac{c_2}{t}. \quad (11, 2)$$

Здесь предполагается, что до начала измерений концентрация в сосуде равна нулю и  $c_2 \ll c_1$ ;  $t$  — время от начала измерений;  $k$  — постоянная прибора.

Чтобы найти постоянную  $k$ , прибор надо калибровать. В качестве стандартного вещества при калибровке чаще всего берут сахарозу. Метод определения коэффициента диффузии, не требующий калибровки, заключается в следующем. Раствор исследуемого вещества приводят в соприкосновение с чистым растворителем, соблюдая все меры предосторожности, чтобы получить резкую границу между ними. Тщательно оберегая систему от сотрясений и возникновения конвекционных токов (последнее достигается термостатированием), периодически определяют распределение концентраций. Прибор для этой цели показан на рис. 10. Диффузия происходит в длинной трубке. Слева на рисунке приведена кривая, характеризующая изменение концентрации по высоте трубки в процессе диффузии.

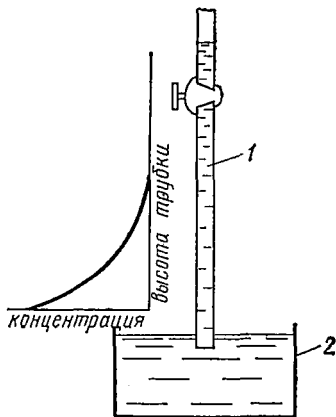


Рис. 10. Диффузия в капиллярной трубке:

1 — капиллярная трубка; 2 — сосуд с раствором (капиллярная трубка заполняется растворителем и погружается в раствор; для наблюдения за изменениями концентрации используют оптические методы)

Этот метод основан на втором законе Фика. Вывод второго закона Фика для одномерной диффузии, которая имеет место в длинной узкой трубе, таков. Полагая, что диффузионный поток  $i(x, t)$  зависит только от одной координаты и времени, можно найти количество вещества, входящего в элементарный объем  $\Delta x$  через  $1 \text{ см}^2$  поверхности с координатой  $x$  за время  $\Delta t$  и за это же время выходящего из объема  $\Delta x$ . Эти количества соответственно равны  $i(x, t) \cdot \Delta t$  и  $i(x + \Delta x, t) \cdot \Delta t$ . Разность между ними

$$i(x, t) \cdot \Delta t - i(x + \Delta x, t) \cdot \Delta t = - [i(x + \Delta x, t) - i(x, t)] \Delta t$$

равна тому количеству вещества, которое накапливается в объеме и определяет изменение концентрации в нем. Изменение концентрации

$$\Delta c = - \frac{\{i(x + \Delta x), t\} - i(x, t)\} \Delta t}{\Delta x}$$

Разделив обе части равенства на  $\Delta t$  и переходя к пределу, получим

$$- \frac{di}{dx} = \frac{dc}{dt}$$

Так как  $i = -D \cdot g \operatorname{grad} c$ , то

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (II, 3)$$

Уравнением (II, 3) выражается второй закон Фика для одномерной диффузии. В общем случае (одновременная диффузия по всем трем координатным направлениям) применимо уравнение

$$\frac{dc}{dt} = D \Delta c, \quad (II, 4)$$

где  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  есть оператор Лапласа.

Коэффициенты диффузии некоторых веществ в водных растворах ( $\text{см}^2 \cdot \text{сутки}^{-1}$ ):  $0,48 \cdot 10^{-3}$  — глюкоза;  $10^{-3}$  — мочевины;  $4,6 \cdot 10^{-6}$  — сахароза;  $10^{-7}$  —  $10^{-8}$  — белки. Коэффициенты диффузии в лиозолях экспериментально определить трудно, так как они очень малы. Их вычисляют, используя данные других молекулярно-кинетических методов.

**Вращательная диффузия.** Помимо рассмотренной выше поступательной диффузии, обеспечивающей равномерное распределение концентраций в объеме системы, существует также вращательная диффузия, приводящая к равномерному распределению осей частиц по координатным углам. Рассмотрим это явление на гипотетическом примере.

Пусть в некоторой коллоидной системе содержатся частицы дисперсной фазы, на которые в какой-то момент времени можно нанести метки в виде стрелок, направленных в одну сторону. В результате теплового движения положение меток будет со временем меняться и окажется, что число меток, совпадающих с первоначально выбранным направлением, уменьшилось. Если наблюдать систему достаточно долго, то можно установить, что в конечном итоге число меток, совпадающих с любым произвольно выбранным направлением, будет одинаковым, и не найдется никакого особого направления, с которым будет совпадать иное

число меток (необходимо, чтобы число частиц в системе было достаточно велико).

Скорость изменения распределения числа осей в результате вращательной диффузии выражается уравнением

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \theta \frac{\partial^2 n}{\partial \varphi^2}, \quad (11, 5)$$

где  $n$  — число частиц в системе, оси которых совпадают со стороной координатного угла  $\varphi$ ;  $\theta$  — коэффициент вращательной диффузии,  $\text{рад} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Коэффициент вращательной диффузии зависит от размеров и формы частиц, а также от свойств дисперсионной среды.

Методы оценки вращательной диффузии асимметричных частиц и макромолекул основаны на изучении их оптических свойств.

Оптические свойства растворов с ориентированными макромолекулами рассматриваются в гл. XI.

**Осмоз.** Осмосом называется односторонняя диффузия дисперсионной среды. Осмос можно наблюдать тогда, когда раствор или же золь бывают отделены от чистой дисперсионной среды или растворителя (или раствора и золя иной концентрации) полупроницаемой мембраной, пропускающей молекулы растворителя или среды. Вследствие различия концентраций по обе стороны мембраны в отделенных друг от друга частях системы существует неравенство химических потенциалов, из-за чего возникает в растворе или золе избыточное по сравнению с другой частью системы давление. Разность давлений называется осмотическим давлением.

Осмотическое давление можно обнаружить по деформации мембраны (рис. 11). Для его количественного изучения применяют специальные приборы — осмометры. Конструкция одного из них показана на рис. 12. При достижении равновесия уровни жидкостей, разделенных мембраной, окажутся различными. В случае низких концентраций золя его плотность  $d$  можно принять равной плотности среды, и осмотическое давление вычисляют по формуле

$$\Pi = \Delta h \cdot d \cdot g,$$

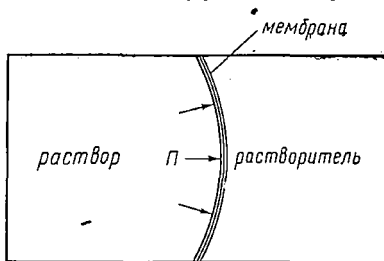


Рис. 11. Осмотическое давление

где  $\Delta h$  — разность уровней золь и среды;  $g$  — ускорение силы тяжести.

Зависимость осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов от концентрации подчиняется уравнению Вант-Гоффа

$$\Pi = cRT, \quad (11, 6)$$

где  $c$  — концентрация растворенного вещества, *моль/л*;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура,  $^{\circ}\text{K}$ .

Если использовать частичную концентрацию  $c^*$ , то уравнение принимает вид

$$\Pi = c^*kT, \quad (11, 7)$$

где  $k = \frac{R}{N}$  — константа Больцмана ( $N$  — число Авогадро).

Для концентрированных растворов пользуются более сложным уравнением с вириальными коэффициентами. Осмотические свойства растворов высокомолекулярных соединений изложены в гл. XI. Здесь же отметим, что измерение осмотического давления с целью определить молекулярный вес высокомолекулярного соединения возможно и используется на практике. Однако этот метод имеет ограничения. Верхний предел измерения молекулярного веса около  $10^5$ . Он определяется крайней чувствительностью метода к присутствию низкомолекулярных примесей. Например, содержание примеси (ее средний молекулярный вес можно принять 100) всего 0,1% по массе оказывает тот же эффект, что и высокомолекулярное соединение, молекулярный вес которого  $10^5$ . Нижняя граница определения молекулярных весов обусловлена трудностью подбора мембран, пропускающих молекулы растворителя и в то же время не пропускающих небольшие молекулы растворенного вещества.

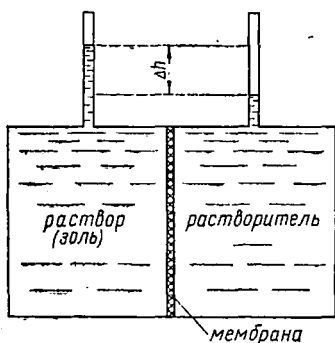


Рис. 12. Схема осмометра

Односторонняя диффузия наблюдается и без мембран.

Известно, что молекулы растворителя способны проникать в пространство между макромолекулами, когда еще не образовался раствор, а макромолекулы не всегда могут



проникать в объем растворителя. Это явление, называемое набуханием, будет рассмотрено в гл. XI.

**Диффузия и осмотическое давление.** Совместное рассмотрение явлений диффузии и осмоса позволяет вывести весьма важные уравнения. Возьмем систему, содержащую одинаковые по размеру частицы сферической формы. Система находится в поле силы тяжести и на каждую частицу действует сила тяжести  $f'_{\text{тяж}} = mg$ , где  $m$  — масса частицы,  $g$  — ускорение силы тяжести. С учетом архимедовой силы следует записать более точное выражение

$$f'_{\text{тяж}} = mg \left( \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right),$$

где  $d_{\text{ч}}$  — плотность вещества частицы,  $d_{\text{ж}}$  — плотность среды.

Взяв слой системы на высоте  $h$ , где концентрация частиц  $n$ , найдем, что равнодействующая всех сил, влияющих на частицы в объеме  $1 \text{ см}^3$ , будет

$$f_{\text{тяж}} = nmg \left( \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right).$$

Осмотическое давление этого же слоя по отношению к чистой дисперсионной среде определяется уравнением Вант-Гоффа (стр. 30). В слое на высоте  $h + dh$  частичная концентрация равна  $n - dn$ . Осмотическое давление слоя на высоте  $h$  по отношению к слою на высоте  $h + dh$  равно

$$d\Pi = k \cdot T \cdot dn.$$

На единицу объема приходится результирующая сила, вызванная осмотическим давлением

$$f_{\text{осм}} = \frac{d\Pi}{dh} = k \cdot T \cdot \frac{dn}{dh}.$$

Считая систему равновесной, следует принять, что сумма всех сил равна нулю, т. е.  $f_{\text{осм}} = -f_{\text{тяж}}$ , или

$$k \cdot T \cdot \frac{dn}{dh} + nm \left( \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) = 0. \quad (\text{II}, 8)$$

При равновесии должно быть равенство нулю всех потоков в каждой точке системы. В данном случае возникают два потока: диффузионный вследствие различия концентраций в точках системы на разной высоте и седиментационный поток — оседание частиц под действием силы тяжести.

В соответствии с первым законом Фика для диффузионного потока

$$i_d = -D \frac{dn}{dh}.$$

Седиментационный поток

$$i_c = nv,$$

где  $v$  — скорость оседания каждой частицы.

В общем случае между силой  $f_{\text{тр}}$ , действующей на частицу, и скоростью равномерного движения существует зависимость

$$f_{\text{тр}} = Bv,$$

где  $B$  — коэффициент сопротивления среды.

Для сферических частиц Стокс установил

$$B = 6\pi\eta r, \quad (\text{II, 9})$$

где  $r$  — радиус частицы;  $\eta$  — вязкость среды.

Учитывая, что на частицу действует сила тяжести, получим с поправкой на архимедову силу

$$v = \frac{m}{B} g \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}}.$$

Из условия равенства потока следует

$$D \frac{dn}{dh} + n \frac{m}{B} g \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} = 0. \quad (\text{II, 10})$$

Сравнивая (II, 10) с (II, 8), получим

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (\text{II, 11})$$

Эту формулу впервые вывел А. Эйнштейн, и ее часто называют формулой Эйнштейна.

В более общем виде зависимость между коэффициентом диффузии, свойствами дисперсионной среды и характеристиками дисперсной фазы можно представить в виде

$$D = \frac{kT}{B}. \quad (\text{II, 12})$$

Формула Эйнштейна позволяет установить величину частиц по данным диффузии и, наоборот, вычислить коэффициент диффузии, если размеры частиц известны. Для частиц, размеры которых менее коллоидных, формула Эйн-

штейна (II, 11) не применима, так как в этом случае не выполняется уравнение Стокса.

**Броуновское движение.** Теория броуновского движения и результаты ее экспериментальной проверки занимают особое место в истории естествознания, так как именно с ее помощью удалось доказать реальность существования атомов и молекул.

Хотя к последней трети XIX в. молекулярно-атомистическая гипотеза широко привлекалась для объяснения макроскопических свойств систем, факт существования отдельных атомов и молекул и возможность определения их массы ставился под сомнение. Особенно скептическое отношение к молекулярной теории проявляла школа философов-«энергетиков», возглавляемая В. Оствальдом. Представители этой школы полагали, что атомы и молекулы являются удобной научной фикцией, вводимой для упрощения рассуждений и расчетов в физике и химии. Окончательный удар по этим воззрениям нанесла теория броуновского движения, получившая твердое экспериментальное обоснование.

Броуновское движение представляет собой хаотическое перемещение частиц микроскопических и коллоидных размеров. Впервые это явление наблюдал английский ботаник Р. Браун, по имени которого оно и названо. Браун рассматривал под микроскопом каплю, в которой были частицы пыльцы растений. Во второй половине XIX в. броуновское явление изучал французский ученый Л. Гуи. Он установил, что броуновское движение присуще и частицам неорганического происхождения. Интенсивность его возрастает с повышением температуры и оно не может быть объяснено сотрясениями системы или конвекционными токами в жидкости. В 1881 г. польский ученый Бодашевский обнаружил броуновское движение в газах.

В последней трети XIX в. бельгийский ученый Карбонель дал объяснение броуновскому движению, основанное на молекулярно-кинетической гипотезе. Карбонель считал, что броуновское движение является следствием ударов молекул о поверхность частицы; интенсивность его должна возрастать с уменьшением размеров частиц. В 1900 г. была предпринята попытка проверить формулу, даваемую молекулярно-кинетической теорией для движения газовых молекул

$$\frac{m \omega^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

где  $\omega$  — скорость движения частицы.

Оказалось, что эта формула не применима для описания броуновского движения.

Теория броуновского движения, находящаяся в согласии с экспериментом, была разработана независимо друг от друга А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905—1906 гг. Согласно этой теории направление и скорость теплового движения частиц определяется их столкновениями с молекулами дисперсионной среды. Частица испытывает удары со всех сторон. Так как невозможно проследить за

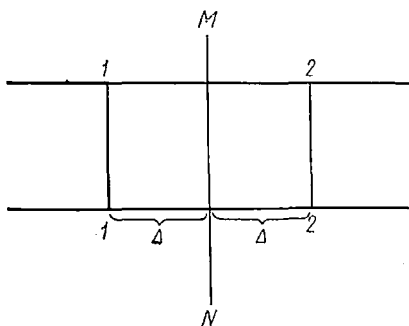


Рис. 13. К выводу уравнения Эйнштейна—Смолуховского

движением отдельной молекулы, то невозможно оценить силу и направление удара каждой молекулы. В подобных случаях пользуются статистическими методами.

Чем меньше частица, тем меньшее число молекул ударяется о ее поверхность. Это в свою очередь приводит к тому, что различия по числу и силе ударов с

каждой стороны частицы становятся более значительными. Таким образом, у маленьких частиц среднее значение воздействия молекул с противоположных сторон различно, и частица в любой момент времени движется в ту сторону, с которой результирующая величина ударов меньше. В следующее мгновение результирующий удар изменяет направление, из-за чего меняется направление движения частицы. Число таких изменений за 1 сек исключительно велико.

Основные количественные соотношения были получены Эйнштейном в 1905 г. и Смолуховским в 1906 г. В 1908 г. Эйнштейн предложил упрощенный вывод уравнения, связывающего смещение частицы в броуновском движении с коэффициентом диффузии. Приводим этот вывод.

Пусть имеется коллоидная система, содержащая строго одинаковые частицы. Поместим систему в цилиндрическую трубу с площадью сечения  $S$  и разделим ее воображаемой плоскостью  $MN$  на две части (рис. 13). В левой части находится золь с частичной концентрацией дисперсной фазы  $c_1$ , а справа  $c_2$ . Предположим, что за время  $t$  средний путь, пройденный частицей, равен  $\Delta$ . Введем еще одно дополни-

тельное условие: частицы могут перемещаться лишь вдоль оси трубы налево или направо. Плоскостями 1—1 и 2—2, проходящими параллельно плоскости  $MN$  на расстоянии  $\Delta$  от нее, выделим два одинаковых объема.

Вероятность движения частицы в ту или иную сторону принимается одинаковой. Поэтому за время  $t$  половина частиц из левого объема перейдет в правый и, наоборот, половина частиц из правого объема перейдет в левый. Из более концентрированной части в менее концентрированную перейдет на  $1/2 (c_2 - c_1) \cdot \Delta \cdot S$  частиц больше. Взяв достаточно малое время  $t$ , а следовательно, и малое  $\Delta$ , можно принять

$$c_1 - c_2 \approx -\Delta \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Количество вещества, перенесенное через плоскость  $MN$  за время  $t$ , окажется равным  $-1/2 \Delta^2 \cdot S \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$ . За единицу времени будет перенесено через  $1 \text{ см}^2$  поверхности

$$i = -1/2 \frac{\Delta^2}{t} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}.$$

По первому закону Фика  $i = -D \frac{\partial c}{\partial x}$ . Отсюда  $D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{t}$  или

$$\Delta^2 = 2Dt. \quad (\text{II}, 13)$$

Используя формулу Эйнштейна (II, 12), получим

$$\Delta^2 = \frac{2kT}{B} t. \quad (\text{II}, 14)$$

Один из наиболее существенных недостатков приведенного вывода — неопределенность оценки минимального значения  $t$ , при котором формула еще может достаточно точно выполняться.

Изящный вывод уравнений (II, 13) и (II, 14) был предложен в 1908 г. П. Ланжевенем. Приведем его. Пусть частица способна передвигаться только вдоль оси  $x$ . Между массой частицы  $m$ , скоростью ее движения  $\frac{dx}{dt}$ , ускорением  $\frac{d^2x}{dt^2}$  и силой  $f$ , действующей на частицу, существует зависимость

$$f = m \frac{d^2x}{dt^2} + B \frac{dx}{dt}, \quad (11, 15)$$

где  $B$  — коэффициент сопротивления среды.

Проведем некоторые математические преобразования

$$\begin{aligned} \frac{dx^2}{dt} &= 2x \frac{dx}{dt}; & \frac{d^2x^2}{dt^2} &= 2 \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + 2x \frac{d^2x}{dt^2}; \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{2x} \frac{dx^2}{dt}; & \frac{d^2x}{dt^2} &= \frac{1}{2x} \frac{d^2x^2}{dt^2} - \frac{1}{x} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2. \end{aligned}$$

С их учетом придадим уравнению (11, 15) такую форму:

$$f = \frac{m}{2x} \frac{d^2x^2}{dt^2} - \frac{m}{x} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{B}{2x} \frac{dx^2}{dt}.$$

Усреднив для множества испытаний частицы, напишем

$$\bar{f} = \frac{m}{2x} \frac{d^2\bar{x}^2}{dt} - \frac{m}{x} \left( \frac{d\bar{x}}{dt} \right)^2 + \frac{B}{2x} \frac{d\bar{x}^2}{dt},$$

где  $\bar{x}^2$  — средний квадрат смещения частицы;  $\left( \frac{d\bar{x}}{dt} \right)$  — средняя скорость.

Произведение  $\frac{m}{2} \left( \frac{d\bar{x}}{dt} \right)^2$  представляет собой среднюю кинетическую энергию частицы, которая, согласно молекулярно-кинетической теории, равна  $\frac{1}{2}kT$  (нами было принято условие движения частиц только по одному координатному направлению). Учитывая, что на частицу не действуют никакие внешние силы (сила тяжести, электростатическое притяжение и пр.), следует принять  $\bar{f} = 0$ . Следовательно,

$$\frac{m}{2} \frac{d^2\bar{x}^2}{dt} - kT + \frac{B}{2} \frac{d\bar{x}^2}{dt} = 0. \quad (11, 16)$$

Решение уравнения (11, 16) таково:

$$\bar{x}^2 = \frac{2kT}{B} t - \frac{Km}{B} \left( 1 - e^{-\frac{B}{m} t} \right), \quad (11, 17)$$

где  $K$  — постоянная интегрирования.

Можно показать, что  $K = \frac{2kT}{B}$ , и окончательно получим

$$\bar{x}^2 = \frac{2kT}{B} t \left[ 1 - \frac{m}{Bt} \left( 1 - e^{-\frac{B}{m} t} \right) \right]. \quad (11, 18)$$

Для достаточно больших промежутков времени (по сравнению с  $B/m$ )

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{B} t, \quad (\text{II}, 19)$$

где  $\overline{x^2}$  — средний квадрат смещения частицы вдоль оси  $x$  за время  $t$  ( $\overline{x^2}$  эквивалентен  $\Delta^2$  в уравнении II, 14). Расчеты показывают, что уравнение (II, 19) для среднего квадрата смещения применимо, если время между измерениями сме-

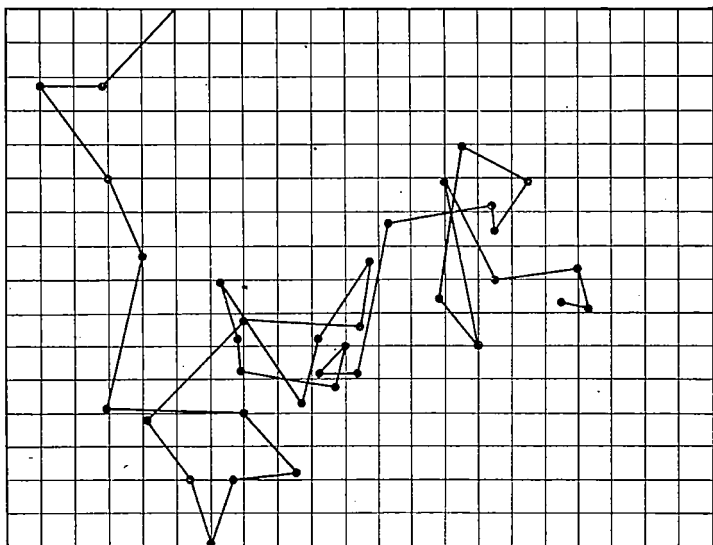


Рис. 14. Диаграмма броуновского движения

щения частицы превышает  $10^{-7}$  сек, т. е. практически всегда. Экспериментальная проверка теории броуновского движения была проведена Ж. Перреном и Т. Сведбергом. Перрен и его ученики Шодесег, Добровский, Бьеррум наблюдали в микроскоп за движением частиц гуммигута и растительной смолы (мастики). Выделив в поле зрения одну частичку известного радиуса, исследователи через равные промежутки времени определяли ее положение. Истинную траекторию движения частицы установить невозможно, поскольку она меняет направление движения с частотой порядка  $10^{11}$ — $10^{12}$  раз в секунду. Экспериментаторы проводят измерения через несколько десятков секунд. Поло-

жение частицы через равные промежутки времени фиксируют в виде точки на координатной сетке (рис. 14). Стороны клетки на рисунке отвечают расстоянию  $3 \cdot 10^{-4}$  см. Во избежание путаницы точки соединяют прямыми отрезками. Следует еще раз отметить, что эти отрезки не характеризуют истинную траекторию частицы, а представляют собой лишь усредненное смещение за выбранный промежуток времени.

Так как формула (II, 19) применима для одномерного броуновского движения, то отрезки, соединяющие точки на координатной сетке, проектируют на произвольно выбранную ось. В качестве таковой удобнее всего выбирать координатную ось. Затем находят среднее значение квадратов всех проекций  $\bar{x}^2$ .

Оценив размеры частицы и определив вязкость среды, Перрен вычислил число Авогадро. Найденное им значение  $6,03 \cdot 10^{23}$  достаточно близко к принятому в настоящее время значению  $6,024 \cdot 10^{23}$ .

Сведберг, работая с золем золота, получил  $N = 6,2 \cdot 10^{23}$ , а с дисперсией ртути, —  $5,9 \cdot 10^{23}$ . Совпадение числа Авогадро, вычисленного на основании данных броуновского движения, с данными других методов и является доказательством справедливости молекулярно-кинетической теории.

Кроме теории поступательного броуновского движения, Эйнштейн разработал теорию вращательного броуновского движения. Последнее представляет собой хаотическое вращение частиц. Если при рассмотрении поступательного броуновского движения в первую очередь оцениваются удары молекул перпендикулярно поверхности частиц, то при изучении вращательного броуновского движения больший интерес представляют касательные составляющие. Эти удары вызывают поворачивание частиц в пространстве. Повороты частиц в результате таких ударов столь же хаотичны, как и поступательные перемещения.

Вращательное броуновское движение поддается математической обработке и, как показал Эйнштейн, описывается уравнением

$$\bar{\varphi}^2 = 2\theta t, \quad (\text{II}, 20)$$

где  $\bar{\varphi}^2$  — средний квадрат углового смещения оси частицы за время  $t$ ;  $\theta$  по аналогии с поступательным броуновским движением называется коэффициентом вращательной диффузии. Для сферических частиц



$$\theta = \frac{kT}{8\pi\eta r^3}. \quad (11, 21)$$

В эти формулы входят те же величины, что и в формулу Эйнштейна для поступательного броуновского движения.

Формулу (11, 20) можно вывести, используя тот же прием, что и при выводе уравнения поступательного броуновского движения.

Момент вращения  $M$  частицы, находящейся в вязкой среде, определяется уравнением

$$M = I \frac{d^2\varphi}{dt^2} + B_\varphi \frac{d\varphi}{dt}, \quad (11, 22)$$

где  $I$  — момент инерции частицы,  $\frac{d\varphi}{dt}$  — угловая скорость;  $\frac{d^2\varphi}{dt^2}$  — угловое ускорение;  $B_\varphi$  — коэффициент сопротивления среды вращательному движению частицы.

Проведя преобразования получим

$$M = \frac{I}{2\varphi} \frac{d^2\varphi^2}{dt^2} - \frac{I}{\varphi} \left( \frac{d\varphi}{dt} \right)^2 + \frac{B_\varphi}{2\varphi} \frac{d\varphi^2}{dt}.$$

Усреднение для множества испытаний частицы дает

$$\overline{M} \cdot \overline{\varphi} = \frac{I}{2} \frac{d^2\overline{\varphi^2}}{dt^2} - I \left( \frac{d\overline{\varphi}}{dt} \right)^2 + \frac{B_\varphi}{2} \frac{d\overline{\varphi^2}}{dt}. \quad (11, 23)$$

Среднее значение момента при отсутствии внешних сил равно нулю, а величина  $\frac{1}{2} I \left( \frac{d\overline{\varphi}}{dt} \right)^2$  представляет собой среднее значение энергии вращательного движения, т. е.  $\frac{1}{2} I \left( \frac{d\overline{\varphi}}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} kT$ . Следовательно

$$\frac{I}{2} \frac{d^2\overline{\varphi^2}}{dt^2} - kT + \frac{B_\varphi}{2} \frac{d\overline{\varphi^2}}{dt} = 0. \quad (11, 24)$$

Решение уравнения (11, 24)

$$\overline{\varphi^2} = \frac{2kT}{B_\varphi} t - \frac{CI}{B_\varphi} \left[ 1 - e^{-\frac{B_\varphi}{I} t} \right], \quad (11, 25)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования.

Для больших интервалов времени

$$\overline{\varphi^2} = \frac{2kT}{B_\varphi} t. \quad (11, 26)$$

Коэффициент вязкого сопротивления среды при вращении сферических частиц, как показал Стокс, равен  $8\pi\eta r^3$ . Следовательно,

$$\overline{\varphi^2} = 20t = \frac{kT}{4\pi\eta r^3} t.$$

Уравнение вращательного броуновского движения проверил Перрен на суспензиях мастики в растворе мочевины. Некоторые частицы суспензии, форма которых близка к сферической, имели дефекты, а к другим прилипли мельчайшие частички загрязнений. Перрен определял положение таких меток через равные промежутки времени. Вычислив средний квадрат угла поворота, он нашел:  $N = 6,5 \cdot 10^{23}$ .

Идеи, использованные М. Смолуховским при создании теории броуновского движения, легли в основу разработанной им общей теории флуктуаций. Эта теория оказалась применимой и для описания отклонений от среднего значения числа частиц в выбранной части объема. Если взять очень маленький объем и через равные промежутки времени считать в нем частицы, а затем найти среднее значение квадратов разности двух соседних чисел частиц, то по этим данным можно определить число Авогадро.

А. Вестгрен, работая с зольями золота, провел определение 7500 квадратов разностей чисел частиц и вычислил 50 значений числа Авогадро. Среднее из них  $6,03 \cdot 10^{23}$ . Приведем в качестве примера, как изменялось через 1,15 сек число частиц в опытах Вестгрена.

... 54444234253346653466544322423243211121211111111  
 1111111111001011000111111212133112111121222111320  
 02343443243022343343341333322234221233111221223332  
 322222322222322232223122133433355...

**Седиментация. Седиментационный анализ.** В грубодисперсных системах с частицами, плотность которых значительно больше плотности среды, частицы оседают под действием силы тяжести намного быстрее, чем они смещаются в результате броуновского движения. Оседание частиц в поле тяготения, называемое седиментацией, используется для определения их размеров, фракционирования систем и для других целей. К сферическим частицам, как уже указывалось, применима формула Стокса (II, 9):

$$f = 6\pi\eta r\omega.$$

Она связывает скорость равномерного движения частицы радиуса  $r$  с силой вязкого сопротивления среды  $f$  (величина  $\eta$  — вязкость среды). При оседании частиц под

действием силы тяжести

$$f = f_{\text{тяж}} - f_A,$$

где  $f_{\text{тяж}}$  — вес частицы;  $f_A$  — архимедова сила. Их находим по формулам

$$f_{\text{тяж}} = \frac{4}{3}\pi r^3 d_{\text{ч}} g; \quad f_A = \frac{4}{3}\pi r^3 d_{\text{ж}} g,$$

где  $d_{\text{ч}}$  и  $d_{\text{ж}}$  — соответственно плотности частицы и среды.

С учетом (II, 9) получим

$$\begin{aligned} \frac{4}{3}\pi r^3 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}) g &= 6\pi\eta r\omega, \\ \omega &= \frac{v}{2} \cdot \frac{r^2 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}})}{\eta}. \end{aligned} \quad (\text{II, 27})$$

Часто пользуются такой формулой:

$$r = k\omega^{1/2},$$

где  $k = \left( \frac{2}{9} \cdot \frac{\eta}{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}} \right)^{1/2}. \quad (\text{II, 28})$

Эти формулы используются в седиментационном анализе. Седиментационный (или седиментометрический) анализ — метод, с помощью которого находят распределение частиц по размерам на основании измерений скорости их оседания.

Наиболее точный вариант седиментационного анализа — гравиметрический. Основной прибор, применяемый в этом методе, — весы, к которым подвешивается погружаемая в жидкость легкая чашка.

Исследуемый порошок вносят в жидкость. Суспензию тщательно перемешивают. Через некоторые промежутки времени определяют вес осадка на чашке. Зависимость веса осадка  $Q$  на чашке от времени седиментации для суспензии, содержащей частицы только одного размера (такие системы называются монодисперсными), показана на рис. 15, а. В монодисперсной суспензии все частицы оседают с одинаковой скоростью, поэтому накопление осадка как функции времени оседания представляет собой прямую. Времени оседания последних частиц  $t_0$  отвечает на графике излом.

Седиментация суспензии, полученной из двух монодисперсных порошков, представлена на рис. 15, б. Частицы каждой фракции оседают независимо. Оседаниям отвечают ломаные: 1 — для крупных частиц, 2 — для мелких. Вес осадка, измеряемый весами (ломаная 3), проявляется как

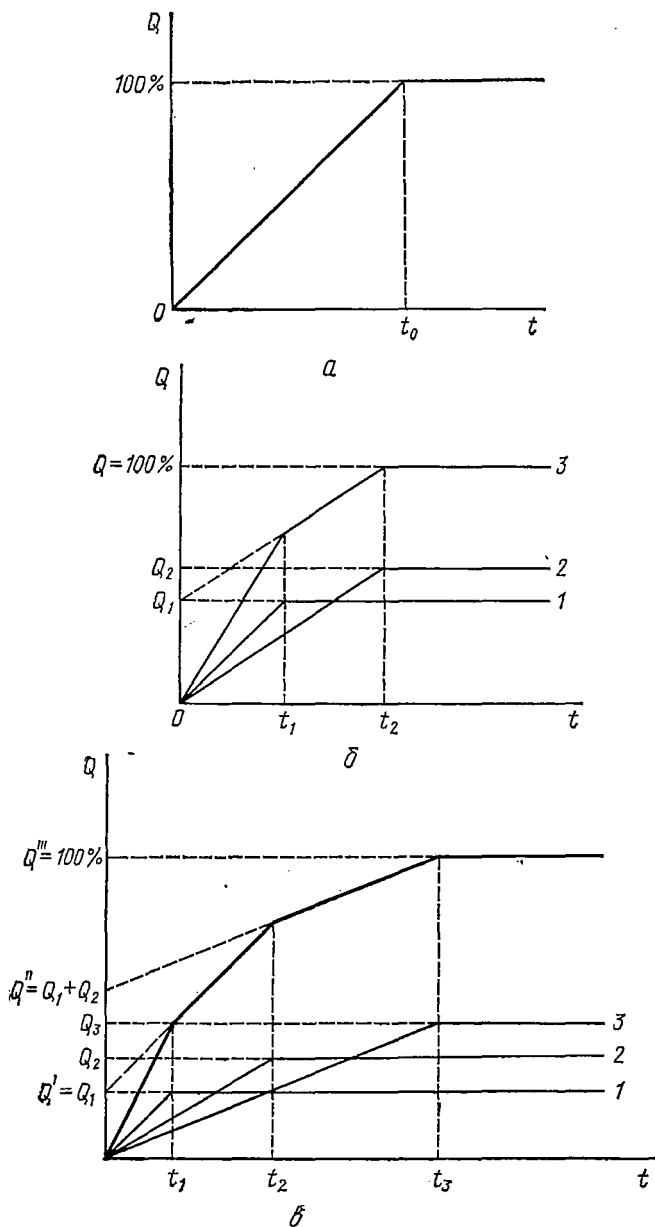


Рис. 15. Зависимость веса осадка от времени седиментации:  
*a* — монодисперсная суспензия; *б* — суспензия, полученная из двух монодисперсных порошков; *в* — суспензия, полученная из трех монодисперсных порошков

результат сложения ломаных 1 и 2. С помощью несложных геометрических построений можно показать, что продолжение среднего отрезка суммарной ломаной 3 отсекает на оси ординат отрезок, равный весу фракции с более крупными частицами. Подобные же рассуждения применимы для случая оседания суспензии, состоящей из частиц трех размеров. Продолжения отрезков суммарной ломаной отсекают на оси ординат отрезки  $Q'$ ,  $Q''$ ,  $Q'''$ , отвечающие весу частиц фракций, полностью осевших за время  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  (время, соответствующее излому) (рис. 15, в).

Переходя к суспензии, содержащей частицы очень многих размеров, получим кривую, называемую седиментационной кривой. Седиментационная кривая показана на рис. 16. Касательная, проведенная к седиментационной кривой, отсекает на оси ординат отрезок, отвечающий весу фракций, полностью осевших за время  $t$  (это время соответствует точке касания).

Пользуясь формулой (11, 27) и учитывая, что скорость оседания связана с временем  $t$  соотношением  $w = h/t$  (где

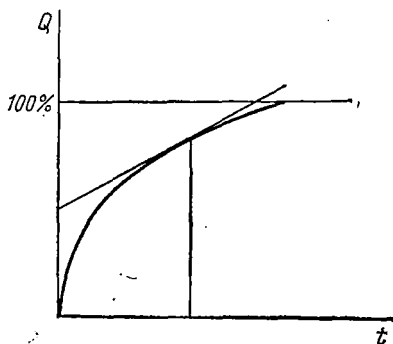


Рис. 16. Седиментационная кривая

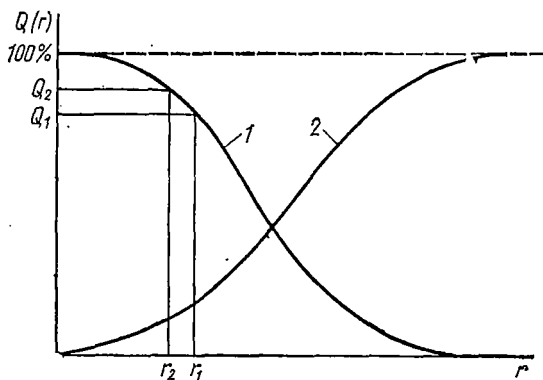


Рис. 17. Интегральная кривая распределения частиц по размерам

$h$  — высота столба жидкости над чашкой), можно рассчитать, каков минимальный радиус частиц, полностью осевших за время  $t$ .

Полученные данные используют для построения интегральной кривой распределения частиц по размерам (рис. 17). Для этого откладывают на оси ординат суммарное процентное содержание всех фракций — от самых крупных частиц до частиц данной фракции, а на оси абсцисс — радиус, соответствующий данной фракции (кривая 1). Возможен и другой способ построения интегральной кривой, отличающийся тем, что на оси ординат откладывают процентное содержание всех фракций — от самых маленьких частиц до частиц данной фракции (кривая 2).

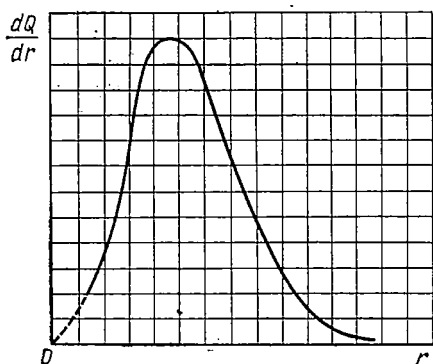


Рис. 18. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

На основании интегральной кривой строят дифференциальную кривую распределения, характеризующую плотность распределения  $dQ/dr$  в зависимости от радиуса частиц. Дифференциальная кривая дает возможность установить относительное содержание частиц того или иного радиуса. Чаще всего дифференциальная кривая имеет максимум, который соответствует радиусу частиц, наиболее распространенных (по массе) в данной системе (рис. 18).

Обработка результатов седиментационных исследований довольно трудоемка. Поэтому в последнее время разрабатываются аналитические методы расчета с привлечением электронно-вычислительной техники.

**Седиментация в центробежном поле.** Скорость осаждения частиц можно повысить, если заменить седиментацию в поле силы тяжести центрифугированием. Таким путем удастся определить размеры коллоидных частиц и добиться осаждения макромолекул. Если скорость движения частиц в радиальном направлении мала, что практически всегда достигается выбором угловой скорости центрифуги в зависимости от размеров частиц, то выполняется равенство

$$f_{\text{сопр}} = f_{\text{ц. ч}} - f_{\text{ц. ж}}, \quad (\text{II}, 29)$$

где  $f_{\text{сопр}}$  — сила сопротивления среды при движении частицы;  $f_{\text{ц. ч}}$  — центробежная сила, действующая на частицу;  $f_{\text{ц. ж}}$  — центробежная сила, действующая на объем жидкости, вытесняемой частицей.

Сила  $f_{\text{ц. ж}}$  при центрифугировании играет ту же роль, что и архимедова сила при седиментации. Направление ее противоположно направлению центробежной силы, действующей на частицу. Для частиц сферической формы все указанные силы находят по формулам

$$f_{\text{ц. ч}} = \frac{4}{3}\pi r^3 d_{\text{ч}} \omega^2 x; \quad f_{\text{ц. ж}} = \frac{4}{3}\pi r^3 d_{\text{ж}} \omega^2 x;$$

$$f_{\text{сопр}} = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt},$$

где  $d_{\text{ч}}$  — плотность частицы;  $d_{\text{ж}}$  — плотность жидкости, в которой проводится центрифугирование;  $\omega$  — угловая скорость ротора центрифуги;  $x$  — расстояние частицы от оси вращения;  $\eta$  — вязкость среды.

Силу  $f_{\text{сопр}}$  определяют по формуле Стокса (стр. 32), в которой  $dx/dt$  означает скорость линейного перемещения частицы в радиальном направлении.

Из трех приведенных формул следует

$$6\pi\eta r \frac{dx}{dt} = \frac{4}{3}\pi r^3 d_{\text{ч}} \omega^2 x - \frac{4}{3}\pi r^3 d_{\text{ж}} \omega^2 x. \quad (\text{II}, 30)$$

После преобразования получим

$$\frac{dx}{x} = \frac{2}{9} \cdot \frac{\omega^2 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}) \omega^2}{\eta} dt. \quad (\text{II}, 31)$$

Интегрирование в пределах: время от 0 до  $t$ , расстояние от  $x_1$  до  $x_2$  — дает

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2}{9} \cdot \frac{\omega^2 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}})}{\eta} r^2 t. \quad (\text{II}, 32)$$

Радиус сферической частицы, оседающей или всплывающей в центробежном поле, определяют по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta \ln x_2/x_1}{\omega^2 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}) t}}, \quad (\text{II}, 33)$$

выведенной для случая применимости формулы Стокса. Если формула Стокса по каким-либо причинам не приме-

нима (частицы слишком малы или имеют несферическую форму), то зависимость силы сопротивления среды от скорости движения частицы  $dx/dt$  выражают в общем виде

$$f_{\text{сопр}} = B \frac{dx}{dt}.$$

Остальные силы определяют следующим образом:

$$f_{\text{ц. ч}} = m_{\text{ч}} \omega^2 x; \quad f_{\text{ц. ж}} = \frac{m_{\text{ч}}}{d_{\text{ч}}} d_{\text{ж}} \omega^2 x.$$

где  $m_{\text{ч}}$  — масса частицы;  $d_{\text{ч}}$  — ее плотность;  $d_{\text{ж}}$  — плотность среды.

Уравнение движения частицы принимает вид

$$B \frac{dx}{dt} = m_{\text{ч}} \left( \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) \omega^2 x. \quad (\text{II}, 34)$$

Сведберг показал, что уравнение (II, 34) может быть использовано для определения молекулярных весов высокомолекулярных соединений. Для этого необходимо привлечь дополнительные соотношения. Введем новую величину — коэффициент седиментации  $s$ , представляющий собой отношение скорости линейного перемещения частицы в радиальном направлении к центробежному ускорению

$$s = \frac{dx}{dt} \Big| \omega^2 x. \quad (\text{II}, 35)$$

С учетом (II, 35) уравнение (II, 34) перепишем следующим образом:

$$s = m_{\text{ч}} \left( \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) B. \quad (\text{II}, 36)$$

Коэффициент сопротивления среды найдем из формулы Эйнштейна (стр. 32); получим

$$s = m_{\text{ч}} \left( \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) \frac{D}{kT}, \quad (\text{II}, 37)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура.

В уравнении (II, 37), если оно применяется для высокомолекулярных соединений,  $m_{\text{ч}}$  — абсолютная масса одной макромолекулы. Так как масса одной молекулы  $m_{\text{ч}}$  равна  $M/N$  (где  $N$  — число Авогадро,  $M$  — молекулярный вес), то



$$s = M \left( \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) \frac{D}{RT}, \quad (\text{II, 38})$$

$$M = \frac{RT}{D \left( 1 - \frac{d_{\text{ч}}}{d_{\text{ж}}} \right)} s. \quad (\text{II, 39})$$

Уравнение (II, 39) используется для определения молекулярных весов. Коэффициент седиментации белков обычно  $10^{-13}$ — $10^{-12}$  сек. В честь Т. Сведберга коэффициент седиментации  $10^{-13}$  сек принят в качестве единицы и называется сведберг.

Первые приборы для определения молекулярного веса методом центрифугирования сконструировал Сведберг. На рис. 19 изображена схема такого прибора, называемого ультрацентрифугой. В ультрацентрифуге за оседанием макромолекул в центробежном поле наблюдают с помощью специальных оптических устройств.

Существуют два метода контроля концентрации раствора на разных расстояниях от оси вращения. В одном из них используют изменения показателя преломления в зависимости от изменения концентрации. В другом методе концентрацию определяют по оптической плотности растворов. Если изучаются растворы белков, то оптическую плотность определяют в ультрафиолетовой области; кюветы изготовляют из кварца. Чтобы предотвратить возникновение в кюветах конвекционных токов, центрифугу снабжают специальным холодильным устройством. Помимо аналитических целей (определение молекулярных весов), ультрацентрифуги применяют в препаративной работе для фракционирования веществ с различным молекулярным весом.

**Седиментационное равновесие.** Выше рассмотрены два крайних случая поведения частиц дисперсной фазы в вяз-

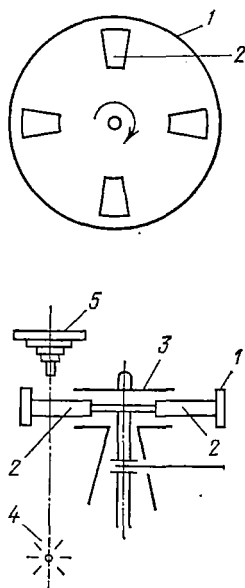


Рис. 19. Схема ультрацентрифуги:

- 1 — ротор; 2 — кюветы; 3 — корпус; 4 — источник света; 5 — регистрирующее оптическое устройство

кой среде. В одном случае игнорировалось действие силы тяжести, в другом (при изучении седиментации) не принималось в расчет броуновское движение. При совместном протекании диффузии и седиментации в системе устанавливается равновесное распределение частиц по высоте, описываемое уравнением

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = - \frac{M}{RT} \left( \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) gh, \quad (11, 40)$$

где  $n_1$  — концентрация частиц на высоте  $h$  от дна сосуда, в котором находится система;  $n_2$  — то же, на уровне дна;  $d_{\text{ч}}$  — плотности частиц;  $d$  — то же, среды;  $M$  — молекулярный вес в случае макромолекул и мицеллярный вес — в случае коллоидных частиц\*.

Уравнение (11, 40) можно получить, если воспользоваться распределением Больцмана

$$\frac{n_i}{n} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{f}, \quad (11, 41)$$

где  $n_i$  — число частиц с энергией  $\epsilon_i$ ;  $n$  — общее число частиц в системе;  $f = \sum e^{-\epsilon_i/kT}$  — сумма по состояниям.

В поле силы тяжести

$$\epsilon_i = \epsilon^0 + m_{\text{эф}}gh,$$

где  $\epsilon^0$  — составляющая энергии, не зависящая от тяготения;  $h$  — высота над уровнем отсчета (над нулевым уровнем);  $m_{\text{эф}}$  эффективная масса, определяемая по формуле

$$m_{\text{эф}} = m_{\text{ч}} \left( \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right),$$

в которую входят  $m_{\text{ч}}$  — фактическая масса частиц,  $d_{\text{ч}}$  — их плотность,  $d_{\text{ж}}$  — плотность жидкости.

Уравнение (11, 40) использовал Перрен для определения числа Авогадро. Он измерял число частиц в суспензии гуммигута на разных уровнях.

А. Вестгрен провел тщательные измерения на золях золота и получил значение числа Авогадро с очень высокой точностью.

Из уравнения (11, 40) можно получить характеристику устойчивости золя к действию силы тяжести на частицы дисперсной фазы. Устойчивость систем к оседанию называется кинетической устойчивостью. В качестве меры кинетической устойчивости принимается гипсометрическая

\* Мицеллярным весом называют произведение массы отдельной коллоидной частицы на число Авогадро.

высота. Гипсометрической высотой называется такая высота системы, при поднятии на которую концентрация частиц уменьшается в два раза. В соответствии с этим определением гипсометрическую высоту находят по формуле

$$h_{1/2} = \frac{\ln 2 \cdot RT}{g \left(1 - \frac{d_{ж}}{d_{ч}}\right) M} \quad (II, 42)$$

Уравнение (II, 42) принципиально применимо ко всем системам, включая растворы высокомолекулярных соединений. Однако его практическое применение для определения молекулярных весов почти исключено. Это связано с двумя причинами. Во-первых, гипсометрическая высота растворов весьма значительна, что требует большого расхода исследуемых веществ; во-вторых, равновесие в системе устанавливается очень медленно и легко нарушается конвекционными токами и при сотрясениях. Эти причины побудили экспериментаторов обратиться к изучению седиментационного равновесия в центробежном поле. При достижении равновесия в таком случае можно воспользоваться следующим уравнением для определения молекулярного веса:

$$M = \frac{2RT \ln C_1/C_2}{(1 - d_{ж}/d_{ч}) \omega^2 (x_1^2 - x_2^2)} \quad (II, 43)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации вещества на расстояниях  $x_1$  и  $x_2$  от оси вращения.

Уравнение (II, 43) получается из распределения Больцмана при условии, что потенциальная энергия частицы в центробежном поле  $\epsilon_l$  равна

$$\epsilon_l = \epsilon^0 - m_{эф} \frac{\omega^2 x^2}{2}$$

В последнее время разработан метод центрифугирования в градиенте плотности, с успехом использованный для разделения нуклеиновых кислот. По этому методу центрифугируют смешанный раствор высокомолекулярного и низкомолекулярного веществ. При больших угловых скоростях вследствие седиментации низкомолекулярного вещества на разных уровнях устанавливаются различные плотности раствора. Если молекулы высокомолекулярного соединения находятся в точках с плотностью раствора, большей их собственной плотности, то они перемещаются к оси вра-

щения. В том же случае, когда они находятся в точках, где плотность раствора меньше их собственной, они перемещаются к периферии. В итоге макромолекулы накапливаются в узкой области, где плотность раствора равна плотности высокомолекулярного вещества.

### Глава III

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Роль поверхностных явлений в дисперсных системах исключительно велика. Многие специфические свойства дисперсных систем объясняются их огромной удельной поверхностью, благодаря которой факторы, связанные с гетерогенностью, приобретают большое значение.

**Межфазовая граница.** Если соприкасаются между собой две фазы, то образующаяся граница обладает особыми свойствами. Ее можно представить в виде математической поверхности, отделяющей резко одну фазу от другой. Такие представления о границе раздела фаз часто используются для решения ряда задач, а геометрическая поверхность, рассматриваемая как условная граница между фазами, называется разделяющей поверхностью. Часто границу между фазами рассматривают как промежуточный слой, имеющий определенную, хотя и очень малую, толщину. Такой слой, который можно считать своеобразной фазой, называется поверхностным слоем. Особые свойства границы раздела фаз связаны с тем, что энергетические характеристики молекул на поверхности и в объеме фаз различны.

Для оценки степени этого различия рассмотрим границу раздела жидкость — пар. Примем концентрацию молекул в газовой фазе неизмеримо меньше концентрации частиц в жидкости. Пусть энергия взаимодействия пары молекул в жидкости равна  $U$ . Она не зависит от того, находятся ли молекулы на поверхности жидкости или в ее объеме, взаимодействует ли данная молекула с одной или несколькими соседними молекулами.

Обозначим через  $n_1$  и  $n_2$  числа соседних молекул на поверхности и в объеме жидкости. Расстояние между молекулами в жидкости  $r$ . Число молекул жидкости, приходящихся на единицу площади поверхности, можно приблизительно принять  $n_1 \sim 1/r^2$ . В единице объема содержится  $n_2$  молекул, которое также приближенно выра-

зим  $n_2 \approx \frac{1}{r^3}$ .

Избыток энергии, приходящийся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности,  $W_1$  есть разность потенциальной энергии  $n_1$  молекул на поверхности (каждая из них находится в окружении  $z_1$  соседних молекул) и потенциальной энергии того же числа молекул, но уже в объеме жидкости (каждая из них имеет  $z_2$  соседних молекул). Приблизительно этот избыток энергии можно оценить по формуле

$$W_1 = \frac{1}{2} U (z_2 - z_1) n_1 \simeq \frac{1}{2} U (z_2 - z_1) \frac{1}{r^2}. \quad (\text{III, 1})$$

Коэффициент  $\frac{1}{2}$  означает, что учитывается энергия взаимодействия, приходящаяся на одну молекулу из пары. Энергия взаимодействия, отнесенная к  $1 \text{ см}^3$  жидкости, приблизительно оценивается так:

$$W_2 = \frac{1}{2} U z_2 n_2 \simeq \frac{1}{2} U z_2 \frac{1}{r^3}. \quad (\text{III, 2})$$

Энергия  $W_2$  равна скрытой теплоте испарения жидкости. Учитывая что  $z_2 \gg z_1$ , из (III, 1) и (III, 2) получаем

$$W_1/W_2 = \frac{\frac{1}{2} U z_2 \cdot \frac{1}{r^2}}{\frac{1}{2} U z_2 \cdot \frac{1}{r^3}} \simeq r. \quad (\text{III, 3})$$

Ниже будет показано, что избыток энергии, приходящийся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности, равен поверхностному натяжению жидкости. Следовательно, отношение поверхностного натяжения к скрытой теплоте испарения  $1 \text{ см}^3$  жидкости приблизительно равно размерам молекул жидкости. Для воды  $W_1 \simeq 100 \text{ дн/см}$  и  $W_2 \simeq 2 \cdot 10^{10} \text{ эрг/см}^3$ , а  $W_1/W_2 \simeq 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}$ . Эта величина близка к молекулярным размерам, вычисленным другим способом, например, следующим. Объем одной молекулы воды  $1/(18 \cdot 6 \cdot 10^{23}) \simeq 100 \cdot 10^{-27} \text{ см}^3$ , ее линейный размер  $5 \cdot 10^{-9} \text{ см}$ .

При выводе (III, 3) предполагалось, что взаимодействие молекул жидкости с молекулами газовой фазы очень мало и им можно пренебречь. Повышение давления усиливает взаимодействие молекул на поверхности с молекулами в газовой фазе, что должно уменьшить избыток энергии молекул на поверхности. Опыт подтверждает это предположение: с повышением давления поверхностное натяжение уменьшается.

**Поверхностное натяжение жидкостей на границе с газом.** Выше рассмотрена качественная характеристика энергетических свойств границы раздела жидкость — газ. Теперь рассмотрим некоторые термодинамические соотношения, используемые для определения поверхностного натяжения.

Если состав равновесных фаз постоянен, то частная производная изохорно-изотермического потенциала по площади раздела фаз при постоянных температуре и давлении

представляет собой поверхностное натяжение  $\sigma$ . Его можно также определить как частную производную изобарно-изотермического потенциала, внутренней энергии и энтальпии по площади поверхности раздела фаз. В соответствии с этим

$$\sigma \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial O} \right)_{V, T, C_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial O} \right)_{P, T, C_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial O} \right)_{V, S, C_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial O} \right)_{P, S, C_i}, \quad (\text{III}, 4)$$

где  $G$  — изобарно-изотермический потенциал;  $F$  — изохорно-изотермический потенциал;  $H$  — энтальпия;  $U$  — внутренняя энергия;  $S$  — энтропия,  $T$  — абсолютная температура;  $P$  — давление;  $V$  — объем;  $C_i$  — концентрации веществ в фазах;  $O$  — площадь поверхности раздела фаз.

Все функции и параметры относятся к системе в целом.

Из данного определения поверхностного натяжения следует, что при постоянных соответствующих параметрах и концентрациях

$$\sigma dO = -\delta A_{\text{равн}}, \quad \sigma = -\frac{\delta A_{\text{равн}}}{dO}. \quad (\text{III}, 5)$$

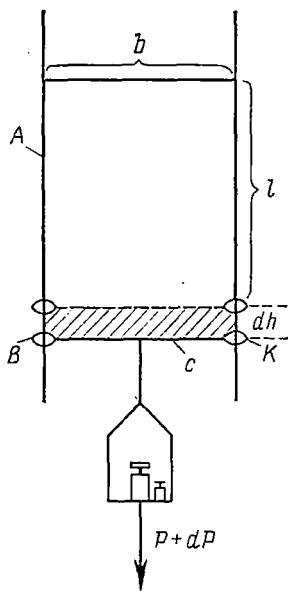


Рис. 20. Схема эксперимента Дюпре

Таким образом, поверхностное натяжение численно равно работе равновесного процесса по созданию поверхности раздела фаз, отнесенной к единице площади этой поверхности и взятой со знаком минус.

Уравнения (III, 5) лежат в основе ряда методов экспериментального изучения поверхностного натяжения. Их сущность можно понять, ознакомившись с модельными экспериментами Дюпре. Эксперименты Дюпре заключаются в следующем (рис. 20). На проволоочную рамку  $A$  помещают прикрепленный к петелькам  $B$  и  $K$  проволочный барьер  $C$ . Петельки позволяют барьеру перемещаться вдоль рамки. Между барьером и рамкой находится тонкая пленка жидкости.

Под действием поверхностного натяжения пленка стремится сократить свою поверхность и поднять рамку вверх. Сокращение пленки можно предотвратить, подвесив к барьеру груз  $P$ , уравнивающий поверхностное натяжение. Если увеличить груз  $P$  на очень малую величину  $dP$ , то барьер опустится вниз, пройдя некоторый путь  $dh$ . Это увеличит площадь пленки на  $2bdh$  (коэффициент 2 означает, что пленка двусторонняя). Работа, совершаемая при перемещении груза

$$dA = Pdh.$$

Эта же работа по абсолютной величине

$$dA = 2\sigma bdh.$$

Следовательно,

$$\sigma = \frac{P}{2b}. \quad (\text{III, 6})$$

Если заменить плоскую двустороннюю пленку цилиндрической, а проволочный барьер — кольцом радиуса  $r$ , то

$$\sigma = \frac{P}{4\pi r}. \quad (\text{III, 7})$$

Метод, основанный на определении поверхностного натяжения по силе, вызывающей удлинение цилиндрической пленки вплоть до ее разрыва, был предложен дю Нуи. Сила отрыва кольца по этому методу измеряется с помощью крутильных весов. Вследствие того, что пленка жидкости не имеет строго цилиндрической формы, а кольцо не идеально смачивается жидкостью, точность таких измерений не высока.

В другой серии методов определения поверхностного натяжения используется формула

$$\sigma = (P' - P'') \left/ \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right., \quad (\text{III, 8})$$

где  $P'$  и  $P''$  — давления в двух граничащих фазах;  $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны граничной поверхности.

В случае сферической поверхности границы между фазами

$$\sigma = \frac{(P' - P'') r}{2} = \frac{r \Delta P}{2}. \quad (\text{III, 9})$$

В формуле (III, 9)  $r$  — радиус сферической поверхности ( $r_1 = r_2 = r$ ).

Формулу (III, 8) можно вывести следующим образом. В двухфазной системе, находящейся при постоянном объеме и постоянной температуре, равновесная работа равна убыли изохорного потенциала

$$dA = -dF.$$

Считая, что концентрации веществ в фазах остаются неизменными и система совершает только механическую работу расширения и работу по созданию новой поверхности раздела между фазами, получим (имея в виду, что  $V'$  и  $V''$  — объемы фаз;  $V' + V'' = V$ )

$$dF = -P'dV' - P''dV'' + \sigma dO,$$

где  $O$  — по-прежнему площадь поверхности раздела фаз.

При равновесии  $dF = 0$ ; Следовательно,

$$(P'' - P') dV + \sigma dO = 0; \quad \sigma = (P' - P'') \frac{dV}{dO}. \quad (\text{III, 10})$$

В общем случае

$$\frac{dO}{dV} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}.$$

Формула (III, 9) дает возможность вычислить коэффициент поверхностного натяжения по поднятию жидкости в капиллярах. Метод капиллярного поднятия дает наиболее точные результаты. Трудности, связанные с ним, объясняются несовершенством известных методов изготовления капилляров. Нередко для нахождения одной подходящей трубки экспериментатор вынужден проверить несколько десятков метров капилляров. Часто пользуются модификацией этого метода; к одной из фаз прилагают такое избыточное давление, при котором не наблюдается изменения уровня жидкости в капилляре по сравнению с уровнем на плоской границе раздела фаз.

Еще одним методом, широко применяемым для определения коэффициента поверхностного натяжения и основанным на использовании соотношения (III, 9), является метод максимального давления газа в пузырьке. В этом методе измеряется давление газа в капилляре, опущенном в испытуемую жидкость, в момент отрыва от капилляра выдуваемого пузырька. Описание методов капиллярного поднятия и максимального давления газа в пузырьке можно найти в руководствах к практическим занятиям по коллоидной химии.



Из других употребительных методов, основанных на использовании формулы (III, 8), укажем на метод висящей капли, метод лежащей капли и сталагмометрические методы. Формы равновесных висящих и лежащих капель показаны на рис. 21 и 22. Геометрические размеры капель, используемые для вычисления поверхностного натяжения:

$d_3$  — экваториальный диаметр;  
 $d_n$  — наименьший диаметр;  $h$  — расстояние от сечения с максимальным диаметром до полюса капли.

Существуют специальные таблицы, позволяющие вычислять коэффициент поверхност-

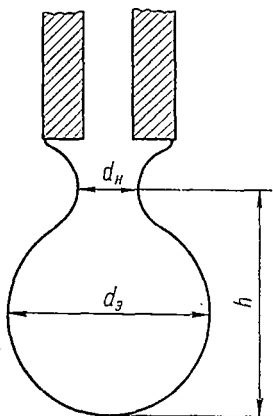


Рис. 21. К определению коэффициента поверхностного натяжения методом висящей капли

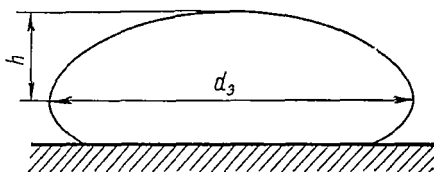


Рис. 22. К определению коэффициента поверхностного натяжения методом лежащей капли

ного натяжения по результатам измерения геометрических размеров равновесных капель.

Рассмотренные выше методы определения коэффициента поверхностного натяжения относятся к категории статических методов. Их объединяет возможность проведения таких измерений, при которых образование новой поверхности раздела фаз происходит настолько медленно, что условия измерений с достаточно хорошим приближением можно считать равновесным. В отношении методов капиллярного поднятия и измерения геометрических размеров покоящихся капель это утверждение очевидно. Что же касается метода отрыва кольца или метода максимального давления пузырька, то к статическим условиям можно приблизиться, если очень медленно выдавливать пузырек или вытягивать из жидкости кольцо (иногда в литературе эти методы называют квазистатическими).

Методы, в которых равновесное состояние границы раз-

дела фаз принципиально не может быть достигнуто, называются динамическими. К ним относится, например, метод вибрирующей струи. По этому методу исследуемая жидкость выдавливается из трубки эллиптического сечения. В зависимости от коэффициента поверхностного натяжения изменяется поперечное сечение струи на различных расстояниях от отверстия, причем происходит чередование «узлов» и «пучностей». Измерив расстояние между ними, можно рассчитать коэффициент поверхностного натяжения.

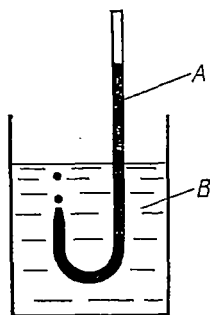


Рис. 23. Схема измерения коэффициента межфазного натяжения методом максимального давления

Определение коэффициента поверхностного натяжения чистых жидкостей статическими и динамическими методами дает почти совпадающие результаты. В случае растворов наблюдается значительное расхождение данных, полученных разными методами.

**Межфазное натяжение на границе жидкость—жидкость.** Для определения коэффициента межфазного натяжения на границе жидкость—жидкость применима та же экспериментальная техника, что и для границы жидкость—газ. На рис. 23 показана схема установки для измерения коэффициента межфазного натяжения методом максимального давления.

Жидкость *A* наливают в трубку, один конец которой погружен в жидкость *B*. Минимальная высота жидкости *A* в трубке, при которой отрываются капли, соответствуют определенному межфазному натяжению. Работами ряда исследователей было показано, что метод капиллярного поднятия и методы покоящихся капель также дают точные результаты.

Изучая межфазное натяжение между двумя жидкостями, приходится учитывать их взаимную растворимость, так как чаще всего приходится измерять межфазное натяжение взаимно насыщенных растворов.

Результаты экспериментальных измерений межфазного натяжения были обобщены Г. Н. Антоновым в виде приближенного правила: коэффициент межфазного натяжения на границе двух жидкостей равен разности коэффициентов поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов.

**Растекание.** Возьмем две взаимно нерастворимые жидкости А и В. Пусть под жидкостью А, имеющей большее поверхностное натяжение, подразумевается вода. Другую жидкость с меньшим поверхностным натяжением будем называть маслом. Нанесем на поверхность воды достаточно большую каплю масла (при этом условии можно пренебречь влиянием кривизны у краев капли). Обозначим  $\sigma_{AB}$  — коэффициент межфазного натяжения между жидкостями,  $\sigma_A$  — коэффициент поверхностного натяжения воды на границе с воздухом,  $\sigma_B$  — коэффициент поверхностного натяжения масла на границе с воздухом.

Рассмотрим поведение системы, состоящей из воды с нанесенной на нее каплей масла и воздуха, при постоянном давлении и постоянной температуре. Если в ней протекает самопроизвольный процесс, то, как известно из курса термодинамики, он должен сопровождаться уменьшением изобарного потенциала. При неизменном составе фаз в соответствии с определением, данным на стр. 52, при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$

$$dG = \sum \sigma_i dO_i, \quad (\text{III, 11})$$

т. е. изменение изобарного потенциала системы равно сумме произведений соответствующего коэффициента поверхностного или межфазного на границе жидкость — жидкость натяжения на изменение площади контакта между фазами. Если поверхность раздела вода — масло увеличится на  $dO$ , то настолько же увеличится граница раздела масло — воздух и уменьшится вода — воздух. Поэтому

$$dG = \sigma_{AB} dO + \sigma_B dO - \sigma_A dO, \quad \text{или} \quad dG = (\sigma_{AB} + \sigma_B - \sigma_A) dO.$$

Для случая самопроизвольного процесса увеличения поверхности контакта вода — масло ( $dG < 0$ ,  $dO > 0$ ) получим

$$\sigma_{AB} + \sigma_B - \sigma_A < 0. \quad (\text{III, 12})$$

Самопроизвольное увеличение площади границы масло — вода называется растеканием. Соотношение между  $\sigma_{AB}$ ,  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$ , характеризующее возможность такого процесса, называется критерием растекания (по Гаркинсу)  $S$ . Растекание возможно, если

$$S = \sigma_A - \sigma_{AB} - \sigma_B > 0. \quad (\text{III, 13})$$

Хорошо растекаются на поверхности воды высшие спирты  $R-OH$ , органические кислоты  $R-COOH$  и их соли  $R-COOMe$ , амины  $R-NH_2$ , сульфокислоты  $R-SO_3H$

(R — углеводородный радикал). Не растекаются на воде вазелиновое и машинное масла. Эти жидкости сохраняют размер и форму капли неизменными. Конечный результат растекания — образование очень тонких слоев на поверхности воды.

**Адгезия и когезия.** Возьмем цилиндры, в одном из которых находится вода, в другом — вода и масло (рис. 24).

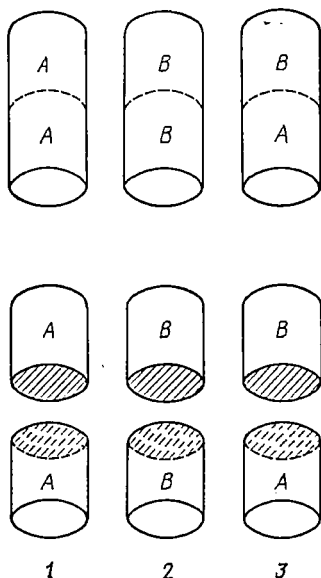


Рис. 24. К определению работы когезии и адгезии:

1, 2 — к определению работы когезии соответственно для воды и масла; 3 — к определению работы адгезии

Примем для простоты площадь сечения каждого цилиндра  $1 \text{ см}^2$ . Разрежем цилиндр с водой на две части, в результате чего получим  $2 \text{ см}^2$  поверхности раздела вода — воздух. Затраченная работа будет израсходована на преодоление сил сцепления между молекулами воды. Работу, затрачиваемую на преодоление сил сцепления между молекулами однородной жидкости и приводящую к возникновению двух новых поверхностей раздела фаз жидкость — газ с площадью каждой из них  $1 \text{ см}^2$ , называют работой когезии. Работа когезии для воды и для масла равна соответственно

$$A'_c = 2\sigma_A, \quad A''_c = 2\sigma_B.$$

(III, 14)

Если же теперь разрежем цилиндр с маслом и водой по поверхности раздела жидкостей, то создание новой поверх-

ности раздела фаз будет сопровождаться преодолением сил сцепления между разными молекулами. Назовем работу, затрачиваемую на преодоление сил сцепления между молекулами двух различных жидкостей и приводящую к появлению  $1 \text{ см}^2$  поверхности с воздухом каждой из них, работой адгезии. Работа адгезии равна

$$A_a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}. \quad (\text{III, 15})$$

Нетрудно показать, что между работами когезии и адгезии

зии и критерием растекания существует простая зависимость

$$S = A_a - A_c'' = \sigma_A - \sigma_B - \sigma_{AB}. \quad (III, 16)$$

Уравнение (III, 16) показывает, что растекание возможно в тех случаях, когда энергия взаимодействия молекул масла друг с другом меньше энергии взаимодействия молекул масла с молекулами воды.

Адгезия и когезия играют большую роль во многих технологических операциях и в ряде биологических процессов. Например, при склеивании материалов требуется, чтобы клей обладал высокой работой адгезии. В последнее время показано, что имеются различия по адгезионной спо-

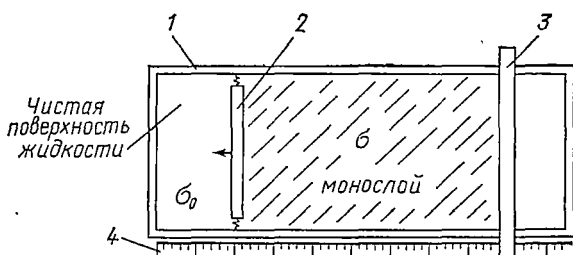


Рис. 25. Схема весов Ленгмюра:

1 — колода; 2 — поплавок; 3 — барьер; 4 — линейка для измерения площади монослоя (динамометрическое устройство для измерения силы, действующей на поплавок, не показано)

собности нормальных и раковых клеток. Велика роль адгезионных процессов при тромбообразовании.

**Мономолекулярные слои.** Выше указывалось, что растекание приводит к образованию очень тонких слоев масла на поверхности воды. Это явление было известно очень давно, им интересовался еще в XVIII в. Б. Франклин. В 1890 г. А. Покельс предложила для исследования слоев на поверхности воды метод, который можно считать двумерной аналогией поршня. Покельс наносила на поверхность воды каплю масла и образующийся слой сжимала парафинированным бумажным барьером, передвигаемым по водной поверхности. Пользуясь этим методом, Рэлей через несколько лет после работ Покельс показал, что толщина слоя масла достигает величины, соответствующей размерам отдельных молекул. Слои, толщина которых не превышает размеров

отдельных молекул, получили название мономолекулярных слоев, или монослоев.

В 1917 г. И. Ленгмюр начал обстоятельные исследования мономолекулярных слоев с помощью специально сконструированного прибора, который называют поверхностными весами Ленгмюра. Их устройство показано на рис. 25. Они состоят из следующих частей: кюветы, в которую помещается жидкость, служащая подложкой для монослоя (в качестве подложки используют обычно воду и водные растворы); перемещаемый барьер; динамометрическое устройство; поплавков.

Кювету изготовляют из органического стекла, нержавеющей стали, в последнее время из фторопласта. Верхнюю часть кюветы тщательно шлифуют и в случае применения металлических или стеклянных кювет парафинируют. Парафинирование предотвращает смачивание верхней части стенок кюветы. Перемещаемый барьер представляет собой парафинированную пластинку, передвигаемую по поверхности жидкости и опирающуюся на шлифованные торцы кюветы. В качестве динамометрического устройства вначале использовались весы, нагружаемые для баланса разновесами. Н. Адам предложил для измерения силы, действующей на поплавок, торсионный динамометр.

Исследования мономолекулярных слоев проводят следующим образом. Перемещаемый барьер устанавливают поперек кюветы так, чтобы он разделил поверхность жидкости на две части. На часть, примыкающую к поплавку, наносят раствор исследуемого вещества. Обычно для растворения вещества, образующего монослой, используют летучие углеводороды, к которым для улучшения растекания добавляют небольшое количество спирта (чаще всего бутилового или пропилового). Чтобы монослой не проникал за поплавок, Ленгмюр между стенками кюветы и поплавком применил воздушное дутье. Затем стали применять платиновые волоски, перегораживающие поверхность между стенками кюветы и поплавком, а в последнее время поверхность между стенками и поплавком перегораживают хлопчатобумажными нитями, смазанными вазелином.

После испарения летучего растворителя остается монослой нерастворимого вещества, который сжимают перемещаемым барьером. По мере сжатия монослоя увеличивается сила, действующая с его стороны на поплавок, располагаемый между монослоем и чистой поверхностью жидкости. Эту силу, отнесенную к единице длины поплавка,

называют поверхностным давлением. Покажем, что поверхностное давление равно разности поверхностных натяжений на границах раздела вода — воздух и монослой — воздух.

Работа перемещения поплавка на расстояние  $dx$  под действием поверхностного давления  $\Pi$  при длине поплавка  $l$

$$dA = \Pi l dx.$$

Перемещение поплавка на то же расстояние  $dx$  уменьшит площадь поверхности чистой жидкости на  $l dx$ ; на эту

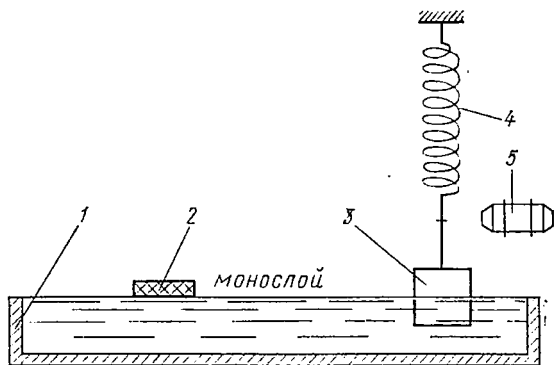


Рис. 26. Вертикальные поверхностные весы:  
1 — кювета; 2 — барьер; 3 — стеклянная пластина; 4 — пружинный динамометр; 5 — отсчетный микроскоп

же величину увеличится площадь монослоя. Если коэффициенты поверхностного натяжения чистой жидкости и монослоя соответственно равны  $\sigma_0$  и  $\sigma$ , то в соответствии с определением, данным на стр. 52,

$$dA = (\sigma_0 - \sigma) l dx.$$

Следовательно,

$$\sigma_0 - \sigma = \Pi. \quad (\text{III}, 17)$$

Приборы, в которых поверхностное давление оценивается прямым измерением поверхностного натяжения монослоя в зависимости от его площади, называются вертикальными поверхностными весами (весы Ленгмюра называют горизонтальными пленочными весами). Схема вертикальных поверхностных весов показана на рис. 26. Поверхностное натяжение в этом приборе оценивается по силе втягивания в жидкость вертикально подвешенной стеклянной

или платиновой пластины (метод Вильгельми). Если пластина имеет ширину  $b$  и толщину  $m$ , то сила втягивания равна

$$f = 2\sigma (b + m)$$

(при погружении пластины в жидкость необходимо вводить поправку на архимедову силу). Зависимость поверхностного давления от площади монослоя показана на рис. 27\*.

При значительных расстояниях между молекулами, чему соответствует большая площадь монослоя, приходя-

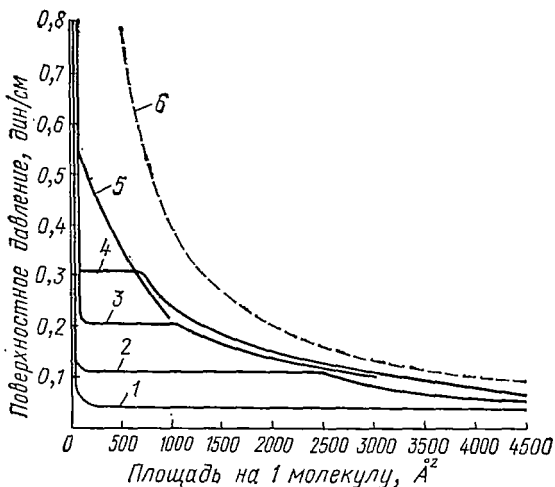


Рис. 27. Зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на 1 молекулу в монослое:

1 — пальмитиновая кислота, 12°; 2 — пентадециловая кислота, 14,5°; 3 — миристиновая кислота, 14,5°; 4 — тридециловая кислота, 14,5°; 5 — лауриновая кислота, 14—16°; 6 — кривая ПО — О

щаяся на одну молекулу, можно воспользоваться следующим уравнением состояния монослоя (кривая б):

$$ΠO = nRT, \quad (III, 18)$$

где  $O$  — площадь монослоя, на которую нанесено  $n$  молей вещества;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура.

\* Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей. М.—Л.; ГТТЛ, 1948.



Уравнение (III, 18) называют уравнением состояния поверхностного газа по аналогии с уравнением состояния идеального газа

$$PV = nRT.$$

Теоретическое обоснование уравнения (III, 18) будет рассмотрено далее (стр. 76). Здесь укажем лишь на его использование для определения молекулярного веса некоторых соединений.

В частности, Е. Мишук и Ф. Эйрих по данным зависимости поверхностного давления от площади монослоя с высокой точностью определили молекулярный вес яичного альбумина, нанесенного на раствор карбоната аммония.

Уменьшение площади, занимаемой одним молекул в монослое, приводит к отклонениям от состояния идеального двумерного газа. При высоком поверхностном давлении монослой напоминает реальный объемный газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса. Дальнейшее

повышение давления вызывает конденсацию двумерного газа. Конденсация протекает при постоянном поверхностном давлении. Поверхностное давление двумерного насыщенного пара зависит от температуры. При  $14,5^{\circ}\text{C}$  (в  $\text{дн/см}$ ): тридециловая кислота — 0,30; миристиновая кислота — 0,19; пальмитиновая кислота — 0,04; гексадециловый спирт — 0,02. С повышением длины углеводородной цепи давление насыщенного пара снижается.

Из-за конденсации двумерного газа образуются твер-

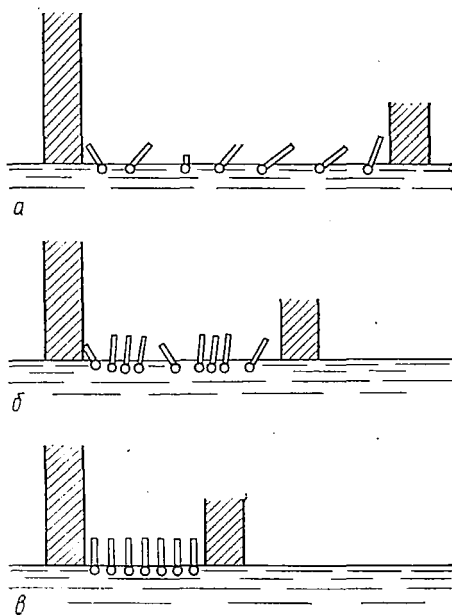


Рис. 28. Строение монослоя при различной площади, приходящейся на 1 молекулу

дообразные и жидкообразные монослои. Такие названия даются по аналогии с твердым и жидким агрегатным состоянием веществ. Двумерные жидкости отличаются малой сжимаемостью, а твердообразные монослои имеют модуль упругости.

При конденсации монослоев может наблюдаться состояние, не имеющее аналогии у трехмерных систем. Это состояние называется жидко-расширенным. Для жидко-расширенного состояния Ленгмюр предложил уравнение

$$(P - P_0)(O - O_0) = RT, \quad (III, 19)$$

где  $P_0$  и  $O_0$  — константы.

Проведя серию тщательно выполненных экспериментов, Гаркинс установил, что ни  $O_0$ , ни  $P_0$  нельзя считать постоянными.

Было предложено несколько гипотез для объяснения жидко-расширенного состояния. Вероятно, его можно представить следующим образом. При сжатии монослоя происходит не только сближение молекул, но и изменение их положения на поверхности. На рис. 28, а схематически показано, что низкому поверхностному давлению отвечает расположение молекул плашмя. При сближении молекул образуются островки конденсации (рис. 28, б), причем некоторые мономолекулы по-прежнему будут располагаться плашмя. Дальнейшее повышение давления вызовет поднятие углеводородных «хвостов» молекул. Именно этим и объясняется жидко-расширенное состояние. При более высоком давлении упорядочивается расположение молекул в монослое (рис. 28, в).

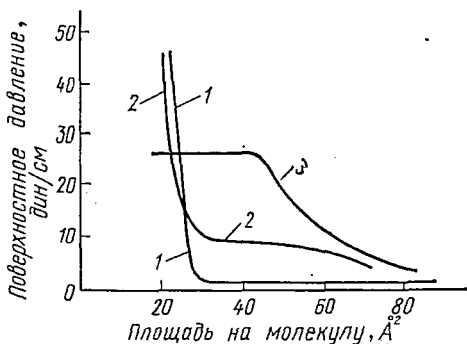


Рис. 29. Зависимость поверхностного давления от площади для монослоев октадецилсульфата натрия:

1 — на 5 М растворе NaCl; 2 — на 0,01 М растворе NaCl; 3 — на 0,01 М растворе HCl

Диаграмма состояния монослоя позволяет определять размеры молекул. В конденсированном состоянии между параметрами  $P$  и  $O$  существует практически линейная зависимость, причем продолжение пря-

мой отсекает на оси абсцисс отрезок, соответствующий площади прямоугольного сечения молекул. Было найдено, что размеры сечения молекул жирных кислот практически не зависят от длины углеводородной цепи и составляют несколько больше  $20 \text{ \AA}^2$ . По данным предельно сжатого монослоя была найдена площадь сечения некоторых молекул (в  $\text{\AA}^2$ ): жирные кислоты — 20,5; триглицериды (площадь на одну цепь) — 20,5; спирты — 21,6; амиды жирных кислот — 20,5; холестерин — 40,8; лецитин — 52,0; сложные эфиры жирных кислот — 22,0.

В заключение отметим, что на состояние монослоя огромное влияние оказывает состав подложки. На рис. 29 показано влияние подложки на состояние монослоев октадецилсульфата натрия.

**Монослои белков.** В 1903 г. Дево обнаружил, что монослои белков способны растекаться по поверхности воды подобно тому, как растекается на воде масло. В настоящее время многие свойства белковых монослоев хорошо изучены благодаря работам Э. Райдила, М. Жоли, А. Александера, А. А. Трапезникова и др.

Белки обычно хорошо растекаются из 0,1%-ного раствора в 6%-ном растворе пропилового или изопропилового спирта в воде или из водного раствора, содержащего небольшие добавки амиллового спирта. Типичная зависимость между поверхностным давлением и площадью монослоя для белков показана на рис. 30. Многочисленными исследованиями установлено, что для большого числа белковых веществ изотермы  $\Pi - O$  очень близки. Площадь предельно сжатого монослоя  $1 \text{ м}^2/\text{мг}$ .

В отличие от объемных растворов, в которых белковые молекулы существуют в виде клубков или имеют спиральную конформацию (см. стр. 205), на границе раздела фаз происходит развертывание белковых молекул, причем полярные группы аминокислотных остатков направлены в объем подложки, а углеводородные части обращены в сторону газовой фазы. Изучение монослоев сыровороточного альбумина, глиадина и других белков на границе вода—масло показало, что по сравнению с поверхностью вода—

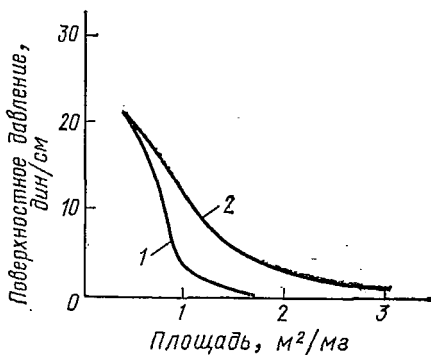


Рис. 30. Кривые «поверхностное давление — площадь» для монослоев сыровороточного альбумина:

1 — на поверхности раздела вода — воздух;  
2 — на поверхности раздела вода — масло

воздух их площадь значительно увеличивается. Это вызвано взаимодействием молекул масла с неполярными частями белковых молекул.

Для изучения белковых монослоев на границе вода — углеводородное масло используют горизонтальные пленочные весы. Кроме изучения поверхностного давления как функции от площади монослоя, проводят исследования поверхностной вязкости и поверхностного потенциала.

Интересной особенностью монослоев является их способность переходить на твердую подложку. Техника переноса монослоев была разработана К. Блджетт.

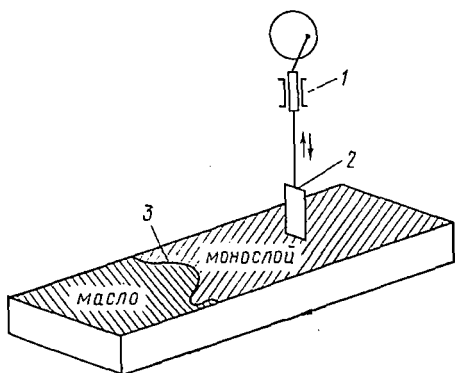


Рис. 31. Схема установки для переноса монослоев на твердую поверхность:

1 — привод; 2 — пластинка; 3 — нить

пластинки из твердых материалов покрывают монослоями, используя три способа: 1) погружение пластинки в жидкость; 2) извлечение пластины из жидкости; 3) погружение с последующим извлечением.

Перенос осуществляется при постоянном поверхностном давлении, которое поддерживается «масляным поршнем».

«Поршень» представляет собой шелковую нить, отделяющую монослой от «поршневого масла». В качестве «поршневого масла» используют касторовое масло (позволяет поддерживать постоянное поверхностное давление 17,5 дн/см), олеиновую кислоту (30 дн/см), трикрезилфосфат (10 дн/см). Установка для переноса монослоев схематически изображена на рис. 31.

Процесс перехода монослоя можно представить следующим образом (рис. 32). При погружении пластинки углеводородные части молекул монослоя взаимодействуют с поверхностью стекла (рис. 32, а). «Прилипшие» молекулы вместе с пластинкой погружаются в жидкость. Так как площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое, остается неизменной (для этой цели и применяют «масляный поршень»), то плотность молекул на поверхности пластины также постоянна. Извлекая пластину, вызывают переход

второго слоя. Он располагается на первом так, чтобы полярные группы обоих слоев были обращены друг к другу (рис. 32, б). Неоднократно повторяя эти операции, можно перенести на пластинку значительное число (до нескольких тысяч) слоев. Таким путем получают полимолекулярные слои белков. Толщина полислоев обычно устанавливается оптическими способами (эллипсометрией). Полимолекулярные пленки белков позволяют изучать некоторые фермен-

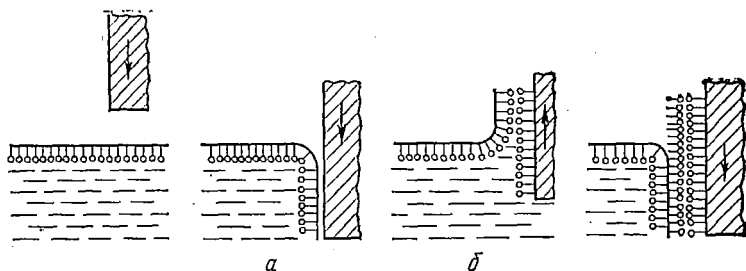


Рис. 32. Схема переноса монослоев на твердую поверхность

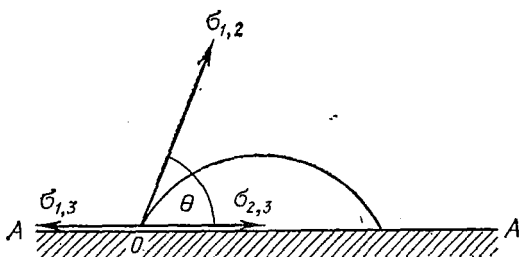


Рис. 33. К выводу формулы Юнга

тативные реакции, устанавливать структурные особенности белковых молекул, изучать иммунохимические явления и др. Пленки длинноцепочечных полярных молекул используются для изучения и моделирования таких поверхностных процессов, как смазка, флотация и склеивание.

**Смачивание.** Если каплю жидкости поместить на твердую поверхность, то через некоторое время (часто достаточно длительное) капля принимает форму, зависящую как от ее размеров и плотности жидкости, так и от характера взаимодействия жидкости с поверхностью. Поверхность контакта жидкости с плоской поверхностью ограничена линией, на-

зываемой периметром смачивания. В каждой точке периметра смачивания соприкасаются три фазы: твердая, жидкая и газообразная (рис. 33).

Вследствие избытка поверхностной энергии каждая поверхность раздела фаз стремится к сокращению. Обозначим поверхностное натяжение на границе жидкость — газ  $\sigma_{1,2}$ , поверхностную энергию на границе твердое вещество — газ  $\sigma_{1,3}$  и поверхностную энергию твердой поверхности  $\sigma_{2,3}$ . Направление действия сил в сечении на рис. 33 показаны стрелками.

Механическое равновесие капли определяется тем, что проекции всех сил, действующих в точке  $O$ , на любую ось, проходящую через эту точку, равны нулю. Взяв наиболее удобную ось  $AA$ , получим

$$\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta = 0, \quad (\text{III}, 20)$$

где  $\theta$  — угол между направлением силы  $\sigma_{1,2}$  и поверхностью.

Равенство (III, 20) можно преобразовать так:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} = B. \quad (\text{III}, 21)$$

Формула (III, 21) была получена Юнгом в 1805 г.  $B = \cos \theta$  называют критерием смачивания. Его значение находится в пределах  $+1 \geq B \geq -1$ . В случае  $B > 0$  считают, что жидкость смачивает поверхность. При  $B < 0$  жидкость не смачивает поверхность.

Критерий смачивания можно выразить через работу адгезии  $A_a$  и работу когезии  $A_c$  (см. стр. 58). Так как

$$A_c = 2\sigma_{1,2}, \quad A_a = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} - \sigma_{2,3},$$

то из (III, 21) следует

$$\cos \theta = \frac{2A_a - A_c}{A_c}. \quad (\text{III}, 22)$$

Таким образом, чем больше разность между работой адгезии и работой когезии, тем лучше жидкость смачивает поверхность.

Во многих случаях желательно максимально уменьшать смачивание. Например, для продавливания жидкости через очень узкие плохо смачиваемые капилляры расход энергии значительно ниже по сравнению с продавливанием через хорошо смачиваемые капилляры. Обработка поверх-

ности, сопровождающаяся изменением ее способности смачиваться жидкостью, называется модификацией поверхности. В качестве гидрофобизирующих (ухудшающих смачивание водой) веществ используют мыла тяжелых металлов и кремнийорганические соединения.

Известно, что первым этапом свертывания крови при ее контакте с твердыми телами является прилипание тромбоцитов к твердой поверхности. При отборе крови и в процессе изучения тромбоцитов стеклянные поверхности обрабатывают специальными кремнийорганическими соединениями, придающими им гидрофобность.

Критерий смачивания можно определить прямыми измерениями краевого угла  $\theta$ . Для этого пластинку изучаемого материала помещают в жидкость. К плоской поверхности твердого вещества подводят пузырек воздуха. Освещая проекционным фонарем кювету с жидкостью, проектируют изображение пузырька на экран. Косвенные определения критерия смачивания используются главным образом при изучении порошкообразных материалов. К их числу относятся: измерение скорости пропитки порошка испытуемой жидкостью, изучение нестационарной фильтрации и др. При оценке критерия смачивания следует учитывать, что равновесное состояние капли или пузырька газа устанавливается не сразу. Задержка в наступлении равновесия связана с вытеснением молекул воздуха с поверхности (кинетический гистерезис смачивания) и преодолением сил трения (статический гистерезис смачивания).

Различия в гидрофильности многих минералов используют в процессе обогащения руды. Этот метод, называемый флотацией, заключается в следующем. После обработки определенными веществами водной суспензии измельченной руды смачивающая способность минералов резко снижается. При продувании воздуха через суспензию пузырьки прилипают к частицам этого минерала и выносят их вверх.

В заключение отметим, что гидрофильные тела образуют достаточно устойчивые коллоидные системы в водной среде.

## Глава IV

### АДСОРБЦИЯ

**Основные понятия.** Адсорбцией называется концентрирование какого-либо вещества в поверхностном слое в результате самопроизвольного перехода его из объема фазы.

Адсорбционное равновесие определяется двумя процессами: притяжением молекул к поверхности под действием

межмолекулярных сил и тепловым движением, стремящимся восстановить равенство концентраций в поверхностном слое и объеме фазы. Количественно адсорбцию характеризуют числом молей или массой вещества, накапливающегося на границе раздела фаз, в расчете на единицу площади поверхности раздела. Единицы измерения адсорбции: *моль/см<sup>2</sup>*, *г/см<sup>2</sup>*, *см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>* и др.

Адсорбция наблюдается на поверхности раздела фаз: твердое вещество — жидкость, твердое вещество — газ, жидкость — жидкость и жидкость — газ. Твердое вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом. Очень часто количественно адсорбцию на твердой поверхности выражают в молях на 1 г адсорбента. Вещество, концентрирующееся на границе раздела фаз, называют адсорбтивом, или адсорбатом. Возможны случаи, когда вещество не только не накапливается на поверхности, но и, наоборот, переходит из поверхностного слоя в объем. Это явление называют отрицательной адсорбцией.

Адсорбция — одно из проявлений более общего процесса сорбции. Сорбцией называют поглощение паров, газов или растворенных веществ каким-либо телом. На границе раздела фаз происходит поглощение в результате адсорбции и хемосорбции, при которой поглощение вещества сопровождается образованием на поверхности химических соединений. Поглощение веществ объемом фазы называется абсорбцией. Абсорбция играет исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности, так как с ней связано поглощение газов и питательных веществ организмами. На скорость абсорбции существенно влияет адсорбционный слой.

При изучении адсорбции различают два случая: адсорбция на твердой поверхности и адсорбция в поверхностном слое жидкости. В первом случае следует учитывать энергетическую неоднородность поверхности и неопределенность оценки ее поверхности. Во втором случае поверхность предполагается однородной с известной площадью, однако прямое измерение количества вещества в поверхностном слое практически невозможно.

Способ вычисления адсорции на границе жидкости с газом или с другой жидкостью был дан в работах Гиббса.

**Адсорбция на однородной плоской поверхности раздела фаз. Уравнение изотермы Гиббса.** Однородная плоская граница раздела фаз образуется при контакте двух жидкостей



или жидкости с газом, так что здесь рассматривается адсорбция в поверхностном слое жидкости. Для вывода основного уравнения будем исходить из следующих условий. В системе содержится  $n$  компонентов; все они распределены в фазе (1), фазе (2) и поверхностном слое (его обозначим  $s$ ). Общее число молей каждого компонента  $i$  определяется равенством

$$N_i = N_i^{(1)} + N_i^{(2)} + N_i^{(s)}.$$

Изохорный потенциал системы в целом,

$$F = F^{(1)} + F^{(2)} + F^{(s)}.$$

Изменение изохорного потенциала всей системы

$$dF = -PdV - SdT + \sigma dO + \sum \mu_i dN_i,$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ .

Изменение изохорного потенциала фаз (1) и (2)

$$dF^{(1)} = -PdV^{(1)} + \sum \mu_i dN_i^{(1)},$$

$$dF^{(2)} = -PdV^{(2)} + \sum \mu_i dN_i^{(2)}$$

(в случае плоской границы  $P^{(1)} = P^{(2)} = P$ ).

Приращение изохорного потенциала, относящееся к поверхностному слою,

$$dF^{(s)} = dF - (dF^{(1)} + dF^{(2)}) = -S^{(s)} dT + \sigma dO + \sum \mu_i dN_i^{(s)} \quad (\text{IV, 1})$$

(предполагается, что толщина поверхностного слоя ничтожно мала, и  $V^{(1)} = V^{(2)} = V$ ).

Изохорный потенциал  $F$  есть однородная функция первой степени переменных  $V$ ,  $N$  и  $O$ . По формуле Эйлера для однородных функций получим

$$F = -PV + \sigma O + \sum \mu_i N_i, \quad F^{(1)} = -PV^{(1)} + \sum \mu_i N_i^{(1)},$$

$$F^{(2)} = -PV^{(2)} + \sum \mu_i N_i^{(2)}, \quad F^{(s)} = \sigma O + \sum \mu_i N_i^{(s)},$$

$$dF^{(s)} = O d\sigma + \sigma dO + \sum \mu_i dN_i^{(s)} + \sum N_i^{(s)} d\mu_i. \quad (\text{IV, 2})$$

Сравнивая с (IV 1), находим

$$S^{(s)} dT + O d\sigma + \sum N_i^{(s)} d\mu_i = 0. \quad (\text{IV, 3})$$

Разделив левую и правую части равенства (IV, 3) на  $O$  и обозначив  $\Gamma_i = N_i^{(s)}/O$ ,  $\varepsilon = S^{(s)}/O$ , получим

$$d\sigma = -\varepsilon dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i. \quad (\text{IV, 4})$$

(IV, 4) — адсорбционное уравнение Гиббса в общей форме для плоского межфазового слоя. Входящая в него величина  $\Gamma_i$  — отношение избытка вещества в поверхностном слое к площади разделяющей поверхности, т. е. адсорбция. Величина  $\Gamma_i$  зависит от выбора разделяющей поверхности. Целесообразно выбирать ее таким образом, чтобы для одного из компонентов адсорбция была равна нулю: При таком условии пользуются уравнением

$$d\sigma = -\varepsilon dT - \sum_{i=2}^n \Gamma_i^{(1)} d\mu_i. \quad (\text{IV, 5})$$

$\Gamma_i^{(1)}$  означает: разделяющая поверхность выбрана так, что адсорбция первого компонента равна нулю.

При постоянной температуре

$$d\sigma = - \sum_{i=2}^n \Gamma_i^{(1)} d\mu_i. \quad (\text{IV, 6})$$

Для двухкомпонентной системы

$$d\sigma = -\Gamma_2^{(1)} d\mu_2, \quad \text{или} \quad \Gamma_2^{(1)} = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}. \quad (\text{IV, 7})$$

Так как

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2, \quad d\mu_2 = \frac{RT}{a_2} da_2$$

(где  $a_2$  — активность второго компонента), то

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{RT}{a_2} \frac{d\sigma}{da_2}. \quad (\text{IV, 8})$$

Уравнение (IV, 8), называемое изотермой адсорбции Гиббса, используется для вычисления адсорбции. Для достаточно разбавленных растворов можно вместо активности использовать концентрацию  $c_2$ . Уместно еще раз напомнить, что уравнение Гиббса применимо для плоской жидкой поверхности. В случае сферической поверхности с радиусом  $\rho$

можно вывести такое уравнение:

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial p} \right) dp - \epsilon dT. \quad (IV, 9)$$

**Поверхностная активность.** Поверхностно-активные вещества. Из уравнения Гиббса следует, что направление процесса — концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, переход его в объем фазы — определяется знаком производной  $d\sigma/dc$  (в дальнейшем будем полагать, что растворы достаточно разбавлены, и  $c \approx a_2$ ). Значению  $d\sigma/dc < 0$  соответствует положительная адсорбция, а  $d\sigma/dc > 0$  — отрицательная. Величину  $G = -d\sigma/dc$  называют (по предложению П. А. Ребиндера) поверхностной активностью. Обычно поверхностную активность, а следо-

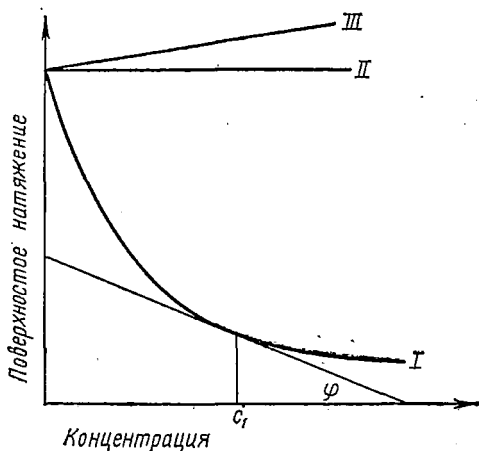


Рис. 34. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов

довательно, и адсорбцию определяют графическим дифференцированием изотермы поверхностного натяжения.

На рис. 34 представлены три возможных случая изменения поверхностного натяжения с ростом концентрации. Все три графика начинаются в одной точке, которая соответствует поверхностному натяжению чистого растворителя (в данном случае воды). Вещества типа I снижают поверхностное натяжение. Если это жидкости, то предельное значение поверхностного натяжения отвечает чистому веществу. Вещества II не влияют на поверхностное натяжение, а вещества III его слегка повышают.

Вещества, добавление которых к растворителю снижает поверхностное натяжение, принято называть поверхностно-активными веществами; соединения типа II и III называют поверхностно-неактивными (поверхностно-инактивными). Адсорбция поверхностно-активных веществ положительна.

Практически определение величины адсорбции при какой-либо концентрации  $c_1$  проводят следующим образом (см. рис. 34). Тангенс угла касательной в точке, отвечающей концентрации  $c_1$  и обозначаемый  $\text{tg} \varphi$ , подставляют в уравнение Гиббса как поверхностную активность; адсорбцию, если растворы можно считать идеальными, вычисляют по уравнению

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \text{tg} \varphi. \quad (\text{IV}, 10)$$

Типичная зависимость адсорбции от концентрации поверхностно-активного вещества показана на рис. 35.

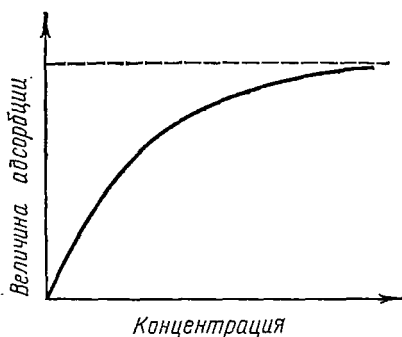


Рис. 35. Изотерма адсорбции поверхностно-активного вещества

Иногда на получаемых экспериментально изотермах поверхностного натяжения наблюдаются минимумы. Тщательно проведенными исследованиями было показано, что минимум не есть нарушение уравнения Гиббса или следствий из него, а обязан своим появлением примесям, содержащимся в исследуемом веществе. Оказалось, что после хорошей очистки вещества минимум исчезает и кривая получается без аномалий.

Способность поверхностно-активных веществ адсорбироваться на поверхности воды определяется особенностями их строения. Молекулы поверхностно-активных веществ можно представить состоящими из углеводородной (неполярной) части и полярной группы. Если углеводородная часть молекулы гидрофобна, то полярные группы интенсивно взаимодействуют с молекулами воды. Молекулы с таким строением называют дифильными, т. е. проявляющими склонность к взаимодействию с неполярными веществами и с такой весьма полярной жидкостью, как вода.

Энергетически наиболее выгодно положение дифильных молекул на границе раздела фаз, так как в этом случае их полярная группа («голова») может оставаться в водной фазе, т. е. быть гидратированной, а углеводородная часть («хвост») «выталкивается» активно взаимодействующими друг с другом молекулами воды «наружу», т. е. в неполярную фазу.

Строение поверхностно-активных веществ и дифильных молекул, образующих на поверхности воды нерастворимые монослои, почти одинаково. Их отличают только размеры неполярной части, которая у веществ, образующих монослои, должна быть больше.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для поверхностно-активных веществ достаточно точно подчиняется эмпирическому уравнению, предложенному Б. А. Шишковским,

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc), \quad (\text{IV}, 11)$$

где  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение растворителя;  $\sigma$  — поверхностное натяжение раствора;  $a$  и  $b$  — постоянные.

Дифференцируя (IV, 11) по концентрации, получим

$$\frac{d\sigma}{dc} = - \frac{ab}{1 + bc}. \quad (\text{IV}, 12)$$

Подстановка (IV, 12) в уравнение Гиббса (IV, 8) дает

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \frac{bc}{1 + bc} \quad (\text{IV}, 13)$$

И. Ленгмюр предложил теоретический вывод уравнения (IV, 13), который будет разобран далее (стр. 78).

Уравнение Шишковского выполняется и при адсорбции поверхностно-активных веществ на границе вода—жидкие углеводороды. Оно было экспериментально подтверждено при адсорбции стероидов на границе вода — вазелиновое масло (Р. Ру и Ж. Баре).

Связь между константами, входящими в уравнение Шишковского, и строением молекул поверхностно-активных веществ можно установить, если обратиться к закономерности, установленной Дюкло и Траубе. Дюкло обнаружил, что способность поверхностно-активных веществ снижать поверхностное натяжение воды в гомологическом ряду усиливается с ростом числа углеродных атомов. Траубе дополнил наблюдения Дюкло. Найденная этими исследователями зависимость между поверхностной активностью и числом углеродных атомов получила название правила Дюкло — Траубе, которое формулируется следующим образом:

при увеличении числа углеродных атомов в гомологическом ряду в арифметической прогрессии поверхностная активность возрастает в геометрической прогрессии, причем увеличению углеводородной части молекулы на одну группу  $\text{CH}_2$  соответствует возрастание поверхностной

активности примерно в 3—3,5 раза (в среднем в 3,2 раза).

Правило Дюкло — Траубе наиболее точно выполняется при низких концентрациях растворенных веществ. Поэтому

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = \left( \frac{\Delta\sigma_{n+1}}{\Delta\sigma_n} \right)_{c \rightarrow 0} = b \approx 3,0 - 3,5, \quad (IV, 14)$$

где  $n$  и  $n+1$  — число углеродных атомов.

Учитывая, что при  $c \rightarrow 0$   $\ln(1+bc) \approx bc$ , получим из уравнения Шишковского

$$\Delta\sigma \approx abc. \quad (IV, 15)$$

Экспериментально установлено, что в пределах одного гомологического ряда  $a \approx \text{const}$ . Следовательно,

$$\frac{b_{n+1}}{b_n} = 3 \div 3,5. \quad (IV, 16)$$

Из правила Дюкло — Траубе следует важный вывод: площадь, приходящаяся на одну молекулу при максимальном насыщении адсорбционного слоя, остается постоянной в пределах одного гомологического ряда.

Зависимость между адсорбцией и состоянием мономолекулярного слоя. Образование нерастворимых мономолекулярных слоев можно рассматривать как предельный случай адсорбции, при котором практически все количество вводимого поверхностно-активного вещества располагается в поверхностном слое.

Обозначим  $\Gamma_\infty = a/RT$ ; из уравнений Шишковского и Гиббса получим

$$bc = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma}, \quad 1 + bc = \frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma},$$

где  $\Gamma$  — адсорбция, выражаемая числом молей на единицу площади поверхностного слоя;  $\Gamma_\infty$  — максимально возможное количество вещества, адсорбируемое на единице площади раздела фаз.

С использованием приведенных соотношений перепишем уравнение Шишковского

$$\Delta\sigma = -\Gamma_\infty RT \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right). \quad (IV, 17)$$

Разность коэффициентов поверхностного натяжения чистой воды и воды, покрытой монослоем, равна поверхностному давлению  $\Pi$  (стр. 61). Между адсорбцией и площадью, занимаемой одним молекул в монослое, существует простая зависимость

$$O = \frac{1}{\Gamma}, \quad O_\infty = \frac{1}{\Gamma_\infty}.$$

С учетом изложенного получим

$$\Pi = - \frac{RT}{O_{\infty}} \ln \left( 1 - \frac{O_{\infty}}{O} \right).$$

Разлагая  $\ln(1 - O_{\infty}/O)$  в ряд и ограничиваясь первым членом, получим

$$\ln \left( 1 - \frac{O_{\infty}}{O} \right) = - \frac{O_{\infty}}{O},$$

из чего следует, (для одного моля вещества в монослое)

$$\Pi O = RT.$$

Это уже известное нам уравнение состояния мономолекулярного слоя (стр. 62).

Иногда экспериментально устанавливаемое уравнение состояния монослоя используется для решения обратной задачи: нахождение конкретной формы изотермы адсорбции. Используя то, что  $d\Pi = d(\sigma_0 - \sigma) = -d\sigma$ , получим

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{d\Pi}{dc}. \quad (\text{IV}, 18)$$

**Адсорбция на твердой поверхности.** Мономолекулярная адсорбция на твердой поверхности. Уравнение изотермы Ленгмюра. Адсорбция на твердой поверхности была известна уже в конце XVIII в. Одни из наиболее ранних работ по применению углей для очистки веществ методом адсорбции и разработке теории открытого им явления выполнены петербургским академиком Т. Е. Ловицем в 1789 г. Для объяснения адсорбции Ловиц использовал бытовавшую тогда теорию флогистона.

Первое уравнение, использующее молекулярно-кинетическую теорию и связывающее количество адсорбированного вещества с равновесным давлением его в газовой фазе, дал американский ученый И. Ленгмюр в 1919 г. При выводе уравнения Ленгмюр предполагал, что на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой. Адсорбция такого рода называется мономолекулярной.

Адсорбционное равновесие, по теории Ленгмюра, рассматривается как состояние, при котором скорость адсорбции равна скорости противоположного процесса — десорбции. Скорость адсорбции пропорциональна числу ударов молекул о часть поверхности, не занятой адсорбированными молекулами. Это положение выполнимо, если адсорбционные силы действуют на короткие расстояния и полностью

экранируются адсорбированными молекулами. Скорость адсорбции молекул в расчете на единицу поверхности равна

$$W_a = k_a (1 - \theta) P, \quad (\text{IV}, 19)$$

где  $k_a$  — коэффициент пропорциональности;  $\theta$  — доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами ( $1 - \theta$  — доля свободной для адсорбции поверхности);  $P$  — давление газа (между числом ударов о поверхность молекул и давлением, как следует из молекулярно-кинетической теории, существует прямая пропорциональность).

Скорость десорбции зависит от числа молекул, находящихся на поверхности. Можно предположить, что число молекул, покидающих поверхность за единицу времени, прямо пропорционально числу молекул, находящихся в адсорбированном состоянии. В расчете на единицу поверхности получим

$$\omega_d = k_d \nu \theta, \quad (\text{IV}, 20)$$

где  $k_d$  — коэффициент пропорциональности;  $\nu$  — число молекул на  $1 \text{ см}^2$  адсорбционного слоя при максимальной упаковке.

Из равенства скоростей адсорбции и десорбции при равновесии следует

$$k_a (1 - \theta) P = k_d \nu \theta.$$

Решая относительно  $\theta$ , получим

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}, \quad (\text{IV}, 21)$$

где  $K = k_a / (k_d \nu)$ .

Если учесть, что число адсорбированных молекул на единице поверхности равно  $\theta \nu$ , то число молей  $\Gamma$ , находящихся на единицу поверхности, должно быть  $\Gamma = \theta \nu / N$ . Следовательно,

$$\Gamma = \frac{\nu}{N} \frac{KP}{1 + KP}. \quad (\text{IV}, 22)$$

Максимальная адсорбция равна числу молей адсорбированного вещества, отнесенных к единице площади, при максимальной упаковке монослоя, т. е.  $\Gamma_\infty = \nu / N$ .

Окончательная форма уравнения, называемого уравнением изотермы Ленгмюра,

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{KP}{1 + KP}. \quad (\text{IV}, 23)$$



Применительно к мономолекулярной адсорбции из жидких растворов уравнение изотермы можно записать, заменив давление концентрацией

$$\Gamma^{(1)} = \Gamma_{\infty}^{(1)} \frac{bc}{1 + bc} \quad (\text{IV, 24})$$

Константы  $\Gamma_{\infty}$  и  $b$ , входящие в уравнение (IV, 24), можно найти графически. Преобразовав это уравнение следующим образом:

$$\frac{1}{\Gamma^{(1)}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}^{(1)}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}^{(1)}} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{c} \quad (\text{IV, 25})$$

и построив график в координатах  $(1/\Gamma^{(1)}; 1/c)$ , найдем отрезок на оси ординат, соответствующий  $1/\Gamma_{\infty}^{(1)}$ .

В случае мономолекулярной адсорбции, не осложненной капиллярной конденсацией, по предельной адсорбции можно найти удельную поверхность адсорбента. Обозначим предельную адсорбцию, отнесенную к 1 г адсорбента, через  $A_{\infty}$  (ее находят графически по способу, приведенному выше), а площадь, занимаемую одной молекулой адсорбированного вещества, — через  $s_0$  (ее значение приводится в справочниках). Их с удельной поверхностью  $S_{уд}$  связывает соотношение

$$A_{\infty} = s_0 N S_{уд} \quad (\text{IV, 26})$$

**Полимолекулярная адсорбция.** Большинство изотерм адсорбции имеет форму, отличную от изотерм, подчиняющихся уравнению Ленгмюра. Одна из реальных изотерм показана на рис. 36. Для объяснения таких изотерм С. Брунауэр, П. Эммет и Дж. Теллер предложили теорию, согласно которой принимается, что молекулы из газовой фазы могут адсорбироваться поверх уже адсорбированных молекул. В этой теории было сохранено предположение Ленгмюра о динамическом характере адсорбционного равновесия и принято, что уравнение Ленгмюра выполняется для каждого адсорбционного слоя. Полученное в соответствии с теорией БЭТ (такое название теории по первым буквам фамилий авторов предложил Гаркинс) уравнение изотермы адсорбции широко используется для вычисления удельной поверхности различных твердых материалов. Чаще всего на этих материалах адсорбируют азот при  $-196^{\circ}\text{C}$  и аргон при  $-183^{\circ}\text{C}$ .

Если созданная в 1938 г. теория БЭТ является разви-

тием метода Ленгмюра на случай полимолекулярной адсорбции, то теория полимолекулярной адсорбции, предложенная А. Эйкенем и М. Поляни в 1914—1916 гг., исходит из других концепций. Одно из положений теории Поляни формулирует так: адсорбция газов на поверхности твердых тел является результатом притяжения, которое обусловлено потенциалом, зависящим только от занимаемого молекулами положения в пространстве, и поэтому от присутствия в потенциальном поле других молекул этот потенциал не зависит. Предполагается, что и температура практически не влияет на адсорбционный потенциал.

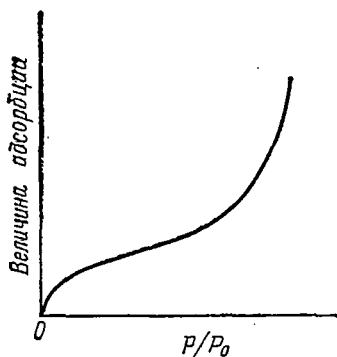


Рис. 36. Изотерма адсорбции газа, получаемая при температуре ниже критической на непористом адсорбенте (по оси абсцисс откладывается отношение равновесного давления газа к давлению насыщенного пара адсорбата)



Рис. 37. Характеристическая кривая

Чтобы найти потенциал в различных точках адсорбционного объема, можно вообразить существование функции  $\epsilon = \epsilon(x)$  (здесь  $\epsilon$  — потенциал,  $x$  — расстояние от поверхности). Практически такую функцию установить невозможно вследствие того, что поверхность адсорбента неровная. Поэтому лучше выражать потенциал как функцию объема  $\varphi$ , заключенного между поверхностью, соответствующей данному потенциалу, и поверхностью адсорбента. Обычно эта зависимость приводится в виде графика, получившего название характеристической кривой (рис. 37).

Для каждой пары адсорбент — адсорбтив характеристическая кривая устанавливается по определяемой экспериментально изотерме адсорбции. Адсорбционный потенциал вычисляется как работа, совершаемая адсорбцион-

ными силами при перемещении моля газа из пространства вне адсорбционного объема в данную точку адсорбционного объема. Как известно из курса термодинамики, при условии изотермичности процесса такая работа равна

$$\epsilon_i = \int_{P_\infty}^{P_i} V dP, \quad (IV, 27)$$

где  $\epsilon_i$  — адсорбционный потенциал в той точке адсорбционного объема, где давление газа равно  $P_i$ ;  $P_\infty$  — давление в газовой фазе вне адсорбционного слоя;  $V$  — мольный объем газа.

Вводя вместо давлений плотности  $\delta_i$  и  $\delta_\infty$ , уравнению (IV, 27) придают другой вид

$$\epsilon_i = \int_{\delta_\infty}^{\delta_i} \frac{M}{\delta} dP, \quad (IV, 28)$$

где  $M$  — молекулярный вес адсорбируемого вещества.

Объем между эквипотенциальной поверхностью и поверхностью адсорбента определяют, проводя адсорбцию при температуре ниже критической для выбранного адсорбтива. В этом случае адсорбтив находится в жидком состоянии. Его масса может быть определена взвешиванием адсорбента до и после адсорбции.

Потенциальная теория Поляни не приводит к выводу какой-либо конкретной изотермы адсорбции. Она позволяет лишь представить изотерму адсорбции для заданной температуры на основе характеристической кривой, полученной для той же пары адсорбент — адсорбтив. В этом заключается ее практическая полезность.

М. М. Дубинин, развивая методы потенциальной теории для адсорбции парообразных веществ на активных углях, предложил уравнение изотермы адсорбции следующего типа:

$$A = \frac{\omega_0}{V} e^{-k \frac{T^2}{V^2} \left( \lg \frac{P_0}{P} \right)^2}, \quad (IV, 29)$$

где  $\omega_0$  и  $k$  — константы, зависящие только от свойств адсорбента;  $V$  — мольный объем парообразного вещества;  $P$  и  $P_0$  — соответственно давление пара над адсорбентом и давление насыщенного пара при данной температуре  $T$ .

**Кинетика адсорбции.** Адсорбционное равновесие в сис-

теме устанавливается в течение определенного времени, колеблющегося от долей секунды при адсорбции газов до нескольких часов при адсорбции из растворов.

Для описания кинетики адсорбционных процессов (равно как и для описания других процессов сорбции) предложено следующее уравнение:

$$i = k (c_{\text{равн}} - c). \quad (IV, 30)$$

где  $i$  — поток вещества из объема фазы к поверхности, отнесенный к единице поверхности;  $c_{\text{равн}}$  — равновесная концентрация в поверхностном слое;  $c$  — концентрация в поверхностном слое в данный момент времени;  $k$  — коэффициент пропорциональности.

Изучение кинетики адсорбции в чистом виде — задача крайне сложная, так как наблюдаемое поглощение вещества на межфазной границе протекает в два этапа: 1) диффузия вещества к поверхности и 2) собственно адсорбция. Очень часто кинетику наблюдаемого процесса определяют преимущественно диффузионные явления.

**Динамическая и статическая адсорбция.** Адсорбция, проводимая при относительном покое или беспорядочном механическом перемешивании фаз, называется статической. Если адсорбцию осуществляют в условиях направленного относительного перемещения фаз, то ее называют динамической. Основы теории динамической адсорбции, имеющей большое практическое значение, были заложены Н. А. Шиловым и его школой (Л. К. Лепинь, М. М. Дубинин, К. В. Чмутов). Пример такой адсорбции — поглощение токсических веществ из воздушного потока слоем активного угля в противогазе.

Максимальное количество вещества, поглощаемого единицей массы адсорбента, называют его активностью. В зависимости от условий проведения адсорбции различают статическую и динамическую активность. Статическая активность равна числу молей или граммов поглощаемого одним граммом или  $1 \text{ см}^3$  адсорбента к моменту достижения равновесия. Количественная оценка динамической адсорбции предполагает указание режима ее проведения, поскольку она зависит от скорости относительного перемещения фаз, толщины слоя адсорбента, размеров частиц адсорбента и др. Во многих случаях при сравнении адсорбентов эти условия невозможно выбрать постоянными, и различие между ними устанавливают по времени от момента начала адсорбции до момента проскока (проскоком называют появление

поглощаемого вещества за слоем адсорбента). Это время может служить одной из характеристик динамической активности наряду с указанием количества вещества, поглощенного единицей массы или объема адсорбента до момента проскока.

Направленное движение фаз, характерное для динамической адсорбции, осуществляется в различных методах хроматографии.

**Хроматография.** Хроматографией называется разделение веществ в результате сорбционных процессов при направленном движении одной из фаз. Впервые этот метод был использован русским ботаником М. С. Цветом (1904 г.) для разделения хлорофиллов. В дальнейшем с помощью хроматографии были разделены каротины (Р. Кун), а в сороковых годах были разработаны методы хроматографического разделения веществ, находящихся в газовой фазе.

В настоящее время хроматография — один из наиболее распространенных методов анализа и выделения витаминов, антибиотиков, белков, гормонов, аминокислот и других природных соединений.

Существует несколько разновидностей хроматографического метода, различающихся между собой агрегатным состоянием фаз, из которых осуществляется поглощение веществ, аппаратным оформлением процесса, типами поглотителей и др.

Хроматографическое разделение можно проводить в стеклянных или пластмассовых колонках (этот способ называется колоночной хроматографией). Колонки заполняют поглотителем и пропускают через нее смесь исследуемых веществ. Эта смесь может находиться в газовой фазе (газовая хроматография) или в жидкости (жидкостная хроматография). В качестве поглотителей используют адсорбенты обычного типа и твердые материалы, на поверхность которых специальными методами наносят тонкую пленку жидкости. Иногда поглотителями служат такие материалы, с которыми разделяемые соединения способны образовывать нестойкие химические соединения. Следовательно, хроматографическое разделение веществ может сопровождаться всеми типами сорбционных процессов: адсорбцией, хемосорбцией и абсорбцией.

В дальнейшем мы не будем выделять специально какой-либо из этих процессов и воспользуемся более общими терминами: сорбция, сорбент.

Динамическую сорбцию в хроматографических методах

осуществляют двумя способами: непрерывно пропускают через слой сорбента раствор разделяемых веществ или вводят в начальную часть слоя разделяемую смесь, а затем пропускают через него растворитель или инертный газ для того, чтобы «протащить» разделяемые вещества. Первый

способ называется фронтальной хроматографией, второй — элютивной.

Фронтальная хроматография как динамическая сорбция реализуется следующим образом. Появление разделяемых веществ за слоем сорбента наступает, как указывалось на стр. 82, через некоторое время, называемое временем защитного действия. В дальнейшем их концентрация за слоем адсорбента возрастает и достигает исходной концентрации пропускаемого через сорбент раствора. На рис. 38 показано изменение концентрации во времени при

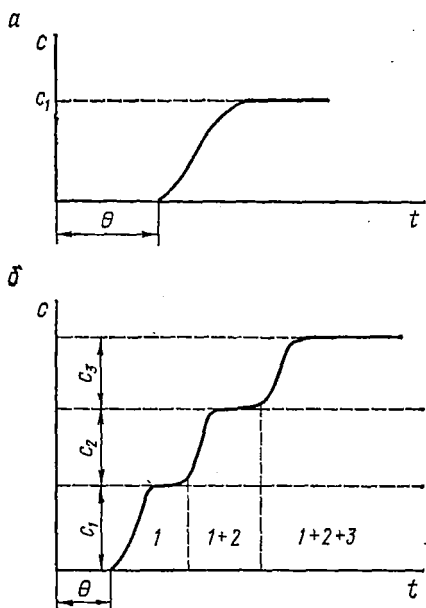


Рис. 38. Выходные кривые фронтальной хроматографии:

а — выходная кривая одного компонента;  
 б — выходная кривая многокомпонентной смеси;  $\theta$  — время защитного действия

выходе веществ из слоя адсорбента (выходная кривая). Если имеется смесь веществ, то в слое сорбента дольше удерживаются те из них, которые лучше сорбируются. В порядке возрастания способности сорбироваться компоненты, представленные на рис. 38, б, можно расположить в такой последовательности: 1—2—3.

Фронтальная хроматография не дает возможности разделять полностью вещества, входящие в состав исследуемой смеси. Это может быть достигнуто элютивной хроматографией.

В курсе коллоидной химии не излагается экспериментальная техника проведения элютивной хроматографии.

В его задачу входит рассмотреть общие закономерности, присущие этому способу.

Теория равновесной хроматографии. Количественные соотношения, рассматриваемые этой теорией, применимы как для жидкостной, так и газовой хроматографии. Они могут использоваться, если происходит адсорбция на твердом адсорбенте или в очень тонком слое жидкости, нанесенном на поверхность твердого тела (эта разновидность хроматографического метода называется распределительной хроматографией), и в других случаях. Основное условие, при котором выполняется эта теория, — высокая скорость достижения равновесного отношения концентраций в фазах. Это условие выполняется, если сорбция протекает очень быстро или растворитель (инертный газ в случае газовой хроматографии) пропускается через слой сорбента медленно.

Для простоты вывода количественных соотношений примем, что хроматография проводится в колонке, площадь сечения которой равна единице (рис. 39). Движущуюся фазу, в которой распределена разделяемая смесь, назовем носителем. Выберем произвольно сечение колонки на расстоянии  $x$

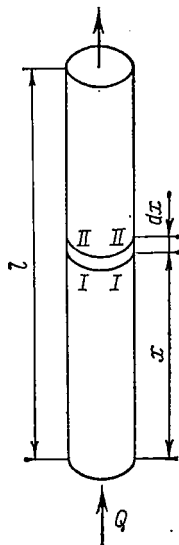


Рис. 39. К выводу уравнения равновесной хроматографии

от ее начала, т. е. от места подачи носителя в колонку. Пусть в этом сечении концентрация вещества в носителе равна  $c'$ . Пропустим через колонку объем носителя, равный  $dV$ . Концентрация  $c'$  сместится в сечение II—II, отстоящее от исходного сечения I—I на  $dx$ . В сечении I—I установится концентрация  $c''$ . Количество вещества, поглощенного в этой части колонки, равно  $(c'' - c')dV$ . Для очень малых расстояний между сечениями можно принять

$$c'' - c' \approx \frac{\partial c}{\partial x} dx \text{ или } (c'' - c') dV = - \frac{\partial c}{\partial x} dx dV.$$

Пусть отношение пустот между зёрнами и порами погло-

тителя и полным объемом колонки равно  $\alpha$ . Тогда в выбранном объеме  $dx$  объем пор и пустот составит  $\alpha dx$ . В пустотах и порах задержится количество вещества, равное

$$(c'' - c') \alpha dx.$$

Воспользуемся приближенным равенством

$$c'' - c' = \frac{\partial c}{\partial V} dV.$$

Отсюда количество вещества, накопившееся в порах и пустотах, составит

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial V} dx dV.$$

Количество вещества в поверхностном слое выделенного объема  $dx$

$$dm = \frac{\partial m}{\partial V} dx dV.$$

Из условия материального баланса следует

$$-\frac{\partial c}{\partial x} dx dV = \alpha \frac{\partial c}{\partial V} dV dx + \frac{\partial m}{\partial V} dV dx,$$

$$\text{или} \quad -\frac{\partial c}{\partial x} = \alpha \frac{\partial c}{\partial V} + \frac{\partial m}{\partial V}. \quad (\text{IV}, 31)$$

Производная  $\partial m / \partial V$  может быть представлена как производная сложной функции

$$\frac{\partial m}{\partial V} = \frac{\partial m}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial V}. \quad (\text{IV}, 32)$$

Подставляя (IV, 32) в (IV, 31), находим

$$-\frac{\partial c}{\partial x} = \alpha \frac{\partial c}{\partial V} + \frac{\partial m}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial V}, \text{ или } -\frac{\partial c}{\partial x} = \left( \alpha + \frac{\partial m}{\partial c} \right) \frac{\partial c}{\partial V}. \quad (\text{IV}, 33)$$

Изменение концентрации в сечении можно рассматривать как полный дифференциал от двух независимых переменных  $x$  и  $V$ . Поэтому

$$dc = \frac{\partial c}{\partial x} dx + \frac{\partial c}{\partial V} dV. \quad (\text{IV}, 34)$$

Для сечения с постоянной концентрацией ( $c = \text{const}$ ,  $dc = 0$ ) получим



$$\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (\text{IV}, 35)$$

Учитывая (IV, 35), приведем окончательные уравнения

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \alpha + \frac{\partial m}{\partial c}, \text{ или } \left( \frac{\partial x}{\partial V} \right)_c = \frac{1}{\alpha + \frac{\partial m}{\partial c}}. \quad (\text{IV}, 36)$$

При постоянной скорости движения носителя  $Q = \frac{dV}{dt} = \text{const}$  получим

$$\left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_c = \frac{Q}{\alpha + \frac{\partial m}{\partial c}}.$$

Если длина колонки равна  $l$ , то время, за которое сечение с концентрацией  $c$  пройдет через колонку, равно

$$t = \frac{l}{\left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_c}.$$

Выходная кривая элютивной хроматографии одного компонента показана на рис. 40.

Очень важна производная  $\partial m / \partial c$  (производная изотермы сорбции). Если изотерма сорбции — прямая типа  $m = kc$  (рис. 41, а), то выходная кривая имеет симметричную форму, так как скорость движения сечения с любой концентрацией одинакова. Нетрудно показать, что в случае изотермы сорбции, выпуклой к оси концентраций, сечения с низкими концентрациями движутся быстрее, и выходная кривая получается с размытым фронтом (рис. 41, в), а в случае изотермы, вогнутой к оси концентраций, размывается «хвост» выходной кривой (рис. 41, б).

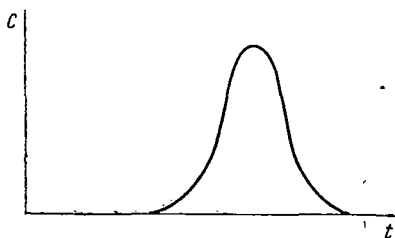


Рис. 40. Выходная кривая элютивной хроматографии

Хроматографические методы, применяемые в биологических исследованиях. Кроме колоночной хроматографии, в биологических исследованиях широко используются следующие типы хроматографических методов.

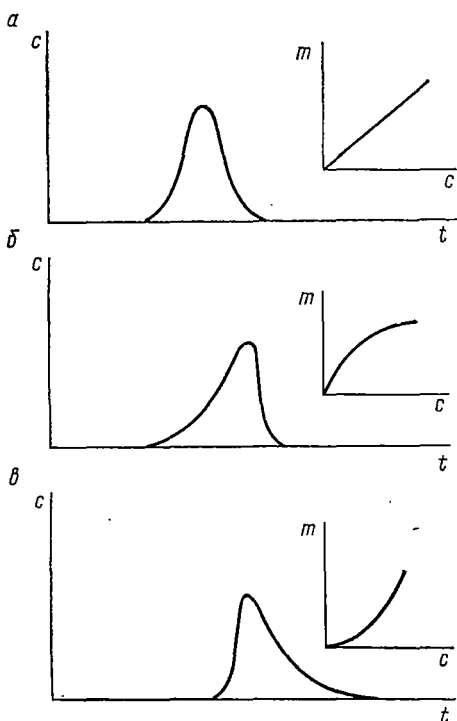


Рис. 41. Деформация выходных кривых в зависимости от типа изотермы:

а — симметричная деформация; б — размывание «хвоста»; в — размывание фронта

*Хроматография на бумаге.* По этому методу раствор разделяемой смеси наносят на бумажный лист. Когда растворитель улетучится, один край листа помещают в кювету с жидкостью. Под действием капиллярных сил жидкость продвигается между волокнами бумаги и «протаскивает» за собой разделяемую смесь. Вещества разделяются вследствие их различной способности адсорбироваться на целлюлозных волокнах. Обработывая бумагу различными реактивами, можно добиться изменения сорбционной активности волокон к тем или иным соединениям.

На качество разделения в хроматографии на бумаге большое влияние оказывает неоднородность расположения волокон.

*Хроматография в тонких слоях.* Благодаря выбору более эффективных сорбентов и однородности слоя разделение по этому методу осуществляется значительно быстрее, чем в случае хроматографии на бумаге. При хроматографии в тонких слоях движение носителя также осуществляется под действием капиллярных сил. От хроматографии на бумаге оно отличается тем, что в качестве сорбента исполь-

зуется тонкий слой окислов некоторых металлов, ионообменных смол, целлюлозы, силикагеля и др., наносимый на стеклянную пластинку. Хроматографию в тонких слоях предложили советские ученые Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер.

Из методов хроматографии в колонках отметим следующие.

*Ионообменная хроматография.* В основе метода лежит взаимодействие разделяемых веществ с ионитами, которыми заполняется колонка. Эта разновидность хроматографического метода успешно используется для разделения многих природных соединений.

*Фильтрация через гели.* Разделение веществ по молекулярному весу было впервые обнаружено при фильтровании через слои набухших зерен крахмала и агар-агара белков. Оказалось, что низкомолекулярные соединения достаточно глубоко диффундируют в объем зерен геля и по этой причине труднее вымываются носителем. Высокомолекулярные соединения, чья диффундирующая способность ниже, остаются в токе носителя и быстрее выходят из колонки. В настоящее время в качестве гелеобразующих веществ широко применяют декстраны с поперечными связями, известные под фирменным названием «сефадексы».

В конце пятидесятых годов Дж. Порат и Р. Флодин показали, что фильтрование через гели можно с успехом использовать для удаления солей из водных растворов белков и для концентрирования этих растворов.

## Глава V

### ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В коллоидных системах, особенно с водной дисперсионной средой, исключительно велика роль электрического заряда на поверхности частиц. Здесь будут рассмотрены причины возникновения зарядов на поверхности, строение слоев электрических зарядов и явления, связанные с действием электрического поля на частицы.

*Двойной электрический слой.* В курсе физической химии устанавливается, что критерием равновесного сосу-

существования двух фаз 1 и 2, обменивающихся незаряженными частицами, является равенство химических потенциалов:  $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$ . Обратимся теперь к системам, в которых устанавливается равновесие между фазами, содержащими заряженные частицы. Равновесный обмен заряженными частицами не должен вызывать энергетических изменений в системе в целом. В этом случае необходимо учитывать электростатические эффекты.

Энергетической характеристикой электростатического взаимодействия иона с другими зарядами фазы служит внутренний потенциал фазы. По определению внутренний потенциал принимается равным работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме в глубь данной фазы. Обозначим внутренние потенциалы фаз 1 и 2 соответственно  $g^{(1)}$  и  $g^{(2)}$ . Условие равновесия при обмене заряженными частицами записывается в форме следующего равенства:

$$\mu_i^{(1)} - zFg^{(1)} = \mu_i^{(2)} - zFg^{(2)},$$

где  $z$  — заряд иона, переходящего из одной фазы в другую;  $F$  — число Фарадея.

Сумма  $\mu \pm zFg = \mu_{э.х}$  называется электрохимическим потенциалом. Внутренний потенциал, равно как электрохимический и химический потенциалы, устанавливается с точностью до постоянной, так как все измерения позволяют определять только разность потенциалов.

С достижением равновесия при обмене ионами появляются разные заряды фаз. Существенно то, что распределение заряда по объему каждой фазы неравномерно. Под действием электростатического притяжения разноименные ионы стремятся концентрироваться у межфазовой поверхности. Поэтому у границы раздела фаз плотность зарядов максимальна. Возникшая таким путем система пространственно разделенных зарядов на границе раздела фаз называется двойным электрическим слоем. Двойной электрический слой образуется в результате обмена ионами при погружении металлов, ионитов и других материалов в воду или водные растворы.

Обмен ионами между фазами — не единственная причина возникновения двойного электрического слоя и скачка потенциалов на границе раздела фаз. Двойной электрический слой может образоваться в результате преимущественной адсорбции ионов одного знака. Ионы противоположно-

го знака притягиваются к поверхности электростатическими силами. Интересно, что двойной электрический слой адсорбционного происхождения может возникать на границе жидкость — воздух. обстоятельное изучение этого явления провел А. Н. Фрумкин. Он установил: анионы чаще адсорбируются на границе вода — воздух, чем катионы; повышение гидратации ионов снижает их адсорб-

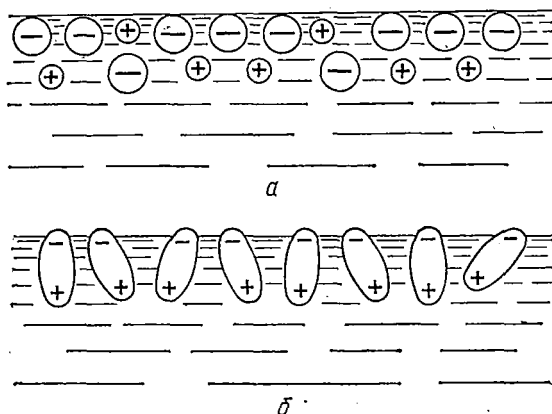


Рис. 42. Схема возникновения скачка потенциалов на границе раздела фаз:

*a* — избирательная адсорбция; *b* — ориентированная адсорбция полярных молекул

ционную способность; при адсорбции органических ионов выполняется правило Дюкло — Траубе.

Третья причина возникновения двойного электрического слоя и скачка потенциала — адсорбционная ориентация полярных молекул. Нейтральные в целом полярные молекулы могут располагаться определенным образом на поверхности, образуя слой ориентированных диполей. На рис. 42 схематически показана такая ориентация. Учитывая, что свою роль в образовании двойного электрического слоя может сыграть каждый из приведенных факторов, разность внутренних потенциалов фаз 1 и 2 представляют обычно как сумму трех составляющих:

$$g^{(1,2)} = g_e + g_s + g_d,$$

где  $g_e$ ,  $g_s$  и  $g_d$  — составляющие, обусловленные соответственно обменом ионов, избирательной адсорбцией и адсорбционной ориентацией полярных молекул.

**Электрокапиллярные явления.** Весьма удобный объект для изучения свойств и строения двойного электрического слоя — поверхность раздела ртуть — водный раствор. Еще в начале прошлого века было замечено, что наложение разности потенциалов влияет на форму ртутной капли в воде.

Количественные исследования зависимости между наложенным потенциалом и межфазным натяжением ртути на границе с водными растворами провел М. Липпман

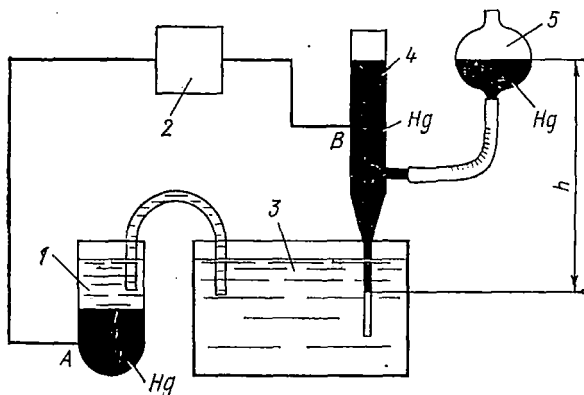


Рис. 43. Электрометр Липпмана:

1 — электрод сравнения; 2 — источник напряжения; 3 — исследуемый раствор; 4 — трубка с капилляром; 5 — чашечка для регулирования уровня ртути

в 1873—1875 гг. Сконструированный им для этой цели прибор, впоследствии усовершенствованный Л. Гуи, назван капиллярным электрометром. Его схема изображена на рис. 43. В капиллярном электрометре межфазное натяжение измеряется капиллярным методом. Ртуть на границе с водой образует выпуклый мениск. С помощью чашечки *Б* уровень ртути в трубке *4* регулируется так, чтобы мениск ее в капилляре находился у одной и той же отметки. Высота столба ртути в трубке прямо пропорциональна межфазному натяжению.

По данным, полученным с помощью капиллярного электрометра, строят так называемую электрокапиллярную кривую — график в координатах: межфазное натяжение — разность потенциалов в точках *А* и *В*. Типичная форма электрокапиллярной кривой — парабола, обращенная вершиной от оси разности потенциалов между точками *А* и *В*.

Электрокапиллярные кривые, снятые в растворах различных веществ, показаны на рис. 44.

В точке максимума электрокапиллярной кривой заряд поверхности ртути равен нулю, вследствие чего полностью проявляется межфазное натяжение. В левой части, называемой восходящей ветвью, поверхность приобретает положительный заряд (на графике обычно откладывается значение разности потенциалов, умноженное на  $-1$ ). Силы электростатического отталкивания между положительными зарядами поверхности снижают поверхностное натяжение тем значительнее, чем выше плотность зарядов. Изложенное относится и к нисходящей (правой) ветви, которой соответствует отрицательный заряд поверхности. Уравнение, устанавливающее зависимость между плотностью заряда, межфазным натяжением и потенциалом ртути, вывел Липпман.

Для вывода этого уравнения воспользуемся уравнением адсорбции Гиббса (IV, 6) (стр. 72). Можно предположить, что заряд поверхности ртути определяется избытком на ней ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$  или электронов при недостатке ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Поэтому из суммы произведений выделим тот член, который относится именно к этому сорту частиц. В таком случае уравнение Гиббса можно записать так:

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot d\mu_{\text{Hg}_2^{2+}} - \sum_{j=2}^{n-1} \Gamma_j d\mu_j. \quad (\text{V}, 1)$$

Плотность заряда определяется равенством

$$q = \Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot 2F, \quad (\text{V}, 2)$$

где  $F$  — число Фарадея.

Химический потенциал ионов ртути, как известно из курса физической химии, зависит от их активности  $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$  следующим образом:

$$\mu_{\text{Hg}_2^{2+}} = \mu_{\text{Hg}_2^{2+}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}. \quad (\text{V}, 3)$$

Зависимость между электродным потенциалом ртути и активностью ионов устанавливается уравнением Нернста

$$\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}. \quad (\text{V}, 4)$$

Из уравнений (V, 3) и (V, 4) следует

$$d\mu_{\text{Hg}_2^{2+}} = 2RT d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} = 2F d\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}. \quad (\text{V}, 5)$$

Подставив (V, 2) в (V, 5), получим

$$d\sigma = -q d\varphi - \sum \Gamma_j d\mu_j, \quad (V, 6)$$

или, проведя плоскость раздела фаз так, чтобы она совпала с поверхностью ртути ( $\sum \Gamma_j' d\mu_j = 0$ ),

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -q. \quad (V, 7)$$

Уравнение (V, 7), выражающее зависимость между межфазным натяжением  $\sigma$ , потенциалом  $\varphi$  и плотностью  $q$  заря-

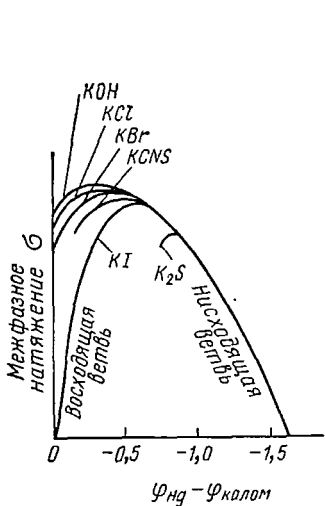


Рис. 44. Электрокапиллярные кривые для растворов, содержащих различные анионы (по данным А. Н. Фрумкина)

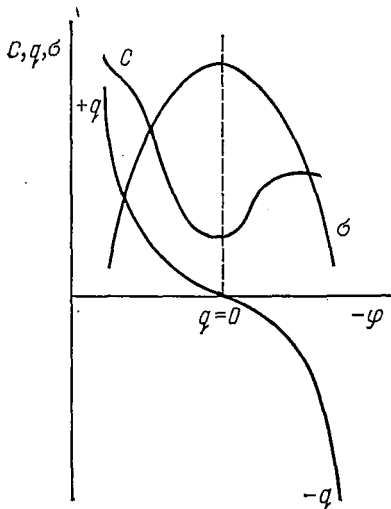


Рис. 45. Электрокапиллярная кривая, зависимость плотности заряда ( $q$ ) и дифференциальной емкости двойного электрического слоя ( $C$ ) от потенциала  $\varphi$

да ртутной поверхности, называется первым уравнением Липпмана. Дифференцируя левую и правую части уравнения (V, 7) по  $\varphi$ , получим

$$\frac{\partial q}{\partial \varphi} = - \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varphi^2} = C_d. \quad (V, 8)$$

Производная  $\partial q / \partial \varphi$  есть дифференциальная емкость двойного электрического слоя  $C_d$ . Уравнение (V, 8) называется вторым уравнением Липпмана. Его экспериментальную про-



верку провели в 1935 г. А. Н. Фрумкин и М. А. Проскурин.

На рис. 45 показана электрокапиллярная кривая и соответствующие ей плотность заряда и дифференциальная емкость двойного электрического слоя.

Электрокапиллярные кривые можно получать не только методом электрокапиллярного электрометра, но и методами висящей и лежащей капель, максимального давления и другими способами измерения межфазного натяжения.

Можно определять точки нулевого заряда твердых проводников. Для этого наблюдают за изменением краевого угла на границе трех фаз: твердая поверхность—водный раствор—пузырек газа. Зависимость краевого угла от наложенной разности потенциалов по внешнему виду напоминает электрокапиллярную кривую. Еще один метод основан на изучении предпочтительной адсорбции поверхностно-активных ионов в зависимости от заряда поверхности. Если поверхность заряжена положительно, то на ней адсорбируются преимущественно анионы, и наоборот, на отрицательно заряженной поверхности — катионы.

Точки нулевого заряда по сравнению со стандартным водородным электродом у ртути, активированного угля и платины составляют соответственно  $(-0,19)$ ,  $(-0,03)$ ,  $(+0,2)$  в.

**Строение двойного электрического слоя по Квинке—Гельмгольцу.** Основываясь на полученных Квинке при изучении электрокинетических явлений экспериментальных данных, Г. Гельмгольц предложил первую теорию строения двойного электрического слоя. По этой теории двойной электрический слой можно представить следующим образом (рис. 46). Пространственное разделение зарядов вызывает возникновение слоя заряженных ча-

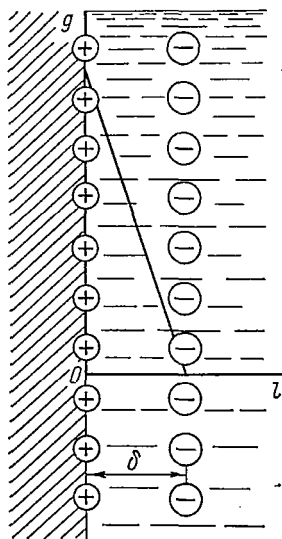


Рис. 46. Строение двойного электрического слоя по Квинке—Гельмгольцу

стиц на поверхности. На некотором расстоянии от поверхности находится слой зарядов противоположного знака. Предполагается, что повсюду расстояние между слоями положительно и отрицательно заряженных частиц постоянное. Система с таким распределением зарядов подобна плоскому конденсатору. На основании данных, полученных при изучении электрокапиллярных явлений и другими методами, толщина двойного электрического слоя оценивается порядка  $10^{-8}$  см, т. е. имеет молекулярные размеры.

По условию электронейтральности удельные поверхностные заряды (или поверхностные плотности зарядов) обеих составляющих частей двойного электрического слоя должны быть равны по абсолютной величине. Условие электронейтральности запишем так:  $q_+ = -q_-$ , где  $q_+$  и  $q_-$  — плотности зарядов на обеих обкладках плоского конденсатора, каким по теории Квинке — Гельмгольца представляется двойной электрический слой. Скачок потенциала  $g$  в двойном электрическом слое можно рассчитать по известной формуле для плоского конденсатора:  $q = Cg$ , где  $C$  — емкость, соответствующая единице площади конденсатора и определяемая по формуле,  $C = \epsilon_a \frac{1}{\delta}$ , где  $\epsilon_a$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость,  $\delta$  — расстояние между обкладками конденсатора (в данном случае оно принимается равным толщине двойного электрического слоя).

Таким образом, в соответствии с теорией Квинке — Гельмгольца скачок потенциала в двойном электрическом слое определяется по формуле

$$g = \frac{q\delta}{\epsilon_a}. \quad (V, 9)$$

Теорию Квинке — Гельмгольца развили М. Смолуховский и Ж. Перрен, использовавшие ее для описания электрокинетических явлений.

**Электрокинетические явления.** В 1809 г. профессор Московского университета Ф. Ф. Рейсс описал два неизвестных ранее явления: движение жидкости через пористую мембрану и движение частичек в воде под действием приложенной разности потенциалов. В опытах Рейсса роль мембраны играл слой песка, а дисперсной фазой, перемещающейся в электрическом поле, служила глинистая суспензия. Первое явление названо электроосмосом, второе — электрофорезом. В 1852 г. Г. Видеман провел количест-

венное изучение электроосмоса. Г. Квинке в 1859 г. открыл эффект, обратный электроосмосу, а Дорн в 1880 г. обнаружил явление, обратное электрофорезу.

Электрокинетические явления классифицируют следующим образом:

1) электрокинетические явления первого рода — относительное перемещение фаз под действием приложенного напряжения; к ним относятся: а) электрофорез — движение частиц дисперсной фазы в неподвижной дисперсионной среде; б) электроосмос — движение жидкости относительно неподвижной твердой поверхности пористых мембран;

2) электрокинетические явления второго рода — возникновение разности потенциалов вследствие вынужденного относительного движения фаз; различают: а) потенциал оседания (эффект Дорна) — возникновение разности потенциалов при движении частиц в неподвижной жидкости; б) потенциал протекания (эффект Квинке) — возникновение разности потенциалов при движении жидкости относительно неподвижной твердой поверхности.

Схемы приборов для изучения электрокинетических явлений показаны на рис. 47. Установка для изучения электрофореза (рис. 47, а) имеет вид U-образной трубки, залитой золем. На золь наслаивают боковую (контактную) жидкость, представляющую собой дисперсионную среду данного золя. В боковую жидкость погружают солевые мостики, создающие электрический контакт золя с неполяризующимися электродами, состоящими из металла, погружаемого в раствор собственной соли. Широко применяют следующие электроды: медь в растворе  $\text{CuSO}_4$ , цинк в растворе  $\text{ZnSO}_4$ , хлоросеребряный электрод. Прилагаемое извне напряжение постоянного тока измеряют вольтметром. Скорость движения частиц при электрофорезе оценивают по перемещению границы между боковой жидкостью и золем за определенное время. При этом полагают, что все частицы движутся с одинаковой скоростью.

Схема прибора для изучения электроосмоса показана на рис. 47, б. Постоянный ток от источника через неполяризующиеся электроды и солевые мостики подводится к жидкости по обе стороны пористой мембраны. Объем жидкости, прошедшей через мембрану за определенное время, измеряется с помощью градуированной капиллярной трубки. При изучении потенциала протекания (рис. 47, в) жидкость продавливают через мембрану под давлением  $\Delta P$ . Давление создается баллоном сжатого воздуха, как показано на

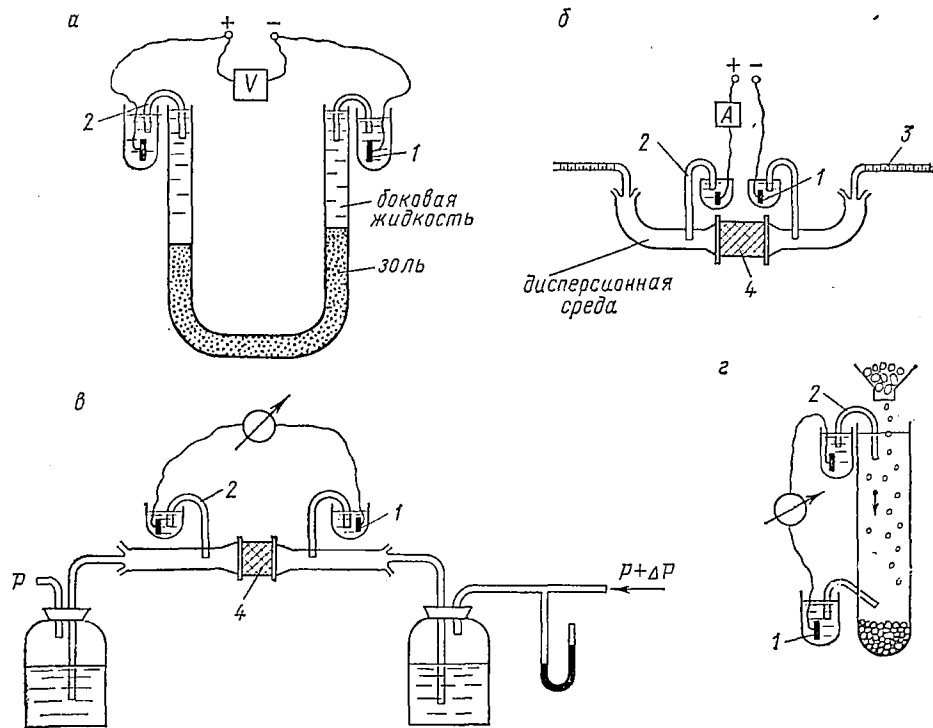


Рис. 47. Схемы устройств для изучения электрокинетических явлений:  
 а — электрофореза; б — электроосмоса; в — потенциала протекания; г — потенциала оседания;  
 1 — электрод; 2 — солевой мостик; 3 — капиллярная трубка; 4 — пористая диафрагма

рис. 47, в, или насосом. Возникающая разность потенциалов измеряется потенциометром.

Эффект Дорна (потенциал оседания) труднее других электрокинетических явлений поддается количественному изучению, так как возникающая разность потенциалов обычно очень мала. На рис. 47, г показана схема установки, в которой частицы, высыпаемые в дисперсионную среду из воронки, оседают под действием силы тяжести. Электри-

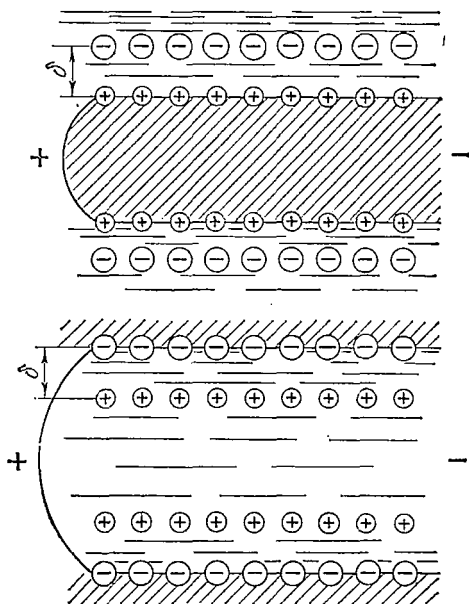


Рис. 48. К выводу уравнений для электрофореза и электроосмоса

ческие схемы измерений потенциала протекания и потенциала оседания одинаковы.

**Элементарная теория электрокинетических явлений.** Первую теорию электрокинетических явлений разработал Гельмгольц, использовавший представления о двойном электрическом слое как о плоском конденсаторе. Экспериментальные основания теории получили при изучении электроосмоса Г. Видеман и Г. Квинке. Они установили следующие закономерности:

объем жидкости, прошедшей через мембрану за единицу времени и отнесенной к единице силы тока, при прочих

равных условиях не зависит от площади и толщины мембраны;

количество жидкости, прошедшей за единицу времени, прямо пропорционально силе тока;

количество жидкости, протекающей за единицу времени, снижается по мере увеличения электропроводности раствора.

Приступая к выводу основных уравнений электрофореза и электроосмоса, рассмотрим две модели. Одна из них — пористая мембрана, насквозь пронизанная цилиндрическими капиллярными порами, другая — дисперсная система, содержащая длинные цилиндрические частицы, оси которых совпадают с направлением силовых линий электрического поля (рис. 48). Двойной электрический слой будем рассматривать как плоский конденсатор. Другие условия, которые должны выполняться в случае применения получаемых количественных соотношений: а) размеры капилляров или частиц дисперсной фазы значительно превышают толщину двойного электрического слоя; б) молекулы жидкости настолько прочно прилипают к поверхности, что их скольжение исключено; в) заряды в системе переносятся жидкостью, содержащей ионы.

Рассчитаем силу электростатического взаимодействия  $F_{эл}$ , заставляющую перемещаться частицу дисперсной фазы в жидкой среде или, наоборот, жидкость в капилляре мембраны. Для этого воспользуемся уравнением

$$F_{эл} = qEO, \quad (V, 10)$$

где  $E$  — напряженность электрического поля;  $q$  — поверхностная плотность заряда;  $O$  — площадь поверхности.

Уравнение (V, 10) в равной мере применимо для описания электрофоретического движения частиц и электроосмотического движения жидкости. Если скорость движения установилась постоянной, то сила электростатического взаимодействия окажется равной силе сопротивления среды  $F_{сопр}$ . Последняя может быть найдена по закону Ньютона, который для данного случая запишем в виде

$$F_{сопр} = \eta \frac{\omega}{\delta} O, \quad (V, 11)$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости;  $\omega$  — относительная скорость перемещения фаз;  $\delta$  — толщина двойного электрического слоя;  $O$  — площадь двойного электрического слоя.

Применяя уравнение (V, 11), относительное перемеще-

ние фаз можно образно представить так. Жидкая среда, находящаяся внутри двойного электрического слоя, представляет собой как бы «смазку» между двумя поверхностями — положительной и отрицательной частями двойного электрического слоя, так как вне слоя скорости движения фаз постоянны (равны  $\omega$  или нулю). Вязкость «смазки» и определяет силу сопротивления, которую необходимо преодолевать, перемещая один слой относительно другого. Уравнение (V, 11), как и уравнение (V, 10), применимо и для электрофоретического движения частиц и для электроосмотического течения жидкости.

Потенциал, определяемый по электрофоретической скорости частиц и электроосмотическому течению жидкости или измеряемый в эффектах Квинке и Дорна, получил название электрокинетического потенциала. Его обозначают греческой буквой  $\zeta$  (дзета) и часто называют просто  $\zeta$ -потенциалом.

В соответствии с (V, 9), (V, 10) и (V, 11) получим

$$\epsilon_a \frac{\zeta}{\delta} EO = \eta \frac{\omega}{\delta} O,$$

и

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon_a E} \omega, \quad (V, 12)$$

$$\omega = \frac{\epsilon_a E}{\eta} \zeta. \quad (V, 13)$$

Уравнение (V, 13) используется для определения  $\zeta$ -потенциала, если дисперсная фаза состоит из цилиндрических частиц, ориентированных по силовым линиям электрического поля. В других случаях необходимо вводить поправку. В общем случае уравнение, описывающее электрофоретическое движение частиц, следует записывать так:

$$\zeta = f \frac{\eta}{\epsilon_a E} \omega, \quad (V, 14)$$

где  $f$  — численный множитель, учитывающий форму частиц; его значения:  $2/3$  — для сферических частиц,  $1/2$  — для цилиндрических частиц ( $1/2$  — для частиц, ориентированных перпендикулярно направлению силовых линий электрического поля).

Обстоятельный анализ уравнения (V, 14) провели Э. Хюккель и Д. Генри. Они показали необходимость учета так называемого электрофоретического торможения.

Это явление вызывается движением ионов под действием электрического поля. Увлекая за собой дисперсионную среду в направлении, противоположном движению частицы, ионы создают добавочное сопротивление перемещению частиц.

Переходя к выводу основного уравнения электроосмоса, отметим, что (V, 13) справедливо только для описания скорости течения жидкости в одном капилляре. Объем жидкости, протекающей за единицу времени через капилляр с радиусом  $r_i$ , можно определить по формуле

$$V_i = \pi r_i^2 w = \frac{\varepsilon_a E}{\eta} \zeta \pi r_i^2. \quad (\text{V}, 15)$$

Количество жидкости, протекающей за единицу времени через мембрану в целом, определим как сумму по всем капиллярам

$$V = \Sigma V_i = \frac{\varepsilon_a E}{\eta} \zeta \Sigma \pi r_i^2. \quad (\text{V}, 16)$$

Недостаток формулы (V, 16) проявляется в том, что в нее входит практически неопределяемая сумма площадей сечения всех капилляров. Чтобы устранить сумму  $\Sigma \pi r_i^2$ , воспользуемся следующим приемом. Представим мембрану как параллельно соединенные проводники — капилляры. Электрическое сопротивление мембраны  $R$  найдем по формуле

$$\frac{1}{R} = \Sigma \frac{1}{R_i} = \Sigma \frac{1}{\chi \frac{\pi r_i^2}{l}} = \frac{U}{i} = \frac{El}{i},$$

где  $R_i$  — сопротивление одного капилляра;  $\chi$  — электропроводность жидкости;  $l$  — длина капилляра;  $U$  — напряжение тока;  $i$  — сила тока.

Следовательно,

$$\Sigma \pi r_i^2 = \frac{l}{E\chi}.$$

Окончательно получим

$$V = \frac{\varepsilon_a l}{\chi \eta} \zeta, \quad (\text{V}, 17)$$

$$\zeta = \frac{\chi \eta}{\varepsilon_a l} V. \quad (\text{V}, 18)$$



Уравнения (V, 17) и (V, 18) выполняются при соблюдении следующих условий: а) толщина двойного электрического слоя намного меньше радиуса капилляров; б) электропроводность стенок капилляров ничтожно мала по сравнению с электропроводностью раствора. Нарушение первого условия имеет место при использовании мембран с очень узкими порами (капиллярами). На рис. 49 схематически показано, как изменяется доля площади, занимаемая двойным электрическим слоем (она заштрихована), в сечении капилляра. С ее ростом уменьшается расход жидкости, протекающей через цилиндр.

Вследствие того, что в двойном электрическом слое концентрация ионов выше, чем в растворе, в узких капиллярах концентрация заряженных частиц выше средней концентрации по всему объему жидкости. Поэтому электропроводность растворов в капиллярах превышает среднюю электропроводность жидкости. Это явление называется поверхностной электропроводностью и учитывается при более точном описании электроосмотического эффекта.

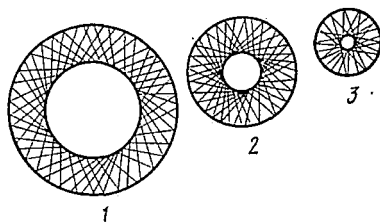


Рис. 49. Изменение доли площади, занимаемой двойным электрическим слоем с уменьшением радиуса капилляра

Если мембрану расположить горизонтально, то можно наблюдать возникновение гидростатического давления, вызванное электроосмосом. Зависимость между электроосмотическим давлением и  $\zeta$ -потенциалом найдем, приравняв потоки, вызванные электроосмотическим движением и действием гидростатического давления. Первая величина, как было установлено ранее, для одного капилляра может быть найдена по уравнению (V, 15)

$$V_i = \frac{\epsilon_a E}{\eta} \zeta \pi r^2.$$

Обратный по направлению поток можно найти, используя уравнение Гагена — Пуазейля (стр. 130)

$$V_{i\Gamma} = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \Delta P,$$

где  $l$  — длина капилляра.

Из равенства потоков следует

$$\Delta P = \frac{8\varepsilon_a El}{r^2} \zeta = \frac{8\varepsilon_a U}{r^2} \zeta. \quad (V, 19)$$

Электроосмотическое давление  $\Delta P$  определяется не силой тока, а напряжением  $U$ .

Возникновение электроосмотического давления внешне напоминает обычный осмос. Однако следует иметь в виду, что между этими явлениями существует принципиальное различие: осмотическое давление не исчезает при изоляции системы, а электроосмотическое давление связано не с равновесными, а со стационарными процессами и исчезает при отключении источника тока.

**Потенциал протекания.** Изучение потенциала протекания представляет большой интерес для понимания некоторых процессов в биологических системах. Известно, что перемещение ионов с жидкостью в организме может служить причиной возникновения биопотенциалов.

При выводе основного уравнения потенциала протекания исходят из равенства «поверхностного» и «объемного» токов. Предполагается, что протекающая через мембрану жидкость увлекает с собой ионы двойного электрического слоя, находящиеся в жидкой фазе. Ионы на твердой поверхности неподвижны. Следовательно, возникает поток заряженных частиц одного знака. Это и есть «поверхностный» ток.

Из-за неравномерного распределения ионов по обе стороны мембраны, вызванного их направленным движением с жидкостью, возникает разность потенциалов. В свою очередь разность потенциалов вызывает движение ионов в объеме капилляра, т. е. вне пределов двойного электрического слоя. Таким путем вызывается «объемный» ток.

Поверхностный ток равен

$$I_n = 2\pi r w q,$$

где  $r$  — радиус капилляра;  $w$  — скорость движения ионов двойного электрического слоя;  $q$  — поверхностная плотность зарядов.

Скорость движения ионов равна скорости течения жидкости на расстоянии  $\delta$  (толщина двойного электрического слоя) от поверхности. Ее можно найти по уравнению (VII, 5) (стр. 130)

$$w = \frac{[r^2 - (r - \delta)^2]}{4\eta l} \Delta P.$$

С учетом того, что  $r \gg \delta$ , получим

$$w = \frac{\delta r}{2\eta l} \Delta P, \quad (V, 20)$$

$$I_{\Pi} = \frac{\pi r^2 \delta q}{\eta l} \Delta P. \quad (V, 21)$$

Объемный ток  $i$  равен (в соответствии с законом Ома)

$$i = \frac{U}{R} = \frac{\pi r^2 \kappa U}{l}. \quad (V, 22)$$

Отсюда разность потенциалов  $U$  равна (при равенстве токов  $I_{\Pi} = i$ )

$$U = \frac{\delta q}{\kappa \eta} \Delta P.$$

Рассматривая двойной электрический слой как плоский конденсатор, окончательно получим

$$U = \frac{\epsilon_a \zeta}{\kappa \eta} \Delta P, \quad (V, 23)$$

где  $U$  — потенциал протекания;  $\Delta P$  — разность давлений жидкости по обе стороны мембраны.

Сравнивая (V, 23) с уравнением электроосмотического давления, получим

$$\frac{V \Delta P}{iU} = 1. \quad (V, 24)$$

Соотношение (V, 24) неоднократно проверялось экспериментально. В частности, Булл, работая с частицами стекла, покрытыми белком, получил мембраны, для которых отношение оказалось 0,99.

Теория строения двойного электрического слоя Гуи—Чапмена. Теория строения двойного электрического слоя,

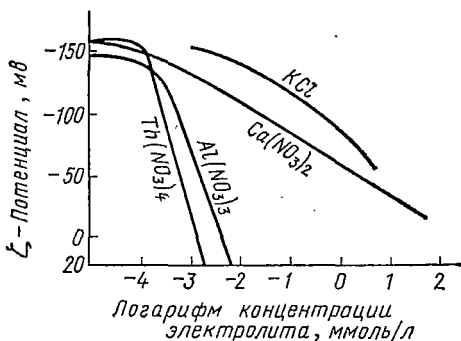


Рис. 50. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

предложенная Квинке, Гельмгольцем и развитая Перреном, Смолуховским, дала возможность вычислить  $\zeta$ -потенциал на основе изучения электрокинетических явлений и смогла объяснить некоторые результаты экспериментов, например соотношение (V, 24). Однако некоторые экспериментальные факты не нашли отражения в теории Квинке — Гельмгольца. Из них в первую очередь следует отметить влияние концентрации электролитов на величину  $\zeta$ -потенциала. В этом отношении активны не только ионы, входящие в состав двойного электрического слоя, но и другие ионы, присутствующие в жидкости (индифферентные ионы).

Типичные случаи влияния концентрации электролитов на электрокинетический потенциал (на примере стекла) показаны на рис: 50. Как видно на рисунке, действие ионов крайне разнообразно. Некоторые из них не только снижают абсолютную величину  $\zeta$ -потенциала, но и меняют знак (например,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Изменение знака  $\zeta$ -потенциала с введением в среду электролита в соответствующей концентрации называется перезарядкой. Это явление показывает, что между электрокинетическим потенциалом и гальвани-потенциалом нет однозначной зависимости.

Теория, учитывающая влияние ионной силы растворов, была создана Л. Гуи и независимо от него Д. Чапменом. При создании ее авторы использовали представления статистической термодинамики. По их теории, двойной электрический слой устроен следующим образом. Часть ионов находится на поверхности в виде плоского слоя. Эти ионы называются потенциалопределяющими. Вторая часть слоя состоит из ионов противоположного знака, находящихся в жидкости. Они называются противоионами.

Особенность теории Гуи — Чапмена по сравнению с теорией Гельмгольца заключается в том, что слой противоионов предполагается не плоским, а размытым, причем концентрация зарядов в нем плавно падает с увеличением расстояния от поверхности. Слой противоионов в теории Гуи — Чапмена называется диффузным слоем. Его формирование определяется двумя противоположными процессами: притяжением ионов к поверхности за счет электростатического взаимодействия, в связи с чем концентрация их у поверхности должна возрастать, и оттоком ионов из области высоких концентраций, т. е. вблизи поверхности, в объеме в результате диффузии. На рис. 51 показано, как изменяется с расстоянием концентрация противоионов и потенциал при таком строении двойного электрического слоя.

Если воспользоваться распределением Больцмана, то концентрацию анионов в любой точке диффузного слоя можно определить по уравнению

$$c_- = c_{-, \infty} e^{+\frac{z_- F \varphi}{RT}},$$

где  $c_{-, \infty}$  — концентрация ионов в объеме (на «бесконечном» удалении от заряженной поверхности);  $F$  — число Фарадея;  $\varphi$  — разность потенциалов в данной точке и в объеме жид-

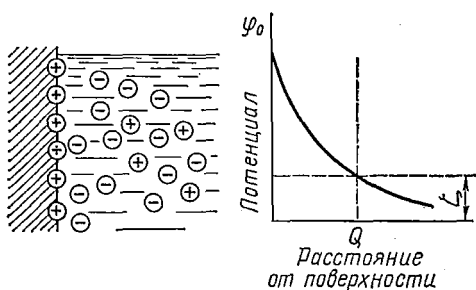


Рис. 51. Схема строения двойного электрического слоя по Гуи и Чапмену

кости (на «бесконечном» удалении от поверхности);  $z_-$  — валентность анионов.

Концентрация катионов в этой же точке равна

$$c_+ = c_{+, \infty} e^{-\frac{z_+ F \varphi}{RT}},$$

где  $c_{+, \infty}$  — концентрация катионов в объеме раствора.

Для простоты положим, что в растворе находится одновалентный электролит, диссоциирующий с образованием единично заряженных катиона и аниона. В этом случае  $c_{+, \infty} = c_{-, \infty} = c_{\infty}$ ,  $z = 1$ . Объемная плотность заряда в точке диффузного слоя равна

$$\rho = F(c_+ - c_-) = Fc_{\infty} \left( e^{-\frac{F\varphi}{RT}} - e^{+\frac{F\varphi}{RT}} \right) \quad (V, 25)$$

Зависимость плотности заряда от потенциала устанавливается также уравнением Пуассона

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_a}, \quad (V, 26)$$

где  $x$ ,  $y$  и  $z$  — декартовы координаты.

Если принять диффузный слой очень малым по сравнению с радиусом кривизны поверхности, можно воспользоваться одной координатой — расстоянием  $x$  от поверхности. При таком допущении

$$\frac{\partial^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_a}. \quad (\text{V}, 26a)$$

Учитывая (V, 25), получим

$$\frac{\partial^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{Fc_\infty}{\varepsilon_a} \left( e^{-\frac{F\varphi}{RT}} - e^{+\frac{F\varphi}{RT}} \right). \quad (\text{V}, 27)$$

Граничными условиями для решения уравнения (V, 27) являются:

$$\text{при } x \rightarrow \infty \quad \varphi \rightarrow 0 \quad \frac{d\varphi}{dx} \rightarrow 0.$$

Решение уравнения (V, 27) при этих условиях таково:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{2RT}{\varepsilon_a}} c_\infty \left( e^{+\frac{F\varphi}{2RT}} - e^{-\frac{F\varphi}{2RT}} \right). \quad (\text{V}, 28)$$

Для бинарных электролитов, образующих ионы валентности  $z$ , получается

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{2RT}{\varepsilon_a}} c_\infty \left( e^{+\frac{zF\varphi}{2RT}} - e^{-\frac{zF\varphi}{2RT}} \right). \quad (\text{V}, 29)$$

Анализ уравнений, полученных в соответствии с теорией Гуи — Чапмена, позволяет сделать следующие выводы: а) концентрация противоионов падает с увеличением расстояния от поверхности, причем толщина диффузного слоя убывает обратно пропорционально  $\sqrt{c_\infty}$ ;

б) при равной концентрации большее воздействие на толщину диффузного слоя оказывают ионы, валентность которых выше.

«Толщина» диффузного слоя — понятие условное, так как диффузный слой предполагается непрерывным. Тем не менее существует количественная оценка. Ее мы введем следующим путем. Поверхностная плотность потенциалопределяющих ионов

$$q = -\int_0^\infty \rho dx. \quad (\text{V}, 30)$$

Знак минус показывает, что диффузный слой и слой потенциалопределяющих ионов состоят преимущественно из частиц, заряженных разноименно. В соответствии с уравнением Пуассона и уравнением (V 29)

$$q = - \int_0^{\infty} \varepsilon_a \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx = - \varepsilon_a \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}, \quad (V, 31)$$

$$q = \sqrt{2RT \varepsilon_a c_{\infty}} \left( e^{\frac{zF\varphi_0}{2RT}} - e^{-\frac{zF\varphi_0}{2RT}} \right). \quad (V, 32)$$

Разлагая степенные функции в ряд и ограничиваясь первыми членами ряда, так как поверхностный потенциал  $\varphi_0$  достаточно мал, получим

$$q = \sqrt{2RT \varepsilon_a c_{\infty}} \frac{zF\varphi_0}{RT} = \sqrt{\frac{2z^2 \varepsilon_a F^2}{RT}} c_{\infty} \varphi_0.$$

Обозначим

$$\sqrt{\frac{2z^2 F^2}{\varepsilon_a RT}} c_{\infty} = \frac{1}{\delta^*}. \quad (V, 33)$$

Тогда плотность заряда определится по формуле

$$q = \frac{\varepsilon_a}{\delta^*} \varphi_0. \quad (V, 34)$$

Сравнивая с (V, 9), можно видеть, что  $\delta^*$  играет в (V, 34) ту же роль, что и толщина двойного электрического слоя в теории Квинке—Гельмгольца. Поэтому  $\delta^*$  называют «толщиной» диффузного слоя.

Емкость диффузного слоя можно определить по формуле

$$C = \frac{\varepsilon_a}{\delta^*}. \quad (V, 35)$$

Сравнение результатов расчета по (V, 35) с экспериментальными данными показало расхождение в 10 раз. Кроме того, теория Гуи — Чапмена не объясняет явления перезарядки и не дает четкого ответа на вопрос: что представляет собой  $\zeta$ -потенциал? По теории Гуи — Чапмена, возникновение электрокинетического потенциала объясняется тем, что при относительном перемещении фаз слой жидкости определенной толщины прочно удерживается на твердой поверхности. Потенциал в плоскости разрыва такого пограничного слоя соответствует  $\zeta$ -потенциалу. Плоскость разрыва, разделяющая слои покоящейся и движущейся жидкости, иногда называют плоскостью скольжения.

**Строение двойного электрического слоя по теории Штерна.** В теории двойного электрического слоя, предложенной О. Штерном, используются следующие предпосылки. Формирование слоя противоионов определяется не только элек-

тростатическим взаимодействием их с заряженной поверхностью, но и адсорбцией. Предполагается, что адсорбционные силы действуют на очень коротких расстояниях, поэтому за первым слоем противоионов их влиянием можно пренебречь. Теория также учитывает, что как бы ни были малы противоионы, они всё же имеют конечные размеры. Следовательно, первый слой противоионов начинается не

у самой поверхности, а на некотором отдалении (упрощенно можно считать это расстояние равным радиусу противоиона).

Соотношение между электростатическими и адсорбционными силами определяет концентрацию и даже заряд ионов у поверхности. Если адсорбционная способность противоионов велика, то под совместным действием адсорбционных и электростати-

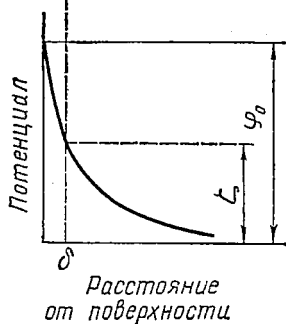
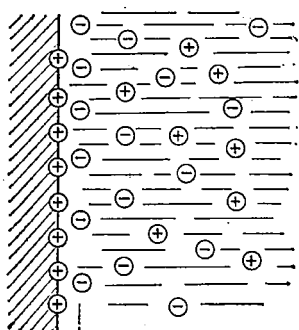


Рис. 52. Схема строения двойного электрического слоя по Штерну

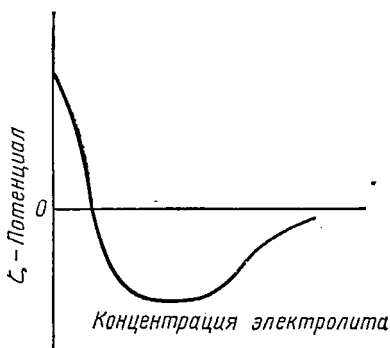


Рис. 53. Явление перезарядки поверхности

ческих сил возрастает концентрация в первом слое. В тех случаях, когда адсорбционные силы превышают силы электростатического притяжения, первый слой может состоять из ионов, одноименных с потенциалопределяющими.

Особенности образования первого слоя ионов в жидкости отражены в его названии — адсорбционный слой. За пределами адсорбционного слоя начинается диффузный слой. Диффузный слой, по теории Штерна, обладает теми



же свойствами, что и диффузный слой по теории Гуи — Чапмена: повышение концентрации электролитов приводит к его сжатию, причем способность ионов сжимать диффузный слой возрастает с увеличением их валентности. Строение двойного электрического слоя в соответствии с теорией Штерна показано на рис. 52.

Теория Штерна дала объяснение явлению перезарядки поверхности. Этот эффект вызывается адсорбцией на поверхности ионов, одноименных с потенциалопределяющими (рис. 53).

Значительным достижением теории Штерна является четкое определение  $\zeta$ -потенциала. Электрокинетический потенциал равен скачку потенциала на границе адсорбционного и диффузного слоев по сравнению с объемом раствора. Это определение означает, что под действием внешнего электрического поля перемещаются ионы диффузного слоя, а ионы адсорбционного слоя удерживаются на поверхности. Важнейшее следствие теории Штерна: зависимость  $\zeta$ -потенциала от адсорбционной способности ионов было подтверждено многочисленными экспериментами. В заключение отметим, что теория Штерна разрешила проблему соотношения между гальвани- и  $\zeta$ -потенциалом, чего нельзя было сделать в рамках предшествующих теорий.

**Строение коллоидной мицеллы.** Теория двойного электрического слоя Штерна дала возможность объяснить строе-

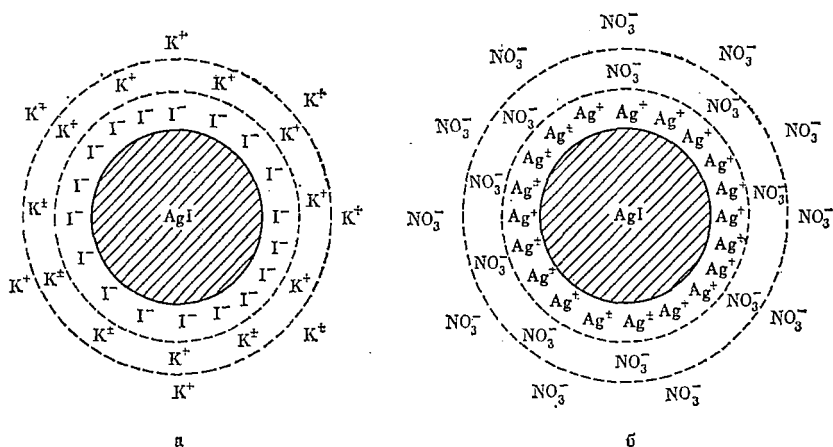


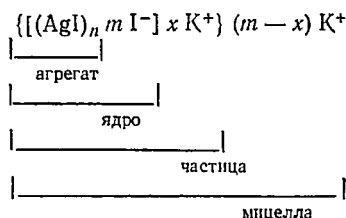
Рис. 54. Схема строения коллоидной мицеллы золя иодистого серебра:

а — получаемого при избытке KI; б — получаемого при избытке  $AgNO_3$

ние частиц дисперсной фазы. Используемые при описании способов получения коллоидных систем сведения о коллоидных частицах требуют уточнения. Указывая, например, что при взаимодействии иодистого калия с азотнокислым серебром можно получить золь иодистого серебра, мы упрощенно характеризуем состав дисперсной фазы. Кроме иодистого серебра, составляющего основную массу дисперсной фазы, в нее включаются и другие вещества, которые могут существенным образом влиять на свойства золя.

В полярных жидкостях твердая фаза всегда окружена двойным электрическим слоем. Комплекс — кристаллик дисперсной фазы с окружающим его двойным электрическим слоем — называется мицеллой. Твердая фаза, находящаяся внутри мицеллы, называется (по предложению Н. П. Пескова) агрегатом, а комбинация агрегата с потенциалопределяющими ионами — ядром мицеллы. Ядро с адсорбционным слоем образуют частицу, которая окружена диффузным слоем. На рис. 54 показана схема строения мицеллы золя иодистого серебра, получаемого при некотором избытке KI.

Разумеется, мицелла не имеет строго определенного состава. Тем не менее ее состав можно представить в виде следующей формулы:

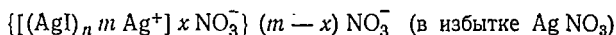
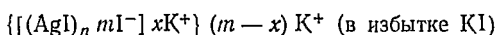


где  $n$  — число молекул иодистого серебра;  $m$  — число потенциалопределяющих ионов иода;  $x$  — число ионов калия в адсорбционном слое.

Число ионов, входящих в диффузный слой, определяется из условия электронейтральности мицеллы в целом.

На основании обширного экспериментального материала Ф. Панет и К. Фаянс сформулировали правило: на поверхности твердого вещества предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку или образующие с ионами, входящими в состав кристаллической решетки, наиболее трудно растворимые соединения.

Поясним правило Панета — Фаянса следующими примерами. Заряд ядра мицеллы золя иодистого серебра, получаемого по реакции  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{KI}$  при избытке последнего, отрицательный, так как кристаллическую решетку достраивать могут ионы  $\text{I}^-$ . При избытке  $\text{AgNO}_3$  ядро приобретает положительный заряд, поскольку из всех ионов, остающихся в растворе, кристаллическую решетку могут достраивать только ионы  $\text{Ag}^+$ . Приведем схематические формулы мицелл этих зольей



В приведенных примерах кристаллическую решетку могут достраивать ионы, входящие в ее состав. Кроме них способностью достраивать кристаллическую решетку обладают ионы, изоморфные с ионами, входящими в состав кристалла.

Экспериментально подтверждены изложенные предположения о строении мицелл. Действительно, при электрофорезе частицы золя иодистого калия, полученного при избытке  $\text{KI}$ , перемещаются к аноду, частицы, полученные при избытке  $\text{AgNO}_3$  — к катоду.

## Глава VI

### УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Коллоидные системы, характеризующиеся слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды (лиофобные коллоиды), отличаются принципиальной неустойчивостью и склонностью к уменьшению дисперсности со временем. Скорость процесса укрупнения частиц колеблется в очень широких пределах. Известны, например, золи золота, сохраняющиеся без видимых изменений десятки лет, и такие же золи, разрушающиеся в течение нескольких секунд при введении определенных веществ. Между термодинамической неравновесностью зольей и скоростью их разрушения нет определенной зависимости. Характер временных изменений в системах можно установить только, изучая механизм укрупнения частиц в золях.

Существуют два пути уменьшения дисперсности. Один из них — «поглощение» крупными частицами мелких в результате перекристаллизации (мелкие частицы лучше растворимы, чем крупные). Другой путь — слипание частиц дисперсной фазы друг с другом. Последнее явление встречается чаще и называется коагуляцией. Изменение дисперсности в процессе коагуляции можно обнаружить по увеличению мутности систем. Коагуляция высокодисперсных золей металлов сопровождается изменением окраски, например, от красной до синей в случае золя золота.

Изучение коагуляции представляет исключительный интерес, так как предотвращение ее в одних условиях и, наоборот, ускорение в других имеет практическое значение. Наибольшее число исследований посвящено коагуляции гидрозолей под действием электролитов.

**Основные закономерности коагуляции под действием электролитов.** Изменение устойчивости золей при изменении содержания в них электролитов было известно уже первым исследователям коллоидных систем (Ф. Сельми, Т. Грэм, М. Фарадей, Г. И. Борщов). В дальнейшем благодаря работам Г. Шульца, У. Гарди, Г. Пиктона, О. Линдера, Г. Фрейндлиха, В. Паули, Г. Кройта, Н. П. Пескова, А. В. Думанского и др. был накоплен обширный экспериментальный материал и сделаны основные теоретические обобщения. Огромный вклад в развитие теории электролитной коагуляции внесли советские ученые Б. В. Дерягин с сотрудниками, Г. А. Ребиндер и его школа, Ю. М. Глазман и др. Экспериментально установленные закономерности при коагуляции электролитами, известные под названием правил коагуляции:

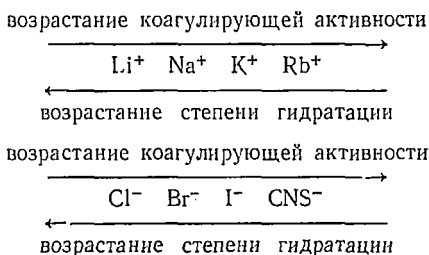
1) коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь при достижении определенной концентрации; минимальная концентрация электролита, при превышении которой наблюдается коагуляция, называется «порогом коагуляции»;

2) коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше валентность; эта закономерность называется правилом Шульца — Гарди, так как она впервые была установлена Шульце в 1882 г. и дополнена Гарди в 1900 г. при изучении коагуляции гидрозолей сернистого мышьяка;

3) в ряду органических ионов коагулирующее действие

возрастает с повышением адсорбционной способности;

4) в ряду неорганических ионов одинаковой валентности их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации; например, в ряду одновалентных катионов и анионов коагулирующая активность и гидратация изменяются следующим образом —



подобные ряды, в которых располагаются ионы одинаковой валентности по уменьшению степени гидратации, называются лиотропными рядами, или рядами Гофмейстера;

5) очень часто началу коагуляции соответствует снижение  $\zeta$ -потенциала до критической величины (около 0,03 в);

6) в осадках, получаемых при электролитной коагуляции, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее; например, при коагуляции золя сернистого мышьяка, частицы которого имеют отрицательный заряд, хлоридом бария в осадке содержится некоторое количество  $\text{Ba}^{2+}$ .

Теоретическое изучение коагуляции преследует цель решить две задачи: 1) выяснить условия, обеспечивающие агрегативную устойчивость зольей; 2) исследовать скорость коагуляции в системах, полностью или частично потерявших устойчивость. Решение последней задачи оказалось легче. Уже в начале XX в. Смолуховский разработал теорию кинетики коагуляции, вполне удовлетворительно согласующуюся с экспериментом. Проблема агрегативной устойчивости коллоидных систем еще не решена окончательно.

**Кинетика коагуляции.** Скорость коагуляции подобно химической реакции характеризуется изменением числа частиц за единицу времени. Так же, как и в химической кинетике, она равна производной частичной концентрации по времени, взятой со знаком минус.

На рис. 55 показана зависимость скорости коагуляции от концентрации коагулирующего электролита. Условно график на рисунке можно разделить на три области. Область 1 характеризуется ничтожно малой скоростью коагуляции, и золь можно считать практически устойчивым. В области 2 скорость коагуляции возрастает с повышением концентрации электролита. В области 3 скорость коагуляции практически не зависит от концентрации электролита. Область 2 называется областью медленной коагуляции, область 3 — областью быстрой коагуляции.

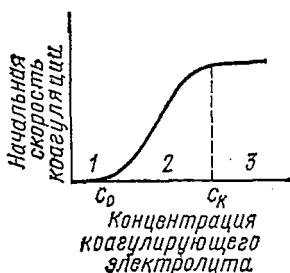


Рис. 55. Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции

Теория быстрой коагуляции была разработана Смолуховским. Предполагается, что в области быстрой коагуляции любое столкновение частиц приводит к их слипанию. Число столкновений в единицу времени определяется интенсивностью броуновского (теплого) движения частиц.

Смолуховский исходил из представлений о существовании вокруг частиц силового поля.

Если шарообразная частица имеет радиус  $R$ , а расстояние, на котором от поверхности действуют силы притяжения, равно  $a$ , то силовое поле ограничено сферой, радиус которой  $(R+a)$ . Эта сфера называется сферой притяжения. По Смолуховскому, для коагуляции достаточно, чтобы сферы притяжения двух частиц перекрывались.

Коагуляцию можно сравнивать с необратимыми химическими реакциями. Сходство этих процессов настолько велико, что для количественного описания коагуляции можно воспользоваться уравнениями формальной химической кинетики. Будем придерживаться следующей схемы:

при столкновении двух частиц, из которых состоял золь до начала коагуляции (они будут называться первичными частицами), появляются более крупные частицы, называемые вторичными;

при столкновении вторичных частиц с первичными появляются третичные частицы;

частицы более высокого, четвертого, порядка образуются либо в результате слипания двух вторичных частиц, либо

третичной частицы с первичной; подобные процессы приводят к образованию частиц большей кратности.

Обозначим через  $n_1, n_2, n_3 \dots, n_i$  соответственно концентрации первичных, вторичных, троичных,  $i$ -той кратности частиц. Общая концентрация частиц всех порядков (кратности) в системе

$$n = \sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i + \dots$$

Полагая, что при любом столкновении частиц уменьшается частичная концентрация в системе, запишем уравнение скорости этого процесса как реакции второго порядка

$$-\frac{d \sum n_i}{dt} = k (\sum n_i)^2, \quad (\text{VI, 1})$$

где  $k$  — константа скорости.

Смолуховский установил, что на константу  $k$  влияют интенсивность броуновского движения, мерой которого может служить коэффициент диффузии  $D$ , и радиус сферы притяжения  $(R+a)$ . Зависимость между ними можно представить следующим образом:

$$k = 8\pi D (R + a). \quad (\text{VI, 2})$$

Граничными условиями при решении уравнения (VI, 1) являются равенство суммы  $\sum n_i$  исходной частичной концентрации  $n_0$  в начальный момент времени (при  $t = 0$ ). Решение уравнения (VI, 1) таково:

$$\sum n = n_0 \frac{1}{1 + kn_0 t}. \quad (\text{VI, 3})$$

Чаще уравнению (VI, 3) придают более удобную для экспериментальной проверки форму, вводя время половинной коагуляции  $t_{1/2}$ , т. е. время, за которое частичная концентрация уменьшается в два раза и становится равной  $n_0/2$ . Подставляя  $n_0/2$  вместо  $n$  и  $t_{1/2}$  вместо  $t$ , получим

$$\sum n = n_0 \frac{1}{1 + t/t_{1/2}}, \quad (\text{VI, 4})$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kn_0}. \quad (\text{VI, 5})$$

Проверку уравнения (VI, 4) провел путем счета частиц в поле зрения ультрамикроскопа Р. Жигмонди. Именно Жигмонди обратился к Смолуховскому с предложением

разработать теорию коагуляции и впервые подтвердил ее применимость. Впоследствии уравнение (VI, 4) проверяли А. Вестгрен, П. Туорила, Г. Кройт и др. Совпадение теории с экспериментом оказалось вполне удовлетворительным.

Смолуховский вывел также уравнение, позволяющее оценить изменение в процессе коагуляции концентраций частиц любой кратности. Если кратность  $m$ , то концентрация частиц с этой кратностью

$$n_m = n_0 \frac{(t/t_{1/2})^{m-1}}{(1 + t/t_{1/2})^{m+1}} \quad (\text{VI, 6})$$

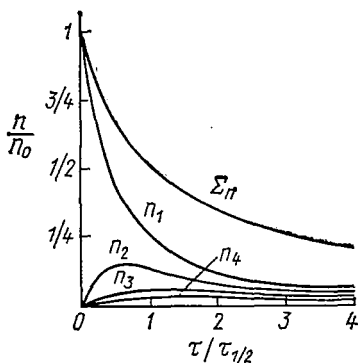


Рис. 56. Коагуляционные кривые

На рис. 56 представлены кривые, характеризующие изменение концентрации частиц во времени от начала коагуляции. Как видно на рисунке общее число частиц непрерывно уменьшается. Еще быстрее убывает количество первичных (ординарных) частиц. Концентрации частиц, начиная со второго порядка, проходят через максимум, величина максимума падает с повышением кратности частиц.

Теория Смолуховского имеет ограничения, которые вызваны следующими причинами: а) теория разработана для быстрой коагуляции, т. е. для случая, когда любое перекрытие сфер притяжения приводит к слипанию частиц; б) при выводе основных уравнений предполагалось, что все первичные частицы имеют сферическую форму только одного радиуса, т. е. золь монодисперсный.

Г. Мюллер распространил теорию на случай полидисперсных систем и систем с палочкообразными и пластинчатыми частицами. В соответствии с теорией Мюллера в полидисперсных системах коагуляция протекает быстрее, чем предсказывает теория Смолуховского. Отклонение формы частиц от сферической также способствует повышению скорости коагуляции, так как, кроме поступательного броуновского движения, к столкновениям приводит враща-



тельное броуновское движение. Теоретические предположения Мюллера экспериментально подтверждаются работами Вигнера, Туорила, Маршала.

При направленном движении частиц полидисперсной суспензии под действием силы тяжести или центробежной силы их скорости неодинаковы. Вследствие этого возрастает число столкновений между частицами (более быстрые крупные частицы как бы натываются на мелкие) и повышается скорость коагуляции. С этим явлением, называемым ортокINETической коагуляцией, необходимо считаться при седиментационном и центрифугальном анализах.

Смолуховский предпринял попытку распространить теорию на область медленной коагуляции. С этой целью он ввел коэффициент  $\alpha$ , учитывающий эффективность столкновений взаимодействующих частиц. Если каждое столкновение вызывает слипание частиц, то  $\alpha$  принимается равным 1 (быстрая коагуляция). Для медленной коагуляции  $0 < \alpha < 1$ . Уравнение с поправочным коэффициентом для медленной коагуляции имеет вид

$$\sum n = n_0 \frac{1}{1 + \alpha k n_0 t} \quad (\text{VI, 7})$$

Уравнение (VI, 7) не всегда удовлетворительно согласуется с экспериментом. Кроме того, зависимость между коэффициентом  $\alpha$  и свойствами золя не имеет количественного выражения.

**Современные представления об агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов.** Проблема устойчивости центральная в коллоидной химии. Одним из первых на ее теоретическое и практическое значение указал Н. П. Песков. Способность лиофобных коллоидных систем сопротивляться агрегации частиц объясняется, в соответствии с воззрениями Н. П. Пескова, присутствием, кроме дисперсной фазы и дисперсионной среды, третьего фактора — стабилизатора. Роль стабилизатора, который находится в растворенном состоянии, сводится к созданию вокруг частицы сольватного слоя. П. А. Ребиндер указывает, что существование развитых сольватных оболочек является механическим барьером, препятствующим коагуляции.

Процессы, способствующие лиофилизации, т. е. усилению сольватации коллоидных частиц, повышают устойчивость зольей. В последнее время Ю. М. Глазман показал, что лиофилизация в результате адсорбции поверхностно-активных веществ коллоидными частицами резко повы-

шает порог коагуляции. Количественные соотношения, характеризующие устойчивость лиофобных золей, в удовлетворительном согласии с экспериментом были получены на основе физической теории устойчивости, развитию которой способствовали работы Б. В. Дерягина и его школы. Поведение коллоидных систем определяется в соответствии

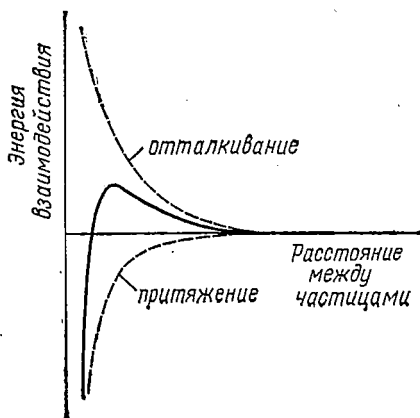


Рис. 57. Потенциальные кривые

с этой теорией соотношением сил взаимного притяжения и отталкивания частиц. Общую энергию взаимодействия можно получить сложением ординат. На рис. 57 показаны такие графики, часто называемые потенциальными кривыми. При их построении придерживаются условия: энергия отталкивания считается положительной, а энергия притяжения — отрицательной.

Силы отталкивания не проявляются до тех пор, пока мицеллы находятся на столь значительном расстоянии, что их диффузные слои (ионные атмосферы) не перекрываются. С перекрытием ионных атмосфер появляется электростатическое взаимодействие между противоионами и происходит их перераспределение. Природа сил отталкивания, возникающих при сближении мицелл, сложнее, чем просто кулоновское взаимодействие. Б. В. Дерягин показал, что в этом случае появляются особого рода силы, называемые расклинивающим давлением.

Энергию отталкивания, связанную с действием расклинивающего давления, вычислим для модели, представляющей собой две заряженные большие параллельные пластины в большом по сравнению с их размерами резервуаре. Между пластинами нахо-

дится с этой теорией соотношением сил взаимного притяжения и отталкивания частиц.

Физическая теория устойчивости и коагуляции электролитами. Проанализируем, как изменяется энергия взаимодействия в зависимости от расстояния между двумя частицами. Построим графики, характеризующие отдельно энергию притяжения и энергию отталкивания как функ-

дится тонкий слой жидкости, соединенный с остальным объемом. Обе пластины удерживаются под действием давления  $P$ . Условием механического равновесия слоев является равенство по абсолютной величине двух сил:  $dP$  — силы расклинивающего давления, отнесенной к единице площади, и  $\rho d\varphi$  — силы электростатического взаимодействия, также отнесенной к единице площади. Так как направление этих сил противоположно, то

$$dP + \rho d\varphi = 0. \quad (\text{VI}, 8)$$

Обозначим давление в плоскости, находящейся на равном расстоянии  $l$  от пластин, через  $P_l$ , а давление в объеме вне пластин — через  $P_0$ . Расклинивающее давление равно их разности

$$\pi = P_l - P_0. \quad (\text{VI}, 9)$$

Потенциалы в срединном слое примем  $\varphi_l$ ; потенциал в пространстве вне пластин равен нулю. Поэтому, интегрируя (VI, 8), получим

$$\pi = P_l - P_0 = \int_0^{\varphi_l} \rho d\varphi. \quad (\text{VI}, 10)$$

Плотность заряда можно найти, пользуясь уравнением (V, 25). В данном случае предположим, что в растворе содержится бинарный электролит, образующий ионы с зарядом  $z$ . Разлагая показательные функции в ряд и ограничиваясь первыми членами, получим

$$\rho = -2zFc_\infty \frac{zF}{RT} \varphi, \quad (\text{VI}, 11)$$

$$\pi = - \int_0^{\varphi_l} 2zFc_\infty \frac{zF}{RT} \varphi = \frac{(zF\varphi_l)^2}{RT} c_\infty. \quad (\text{VI}, 12)$$

Потенциальную энергию отталкивания  $U_0$  можно вычислить по уравнению

$$U_0 = 2 \int_l^\infty \pi dl. \quad (\text{VI}, 13)$$

Б. В. Дерягин с сотрудниками экспериментально измерил расклинивающее давление в двусторонних пленках растворов электролитов в воде. При низких концентрациях электролитов (IV, 12) выполняется удовлетворительно. Дерягин рассчитал также энергию отталкивания двух сферических частиц.

Второй род сил, влияющих на устойчивость золя, — силы притяжения между частицами. Они имеют ту же природу, что и силы, действующие между нейтральными молекулами. Существованием этих сил Ван-дер-Ваальс объяснял свойства реальных газов и жидкостей. Возникновение межмолекулярных сил обусловлено взаимодействием ди-

полей (эффект Дебая), поляризацией одной молекулы другой (эффект Кеезома) и особого рода взаимодействием, которое объяснимо в рамках квантовой механики. Последний тип сил, называемых дисперсионными силами Лондона, связан с наличием в нейтральных атомах и молекулах мгновенных диполей. Взаимодействие таких диполей, являющихся результатом движения электронов в атомах и молекулах, не зависит от постоянных диполей и служит причиной их взаимного притяжения. Ф. Лондон показал, что такой тип взаимодействия превосходит эффекты Дебая и Кеезома. Энергия лондоновского взаимодействия между двумя атомами, находящимися на расстоянии  $r$ , обратно пропорциональна  $r^6$ . В отличие от сил Дебая и Кеезома силы Лондона мало зависят от присутствия других молекул. Поэтому при расчетах энергии притяжения коллоидных частиц находят суммированием (или интегрированием) всех лондоновских взаимодействий между ними.

Расчеты показывают, что силы отталкивания возрастают с уменьшением расстояния значительно медленнее сил притяжения; на относительно больших расстояниях преобладают силы отталкивания, на коротких — силы притяжения. Таким образом, результирующая кривая энергии взаимодействия оказывается с максимумом при средних расстояниях. Максимум представляет собой тот барьер, который должны преодолевать молекулы, чтобы произошло их слипание. Совпадение максимума потенциальной кривой с осью абсцисс отвечает началу быстрой коагуляции. Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау теоретически показали, что результирующее столкновение частиц происходит при концентрации коагулирующего электролита не меньше

$$c_k = A \frac{(kT)^5}{e^6 z^6}, \quad (\text{VI, 14})$$

где  $A$  — постоянная, зависящая от отношения заряда катиона к заряду аниона и от диэлектрической проницаемости среды;  $k$  — константа Больцмана;  $e$  — заряд электрона;  $z$  — валентность коагулирующего иона.

Уравнение (VI, 14) является теоретическим обоснованием правила Шульце — Гарди и находится в полном согласии с экспериментальными данными.

Б. В. Дерягин с сотрудниками рассматривал влияние разнообразных факторов на критическую концентрацию электролитов. В последнее время Дерягин и В. М. Муллер показали, что эта величина зависит от размеров частиц

золя, причем большим радиусам соответствуют меньшие концентрации.

**Структурно-механическая стабилизация.** Проблемы стабилизации дисперсных систем не только в полярных системах, но и в системах с углеводородной средой рассматривались П. А. Ребиндером и его школой. Наиболее общий случай повышения устойчивости лиофобных систем — образование на поверхности частиц прочного адсорбционного слоя или достаточно прочной структуры в дисперсионной среде. В первом случае коагуляция предотвращается тем, что адсорбционный слой, являющийся механическим препятствием, не позволяет частицам приближаться друг к другу на короткие расстояния. Их встреча в результате теплового движения приводит лишь к упругому столкновению адсорбционных слоев. Во втором случае образовавшаяся в системе структурная сетка, свойства которой рассматриваются в гл. VII (стр. 137), ограничивает движение частиц.

С помощью структурно-механической стабилизации, включающей в себя как образование прочных адсорбционных слоев, так и объемных структур, можно придать устойчивость золям, чувствительным к введению электролитов. Наиболее эффективные стабилизаторы в водных системах — белки и продукты их частичного гидролиза. Стабилизация может осуществляться добавлением к золям полисахаридов, синтетических полимеров, растворимых в воде, мыл и др.

Неоднократно предпринимались попытки сравнить стабилизирующее действие различных веществ в водной среде. В качестве стандартных зелей предлагались золи золота и конго-рубина. Мерой защитного действия было принято считать количество защитного вещества, при котором не наступает коагуляция определенного объема золя (например,  $10 \text{ см}^3$ ) от добавления строго определенного объема раствора электролита известной концентрации (чаще всего  $1 \text{ см}^3$  10%-ного раствора NaCl). Для зелей золота и конго-рубина количество защитного вещества, выражаемое в миллиграммах, называется соответственно золотым и рубиновым числом.

Оказалось, что между защитными веществами (желатин, казеинат натрия, альбумины и пр.) существуют качественные различия. Например, золотое число гемоглобина в 6 раз больше, чем у желатина, а рубиновое число, наоборот, меньше в 3 раза. Таким образом, ни золотое, ни рубиновое, ни другое число не может служить полной характеристикой

стабилизатора, так как защитное действие последнего на тот или иной золь специфично. Защитное действие белков, полисахаридов и некоторых других веществ используется при изготовлении и применении высокодисперсных препаратов на основе лекарственных веществ, не растворимых в воде. Золи в неполярных средах можно защищать от коагуляции, добавляя к дисперсионной среде мыла поливалентных металлов (нафтенат алюминия, стеарат кальция и др.), высокомолекулярные соединения (каучук). Этот

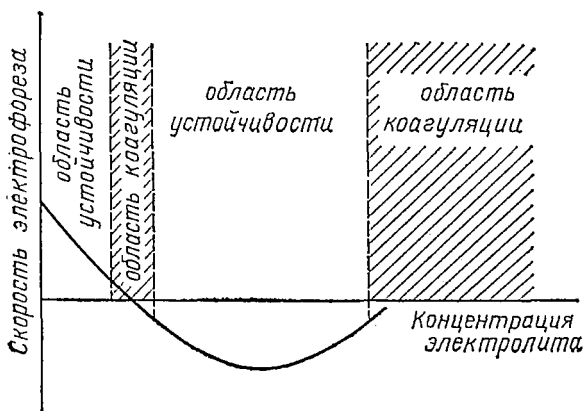


Рис. 58. Чередование зон устойчивости

прием используют при получении устойчивых золь металлов и окислов в бензоле, толуоле и других углеводородных средах.

**Особые случаи коагуляции. Чередование зон устойчивости.** При добавлении некоторых электролитов к золь наблюдается возникновение двух областей устойчивости, одна из которых отвечает низким концентрациям, другая — более высоким. Это явление часто называют неправильными рядами.

Чередование зон устойчивости характерно для электролитов, коагулирующие ионы которых — поливалентные ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$  и органические ионы. Для понимания причин, вызывающих чередование зон, интересно сравнить устойчивость золь и скорость электрофореза частиц, характеризующую величину и знак заряда (рис. 58). Как видно на рисунке, уменьшение абсолютной величины заряда частицы совпадает с первой областью коагуляции.

Затем частица вновь приобретает заряд, но уже противоположного знака, чему соответствует вторая область устойчивости. Дальнейшее повышение концентрации приводит к падению абсолютной величины заряда частицы и к коагуляции золя. Сравнение устойчивости и заряда показывает, что явление «неправильных рядов» вызвано перезарядкой поверхности.

Изменяться заряд поверхности может вследствие замены потенциалопределяющих ионов. Например, добавляя к отрицательно заряженному золю иодистого серебра небольшие количества азотно-кислого серебра, можно вызвать внедрение ионов  $\text{Ag}^+$  в кристаллическую решетку; при этом абсолютная величина заряда частиц будет уменьшаться по мере повышения концентрации электролита; затем, пройдя точку нулевого заряда, поверхность приобретает положительный заряд в результате дальнейшего внедрения ионов серебра, достраивающих кристаллическую решетку.

Вторая причина чередования зон — адсорбция противоположных ионов на заряженной поверхности. А. Лоттермозер изучал возникновение неправильных рядов при добавлении к золю иодистого серебра поверхностно-активного бромида лаурилпиридиния.

Действие поливалентных ионов подробно изучал С. Трельстра. Он показал, что перезарядка поверхности вызывается адсорбцией не ионов поливалентных металлов, а продуктов гидролиза их солей.

Совместное действие электролитов. Результаты экспериментального изучения совместного действия электролитов на золь можно представить в виде графика (рис. 59), для построения которого в качестве координатных осей используют концентрации коагулирующих электролитов. Каждая точка на графике отвечает порогу коагуляции, соответствующему отложенным по осям концентрациям электролитов. Точки  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  представляют собой

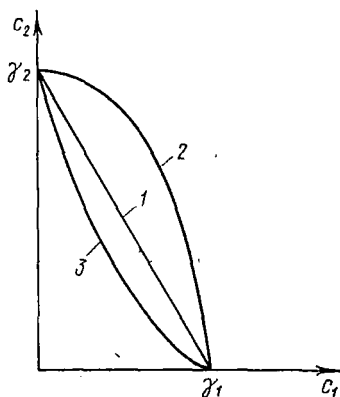


Рис. 59. Совместное действие электролитов при коагуляции:

1 — аддитивное действие; 2 — антагонизм; 3 — синергизм

пороговые концентрации для каждого из двух электролитов в чистом виде. Если график имеет вид прямой, соединяющей точки  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , то такое совместное действие электролитов называют аддитивным (линия 1). Аддитивность действия проявляют обычно ионы одинаковой валентности и близкие по свойствам (например,  $K^+$  и  $Na^+$ ,  $Cl^-$  и  $Br^-$ ).

Линия 2 иллюстрирует явление, называемое антагонизмом электролитов. Иногда антагонизм проявляется в такой мере, что в коагулирующей смеси содержание каждого электролита может значительно превышать его собственную пороговую концентрацию. Антагонизм объясняется изменением термодинамической активности ионов при смешении электролитов, взаимодействием между ними с образованием комплексных ионов и абсорбционными эффектами. Антагонизм наблюдается при коагуляции зольей  $AgI$  смесями  $Al(NO_3)_3$  и  $K_2SO_4$ ,  $Th(NO_3)_4$  и  $Na_2SO_4$ .

Усиление коагулирующего действия одних электролитов при добавлении других (кривая 3) называется синергизмом электролитов.

Теоретические представления о характере совместного действия электролитов развиваются Ю. М. Глазманом на основе физической теории Б. В. Дерягина.

**В з а и м н а я   к о а г у л я ц и я   к о л л о и д о в.** Изучение коагуляции при смешении зольей с разноименно заряженными частицами начали Пиктон и Линдер в 1897 г. Это явление получило название взаимной коагуляции. Экспериментально было установлено, что максимальное влияние друг на друга золи оказывают, если суммарный заряд (с учетом знаков) их частиц равен нулю. Электростатическое притяжение частиц — не единственная причина взаимной коагуляции. Вероятно, между частицами возникают адсорбционное и химическое взаимодействия, так как возможна коагуляция одноименно заряженных зольей, различающихся природой дисперсной фазы и составом ионной атмосферы.

**С е н с и б и л и з а ц и я.** Как было показано выше, для стабилизации коллоидных систем к ним добавляют высокомолекулярные стабилизаторы, из которых наиболее активны белки. Однако если количество высокомолекулярных соединений, вводимых в золь, очень мало, то возможен обратный эффект — снижение устойчивости. Это явление было названо сенсibiliзацией (Г. Фрейндлих), или астабилизацией (Н. П. Песков). Наиболее просто объясняется сенсibiliзация, когда белковые макроионы и частицы



золя различаются по знаку. В этом случае адсорбция белков на поверхности частиц нейтрализует их заряды, снижая тем самым устойчивость, обусловленную существованием ионных атмосфер. Малая концентрация белка в растворе не может в то же время обеспечить образование прочного защитного слоя.

Сенсибилизация белковыми макроионами, обладающими зарядом, одноименным с зарядом частиц, объясняется одновременной адсорбцией макроиона сразу на нескольких частицах. Такая адсорбция как бы склеивает коллоидные частицы друг с другом.

**Пептизация.** Пептизацией называется расщепление коагулята на первичные частицы с образованием золя. Она противоположна коагуляции. Однако ее можно рассматривать с тех же позиций, что и устойчивость коллоидов.

Пептизация возможна лишь в тех случаях, когда не изменяется структура частиц в коагуляте и они не сражаются друг с другом. Чтобы пептизировать коагулят, его необходимо отмыть от коагулирующего электролита и ввести в среду стабилизатор. В качестве стабилизаторов наиболее употребительны электролиты, содержащие ионы, которые могут служить потенциалопределяющими на поверхности частиц. Их называют пептизирующими электролитами. Очень хорошо изучена пептизация свежесозданной гидроокиси железа с помощью хлорного железа.

Для объяснения пептизации можно воспользоваться методом потенциальных кривых. Как показал П. А. Ребиндер, потенциальные кривые в случае взаимодействия частиц с развитыми сольватными или адсорбционными слоями имеют минимум (рис. 60). Существование минимума связано с появлением на очень коротких расстояниях сил отталкивания между частицами. Отталкивание происходит

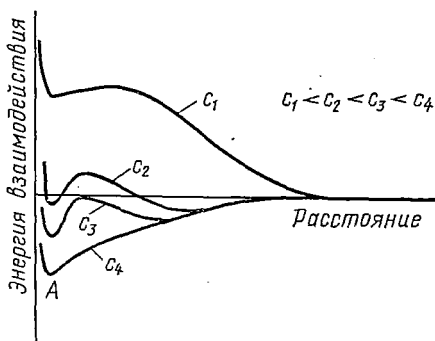


Рис. 60. Потенциальные кривые при взаимодействии частиц с развитыми сольватными слоями (показано изменение энергии взаимодействия при различных концентрациях электролита  $c$ )

при сжатии сольватных или адсорбционных слоев. Таким образом, энергетическое состояние частиц в коагуляте может быть охарактеризовано некоторой потенциальной ямой  $A$  на рис. 60.

Уменьшение концентрации электролита (это достигается отмыванием коагулята) расширяет диффузный слой, в результате чего появляется дополнительное отталкивание. Если энергия теплового движения больше потенциального барьера в направлении роста расстояния, то частицы разойдутся и произойдет пептизация. Для разрушения коагулята при пептизации используют механическое перемешивание.

## Глава VII

### СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В настоящей главе рассматриваются механические свойства дисперсных систем, определяемые их структурными особенностями.

Направленная механическая нагрузка вызывает перемещение частей дисперсной системы. Возможны два случая: а) при постоянной нагрузке относительное перемещение точек системы прекратится; б) частицы перемещаются все время, пока система испытывает действие внешних сил. В первом случае выявляют характер зависимости между внешними механическими силами и относительным перемещением частиц (деформацией). Во втором случае, называемом течением, стремятся установить зависимость скорости относительного перемещения частиц от внешних сил. Равновесная величина деформации и стационарная скорость течения устанавливаются не мгновенно, а лишь через определенный промежуток времени. Изучение времени, за которое система принимает конечное состояние, представляет практический и теоретический интерес.

**Закон вязкого течения Ньютона. Вязкость.** Ньютон в 1687 г. предположил, что внутреннее трение при течении жидкости зависит от относительной скорости перемещения ее частиц. Закон вязкого течения жидкости, установленный Ньютоном, постулируется так: сила внутреннего трения, проявляющаяся при перемещении одного слоя

жидкости относительно другого, прямо пропорциональна градиенту относительной скорости этого перемещения и поверхности слоев. Математическая запись закона Ньютона такова:

$$F = \eta S \frac{d\omega}{dx}, \quad (\text{VII}, 1)$$

где  $F$  — сила, действующая на поверхность слоя в направлении, противоположном его движению (рис. 61);  $S$  — площадь слоя;  $d\omega$  — относительная скорость движения слоев,

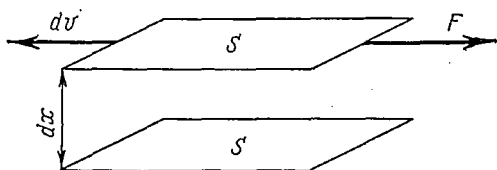


Рис. 61. К формулировке закона Ньютона

находящихся на расстоянии  $dx$ ;  $\eta$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы жидкости и являющийся одной из важнейших ее характеристик (его называют коэффициентом вязкости, или просто вязкостью).

Введем следующие понятия. Сила, приходящаяся на единицу площади слоя в направлении его движения, называется касательным (тангенциальным) напряжением, или напряжением сдвига,  $\tau$ . По определению  $\tau = F/S$ . Величина  $d\omega/dx$  называется скоростью деформации и обозначается  $\epsilon$ . Размерность напряжения сдвига  $\text{н/м}^2$ , скорости деформации —  $\text{сек}^{-1}$ .

С учетом изложенного (VII, 1) принимает вид

$$\tau = \eta \epsilon. \quad (\text{VII}, 2)$$

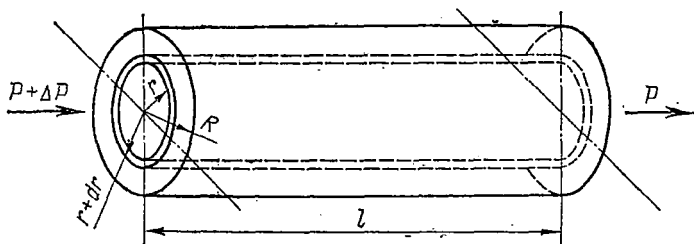


Рис. 62. К выводу уравнения Гагена—Пуазейля

Чтобы найти вязкость (ее размерность  $n \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ ), необходимо решить уравнение (VII, 1) или (VII, 2) применительно к конкретным условиям течения жидкости.

**Уравнения течения вязкой жидкости в капиллярах и между двумя соосными цилиндрами.** Если жидкость протекает через узкую капиллярную трубку длиной  $l$  и радиусом  $R$  под действием перепада давлений по обеим сторонам трубки  $\Delta P$  (рис. 62), то ее объем, проходящий через сечение трубки за единицу времени, равен

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta l} \Delta P. \quad (\text{VII}, 3)$$

Уравнение (VII, 3), используемое для экспериментального определения вязкости, было установлено опытным путем Г. Гагеном и Ж. Пуазейлем и называется уравнением Гагена — Пуазейля.

Для вывода уравнения (VII, 3) рассмотрим выделенный в жидкости цилиндр переменного радиуса  $r$ . При условии стационарности течения скорость движения поверхности цилиндра постоянна. Сила  $f_1$ , «выталкивающая» жидкий цилиндр из трубки, в соответствии с тем же условием стационарности равна силе внутреннего трения, действующей на поверхность цилиндра. Для двух цилиндрических слоев, находящихся на расстоянии  $dr$ , уравнение (VII, 1) запишем в такой форме:

$$f_1 = 2\pi r l \eta \frac{d\omega_r}{dr},$$

где  $\omega_r$  — скорость течения жидкости в слое, радиус которого  $r$ .

Сила, вызывающая течение жидкости, определяется перепадом давлений  $\Delta P$ . Ее величина в случае радиуса столба жидкости  $r$  равна

$$f_2 = \pi r^2 \Delta P.$$

Исходя из того, что при стационарном течении сумма всех сил, действующих на выделенную часть жидкости в трубке, равна нулю, получим

$$\pi r^2 \Delta P = - 2\pi r l \eta \frac{d\omega_r}{dr}. \quad (\text{VII}, 4)$$

Разделив переменные и проинтегрировав с учетом того, что слой жидкости у стенки трубки (ему отвечает радиус  $R$ ) неподвижен ( $\omega_R = 0$ ), получим

$$\omega_r = \int_0^{\omega} d\omega = \int_R^r \frac{r \Delta P}{2\eta l} dr = \frac{R^2 - r^2}{4\eta l} \Delta P. \quad (\text{VII}, 5)$$

Расход жидкости, протекающей через кольцо радиуса  $r$  и толщины  $dr$ ,

$$dV = (2\pi r \cdot dr) \omega_r. \quad (\text{VII, 6})$$

Интегрируя (VII, 6) в пределах от 0 до  $V$ , чему соответствуют радиусы 0 и  $R$ , получим (VII. 3):

$$V = \int_0^V dV = \int_0^R 2\pi r \frac{R^2 - r^2}{4\eta l} \Delta P dr = \frac{\pi R^4}{8\eta l} \Delta P.$$

Уравнение Гагена — Пуазейля применимо только при параллельном движении слоев в трубке, причем такое течение жидкости называется ламинарным, или струйчатым. Если скорости очень велики, то отдельные частицы движутся по запутанным кривым в различных направлениях. Такое движение называется турбулентным, или вихревым. В условиях турбулентного течения уравнение Гагена — Пуазейля не может быть использовано.

О. Рейнольдс, исследуя течение жидкостей, показал, что ламинарный поток сменяется турбулентным, если безразмерный комплекс  $Re$  начинает превышать 2320. Этот комплекс определяется по формуле

$$Re = \frac{\omega D d}{\eta}, \quad (\text{VII, 7})$$

где  $\omega$  — скорость жидкости;  $D$  — диаметр трубки;  $d$  — плотность жидкости.

В дисперсных системах турбулизация потока возникает при более низких скоростях, чем при движении чистых жидкостей. Этому способствует вращение частиц дисперсной фазы.

Решим теперь уравнение (VII, 1) для условия течения жидкости в пространстве между двумя соосными цилиндрами (рис. 63). Примем, что внешний цилиндр (его радиус  $R_2$ ) приводится во вращение с постоянной угловой скоростью  $\Omega$ . Внутренний цилиндр (радиус  $R_1$ ) подвешен на упругой нити, по углу закручивания которой можно судить о моменте вращения  $M$ , передаваемого на него вязкой жидкостью. Если высота цилиндра  $h$ , то вязкость определяется по уравнению

$$\eta = \frac{M}{4\pi h \Omega} \left( \frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right). \quad (\text{VII, 8})$$

Это уравнение вывел в 1881 г. Маргулес.

Для вывода этого уравнения выделим элементарный цилиндрический слой жидкости, заключенный между радиусами  $r$  и  $(r + dr)$  ( $R_1 < r < R_2$ ). Градиент скорости

$$\frac{d\omega}{dr} = r \frac{d\varphi}{dr},$$

где  $\omega$  — угловая скорость жидкости на расстоянии  $r$  от оси вращения.

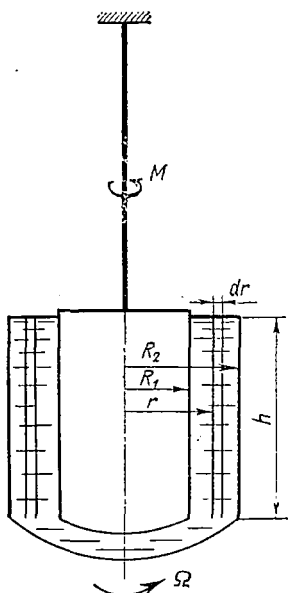


Рис. 63. К выводу уравнения Маргулеса

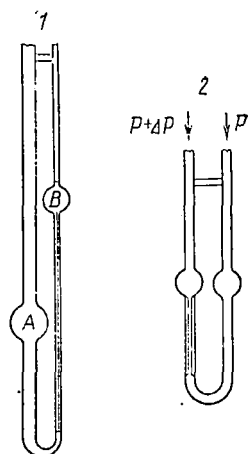


Рис. 64. Капиллярные вискозиметры:  
1 — Оствальда; 2 — Уббелодде

Сила, действующая на внутреннюю поверхность выделенного цилиндрического слоя,

$$F = \frac{M}{r} = 2\pi r h \tau.$$

Напряжение сдвига

$$\tau = \eta r \frac{d\omega}{dr}.$$

Подставив эти значения в (VII, 1), найдем

$$\frac{M}{r} = 2\pi r h \eta r \frac{d\omega}{dr}. \quad (\text{VII}, 9)$$

Интегрирование (VII, 9) в пределах от  $\Omega$  до 0 (внутренний цилиндр неподвижен) и от  $R_2$  до  $R_1$  дает

$$\Omega = \frac{M}{4\pi h \eta} \left( \frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right), \quad (\text{VII, 10})$$

$$\eta = \frac{M}{4\pi h \Omega} \left( \frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right). \quad (\text{VII, 8})$$

Если зазор  $b$  между цилиндрами мал, то можно пользоваться уравнением

$$\eta = \frac{Mb}{2\pi h \Omega R^3}, \quad (\text{VII, 11})$$

где  $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$  — средний радиус;  $b = R_2 - R_1$ .

**Вискозиметрия.** Вискозиметрия является разделом реологии — науки, теоретически и экспериментально устанавливающей основные закономерности деформирования и течения сил. Она экспериментально изучает вязкость различных объектов.

Приборы, используемые для измерения вязкости, называются вискозиметрами. В настоящее время известно много конструкций вискозиметров. Вискозиметры, работа которых основана на измерении объема жидкости, протекающей за определенное время через капиллярную трубку, называются капиллярными вискозиметрами. Наибольшее распространение получили вискозиметры Оствальда и Уббелюде (рис. 64). В вискозиметре Оствальда вязкость оценивается по времени истечения жидкости из верхнего резервуара под действием собственного веса. В вискозиметре Уббелюде истечение жидкости вызывается прилагаемой извне разностью давлений. Применение обеих конструкций подробно описано в практических руководствах по коллоидной химии.

На рис. 63 изображена схема прибора, относящегося к разряду ротационных вискозиметров. Семейство ротационных вискозиметров включает в себя системы с соосными цилиндрами, конусами, сферами и некоторыми другими поверхностями вращения. Помимо типа рабочих поверхностей (цилиндры, конусы и др.), ротационные вискозиметры отличаются друг от друга также устройствами для измерения момента вращения. В конструкции, показанной на рис. 63, момент вращения измеряют с помощью упругой нити. Известны конструкции с электромеханическими ди-

намометрами. В последнее время для изучения биологических жидкостей начали применяться приборы, в которых внутренний цилиндр свободно плавает в испытуемой жидкости. Передавая к этому цилиндру момент вращения с помощью магнитного поля или через промежуточную жидкость, по его угловой скорости можно оценивать вязкость.

Известны приборы для определения вязкости по скорости затухания колебаний. Среди них назовем ультразвуковые вискозиметры. Измерительным элементом их служит металлическая пластинка, совершающая возвратно-поступательное движение с ультразвуковой частотой. К ним же относится один из первых приборов для измерения вязкости, сконструированный Кулоном. В приборе Кулона вязкость оценивалась по затуханию колебаний в жидкости цилиндра, подвешенного на упругой нити.

В заключение укажем, что в лабораторной практике вязкость иногда оценивают по скорости движения шарика (или другого тела вращения) в жидкости. Если используется метод падения шарика, то измеряют его скорость  $\omega$ , и вязкость вычисляют по уравнению Стокса

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (d_r - d_{ж})}{\omega} g,$$

где  $d_r$  — плотность шарика;  $r$  — его радиус;  $d_{ж}$  — плотность жидкости;  $g$  — ускорение силы тяжести.

Для точных измерений вязкости широкое распространение получил вискозиметр Хепплера. В этом приборе измеряется скорость скатывания шарика в наклонной трубке определенного диаметра.

**Реологические кривые. Структурированные системы.** Результаты вискозиметрических исследований можно представить графически. Обычно строят графики двух типов: один в координатах напряжение сдвига  $\tau$  (или пропорциональная ему величина) — градиент скорости  $\dot{\epsilon}$  (или пропорциональная ему величина), другой в координатах вязкость — напряжение сдвига. В качестве величин, прямо пропорциональных напряжению сдвига, используют перепад давлений в капиллярном вискозиметре, момент скручивания нити в ротационном вискозиметре, вес скатывающегося шарика в вискозиметре Хепплера и др. Величинами, прямо пропорциональными градиенту скорости, являются объемная скорость жидкости в капиллярном вискозиметре, угловая скорость цилиндра в ротационном вискозиметре, скорость скатывания шарика в вискозиметре Хепплера.



На рис. 65, *a* и 65, *б* графики построены в указанных координатах для таких жидкостей, как вода и водные растворы неорганических солей, кислот, оснований, глюкозы, сахарозы, органические растворители (бензол, бензин, спирты и пр.). Их вязкость прямо пропорциональна котангенсу наклона прямой на рис. 65, *a*. Поскольку их

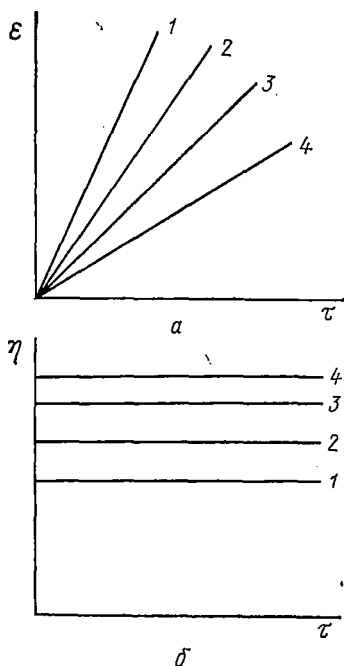


Рис. 65. Ньютоновские жидкости

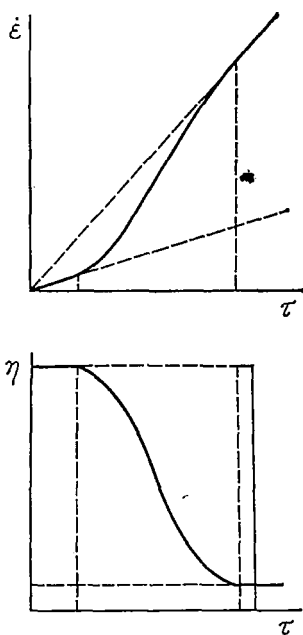


Рис. 66. Реологические кривые неньютоновских жидкостей

вязкость постоянна, на рис. 65, *б* они характеризуются прямыми, параллельными оси абсцисс (нумерация линий дана в порядке повышения вязкости жидкостей). Такие жидкости называются ньютоновскими, или идеальными вязкими.

Системы, вязкость которых зависит от напряжения сдвига или от градиента скорости, называются неньютоновскими жидкостями. К ним относятся растворы высокомолекулярных соединений и дисперсные системы, содержащие анизодиаметрические частицы. Графически эта

зависимость показана на рис. 66. Кривые, изображенные на рисунке, называются реологическими. Переменная вязкость неньютоновских жидкостей, представляющая собой отношение  $\tau/\dot{\epsilon}$ , называется эффективной вязкостью.

Течение вязких жидкостей в вискозиметрах сопровождается выделением тепла. Переход механической энергии в теплоту необходимо учитывать при вискозиметрических измерениях. Анализ энергетических затрат при течении жидкостей позволяет также выяснить влияние дисперсной фазы на вязкость жидкостей. Установлено, что течение дисперсных систем, содержащих твердые сферические частицы, сопровождается вращением последних с угловой скоростью, равной половине градиента скорости. В этом случае энергия рассеивается не только в результате относительного перемещения слоев, но и вследствие вращения частиц. Следовательно, чем больше объем, занимаемый, дисперсной фазой, тем выше должна быть вязкость системы. Количественно зависимость между вязкостью  $\eta$  системы и относительным объемным содержанием  $\varphi$  твердой дисперсной фазы была установлена в 1906 г. А. Эйнштейном, который вывел следующее уравнение:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi), \quad (\text{VII}, 12)$$

где  $\eta_0$  — вязкость дисперсионной среды.

Для анизодиаметрических частиц дисперсной фазы уравнение Эйнштейна (VII, 12) неприменимо. При малых скоростях сдвига такие частицы хаотически вращаются в жидкости (вращательное броуновское движение). Значительное число частиц может располагаться поперек потока, вследствие чего по сравнению с чистой средой вязкость системы значительно повышается. При больших скоростях происходит ориентация частиц вдоль потока, и вязкость системы уменьшается. Такая зависимость вязкости от градиента скорости характерна для неньютоновских жидкостей.

На вязкость дисперсных систем огромное влияние оказывает взаимодействие частиц дисперсной фазы друг с другом. В наибольшей степени это характерно для достаточно концентрированных систем, особенно содержащих вытянутые частицы. Отдельные участки поверхности таких частиц лишены адсорбционных или развитых сольватных слоев; вследствие межмолекулярного взаимодействия по этим участкам произойдет их слипание. Более полному контакту между частицами препятствуют защитные слои

на остальных частях поверхности. Таким путем образуются агрегаты, заключающие в себе неподвижную (иммобилизованную) жидкость (рис. 67). При малых скоростях течения сцепление между частицами успевает восстанавливаться, и вязкость системы оказывается значительной. Высокая скорость течения препятствует полному восстановлению связей между частицами, и образующаяся структура разрушается, что в свою очередь уменьшает объем иммобилизованной жидкости и вязкость. На реологичес-

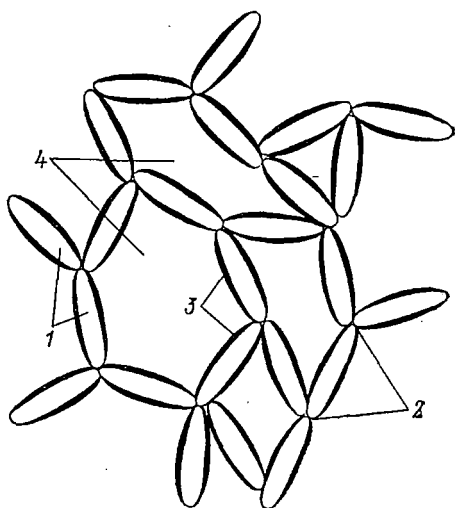


Рис. 67. Схема образования пространственных структур:

1 — частицы дисперсной фазы; 2 — участки поверхности, лишенные защитных слоев; 3 — защитные слои; 4 — жидкость, заключенная в элементах структуры

ких кривых для таких систем обнаруживаются два участка постоянной вязкости. Один из них соответствует неразрушенной структуре, другой — полному ее разрушению. Между ними находится участок переменной вязкости, отвечающий различным степеням разрушения структуры.

При взаимодействии частиц образуются длинные цепи, пронизывающие весь объем жидкости. Возникающая структура подобна трехмерной сетке. Как уже отмечалось, даже при небольшом напряжении сдвига, чему соответ-

ствуется низкий градиент скорости течения, частицы способны проворачиваться по местам соединения (в узлах сетки), обеспечивая системе течение.

Изучение структурообразования связано с вопросами устойчивости и стабилизации дисперсных систем. Введением в дисперсионную среду высокомолекулярных веществ можно вызвать образование трехмерной сетки, в узлах которой находятся частицы дисперсной фазы. Эта сетка, как указывалось ранее, ограничивает движение частиц в системе и обеспечивает ей агрегативную устойчивость.

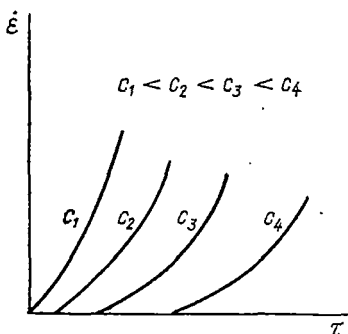


Рис. 68. Влияние концентрации дисперсной фазы ( $c$ ) на реологические кривые структурированных систем

С другой стороны, появление структуры в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы означает потерю системой агрегативной устойчивости, потому что только в этом случае возможно хотя бы частичное слипание частиц.

Из-за повышения концентрации частиц растет число связей между ними. На рис. 68 показано изменение начальных участков реологических кривых в зависимости от концентрации дисперсной фазы. Рост числа связей между частицами наиболь-

шее влияние оказывает на начальный участок реологической кривой. В случае большого числа связей течение системы при низких напряжениях сдвига становится исчезающе малым. Только разрушение их в области высоких напряжений сдвига приводит к заметной скорости течения. Минимальное напряжение сдвига, начиная с которого такие системы приобретают заметную скорость течения, называется предельным напряжением сдвига. Напряжение сдвига меньше предельного вызывает упругую деформацию систем. В этих условиях структурированные системы ведут себя подобно твердым телам. Поэтому П. А. Ребиндер предложил структурированные системы, имеющие предел текучести, называть твердообразными системами в отличие от структурированных систем, не имеющих предела текучести и названных им жидкообразными.

Общепринятое название систем, в которых появление предельного напряжения сдвига вызывается взаимодействием частиц дисперсной фазы,—гель. Гелеобразование встречается очень часто при работе с концентрированными суспензиями различных минералов и органических веществ: красками, замазками, пастами и др. Издавна известно гелеобразование в глинах. Способность этих систем под действием значительных нагрузок необратимо деформироваться и сохранять форму неизменной при низких напряжениях называется пластичностью. Изучение структурно-

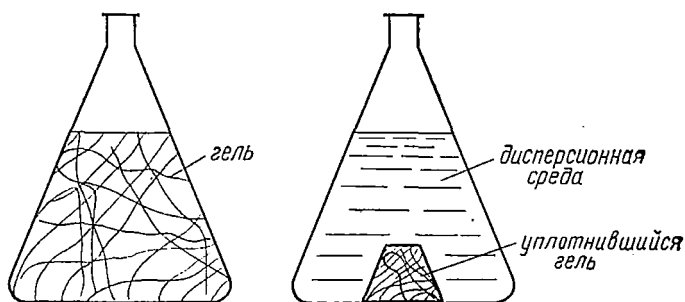


Рис. 69. Синерезис

механических свойств гелей и структур, образующихся в концентрированных растворах высокомолекулярных соединений, представляет не только теоретический, но и огромный практический интерес в силу разнообразного применения их для многих технических нужд. Первые исследования в этом направлении были выполнены Ф. Н. Шведовым. Особенность структур, образующихся в результате действия сил межмолекулярного притяжения,— их способность восстанавливаться после разрушения. Это явление называется тиксотропией.

В отличие от тиксотропных структуры, в которых связи между частицами образуются за счет химического взаимодействия или в результате сращивания кристалликов, разрушаются необратимо, так как силы такого рода действуют на очень коротких расстояниях. В качестве примера системы, структура которой разрушается практически необратимо, можно привести цемент, затвердевание которого вызывается перекристаллизацией и сращиванием кристалликов. Необратимо структурообразование при свертывании крови.

При значительном времени хранения гелей с малым содержанием дисперсной фазы наблюдается синерезис. Это явление заключается в том, что со временем число контактов между частицами увеличивается и происходит уплотнение структуры, а жидкость, заключенная между частицами, освобождается. При синерезисе уплотнившийся гель сохраняет форму сосуда, но размеры его уменьшаются (рис. 69). Синерезис наблюдается при хранении гелей кремниевой кислоты, двуокиси церия и др.

## Глава VIII

### ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Оптические методы используются для изучения систем, содержащих коллективы частиц, и для наблюдения за отдельными частицами.

Интенсивность луча света в результате его прохождения через дисперсную систему снижается, что вызывают два процесса: поглощение и рассеяние. При поглощении световая энергия переходит в теплоту. Основные закономерности поглощения света окрашенной средой установили Ламберт и Беер. Согласно закону Ламберта изменение интенсивности  $dI$  света, проходящего через очень тонкий слой раствора, прямо пропорционально толщине его  $dx$ ; согласно закону Беера повышение концентрации растворенного вещества приводит к тому же эффекту, что и увеличение толщины слоя. Объединенный закон Ламберта — Беера в дифференциальной форме имеет вид

$$dI = -kc \cdot dx, \quad (\text{VIII, 1})$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности.

В интегральной форме его записывают так:

$$I = I_0 e^{-kcx}, \quad (\text{VIII, 2})$$

или

$$\ln \frac{I_0}{I} = kcx, \quad (\text{VIII, 3})$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности света, падающего и выходящего из слоя толщиной  $x$ .

Закон Ламберта—Беера выполняется, если при изменении концентрации не происходит агрегации или диссоциации молекул растворенного вещества.

Безразмерную величину  $\lg I_0/I$  называют оптической плотностью, экстинкцией или погашением. Коэффициент  $k$ , часто называемый молекулярным коэффициентом поглощения, может быть найден как оптическая плотность при концентрации и толщине слоя, равных единице.

Законы поглощения света выполняются при соблюдении условия, указанного выше (отсутствие ассоциации частиц и молекул) в гомогенных и коллоидных системах.

Наиболее характерным для дисперсных систем оптическим явлением служит рассеяние света. При рассеянии света энергия падающего луча не переходит в тепловую, а снова испускается частицами в разных направлениях. Поэтому рассеянный свет можно наблюдать сбоку на темном фоне.

Систематическое изучение рассеяния света началось в середине XIX в. (Брюкке, 1852 г.; Фарадей, 1857 г.; Тиндаль, начиная с 1869 г.). Особенно подробные исследования были выполнены Дж. Тиндалем, который предложил простой метод наблюдения светорассеяния. По методу Тиндаля золь, находящийся в темном помещении, освещается с помощью проекционного фонаря. Видимый сбоку луч получил название конуса Тиндаля.

Теорию рассеяния света разработал Релей (1871—1899 гг.). Она применима к системам, содержащим непрозрачные частицы (золи диэлектриков) сферической формы с размерами во много раз меньше длины волны падающего света. Предполагается, что под действием электрического поля световой волны в частицах диэлектриков возникают индуцированные диполи, становящиеся новыми источниками излучения. Интенсивность света  $S_1$ , рассеиваемого частицей, определяется по формуле

$$S_1 = \frac{9\pi^2 (1 + \cos^2 \theta)}{2l^2 \lambda^4} \cdot \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 V^2 I_0. \quad (\text{VIII}, 4)$$

где  $\theta$  — угол между направлением падающего пучка и пучка рассеянного света;  $l$  — расстояние от сферической частицы при наблюдении рассеяния;  $V$  — объем частицы;  $\lambda$  — длина волны света;  $I_0$  — его интенсивность;  $n_1$  и  $n_0$  — показатели преломления частицы и среды.

Полная интенсивность света, рассеиваемого частицей во всех направлениях,

$$R_1 = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 V^2 I_0. \quad (\text{VIII, } 5)$$

Если в единице объема содержится  $N_1$  частиц, находящихся на достаточном удалении друг от друга, чтобы можно было пренебречь взаимодействием их электрических полей, интенсивность света, рассеиваемого этим единичным объемом дисперсной системы, равна

$$R_{N_1} = N_1 R_1. \quad (\text{VIII, } 6)$$

Из уравнения Релея (VIII, 4) и уравнения (VIII, 5) можно сделать следующие выводы. Рассеяние света тем значительнее, чем крупнее частицы (следует, однако, иметь в виду, что теория применима для случая, когда размер частиц не превышает  $1/20$  длины волны). На интенсивность рассеяния света огромное влияние оказывает его длина волны. Из (VIII, 4) и (VIII, 5) следует, что преимущественно рассеивается коротковолновое излучение (обращаем внимание:  $\lambda^4$  в знаменателе). Поэтому при освещении белым светом, который можно рассматривать как смесь лучей различной длины волны, рассеянный свет богаче коротковолновым излучением, а прошедший — длинноволновым. Интенсивность рассеянного света находится в прямой зависимости от разности показателей преломления дисперсной фазы и среды. При равенстве показателей преломления система практически не рассеивает свет. Интересно, что если при этом среда и дисперсная фаза отличаются показателями оптической дисперсии, то системы окрашены в яркие цвета (эффект Христиансена).

Рассеяние света наиболее заметно в дисперсных системах, однако и гомогенные системы рассеивают свет. Рассеяние света в газах, жидкостях и кристаллах, тщательно очищенных от различных включений, объясняется тепловым движением атомов и молекул, нарушающих их оптическую однородность. В результате такого движения концентрация атомов и молекул в одних частях системы превысит среднее значение, в других окажется ниже среднего. Теорию флуктуаций (отклонение от среднего в результате теплового движения) разработал, как уже указыва-



лось, М. Смолуховский. Основываясь на представлениях Смолуховского, А. Эйнштейн разработал теорию рассеяния света гомогенными системами (1910 г.). В 1944 г. П. Дебай показал, что изучение рассеяния света растворами высокомолекулярных соединений (синтетических полимеров, белков и др.) может быть использовано для определения молекулярных весов.

Особенностью рассеянного света является его поляризация, причем максимум степени поляризации наблюдается в направлении, перпендикулярном падающему лучу. Степень поляризации света, рассеянного в различных направлениях, зависит от формы частиц. Так, для сферических частиц излучение, наблюдаемое перпендикулярно падающему лучу, поляризовано полностью, а для час-

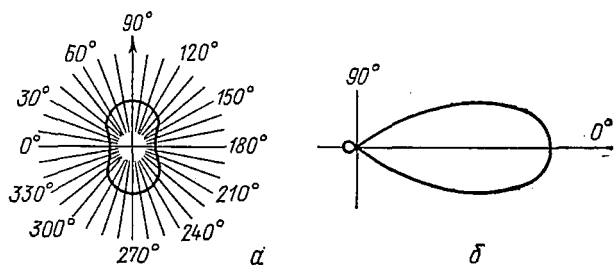


Рис. 70. Индикатрисы рассеяния света:

а — малыми частицами (в случае применимости теории Релея); б — крупными частицами

тиц, которые можно представить в виде очень тонких стержней, ориентированных перпендикулярно потоку света, поляризовано на 70%.

Изучение рассеяния света крупными частицами, сравнимыми по размеру с длиной волны, показывает, что зависимость интенсивности рассеянного света от размеров частиц и направления наблюдения довольно сложна. На рис. 70 показана интенсивность рассеянного света в зависимости от угла наблюдения. Векторные диаграммы такого типа называются индикатрисами рассеяния. Диаграмма рассеяния в случае применимости теории Релея имеет симметричный вид, а для больших частиц их форма более сложна.

Теория рассеяния света крупными сферическими частицами была разработана Г. Ми в 1908 г. На несферичес-

кие частицы теория рассеяния света была распространена Р. Гансом. Ми разработал также теорию рассеяния света электропроводящими частицами. Наиболее тщательно изучены оптические свойства золя золота, окраска которого изменяется по мере увеличения размеров частиц от ярко-красной до фиолетовой. Проверка теории Ми на зольях золота показала ее хорошее согласие с экспериментом.

Явления, связанные с рассеянием света, широко используются для установления формы и размеров частиц. Аналитический метод определения концентрации частиц, основанный на измерении интенсивности рассеянного света, называется нефелометрией. Схема нефелометра показана на рис. 71. В одну из его кювет наливают эталонный раствор, в другую — испытуемый. Интенсивности света, рассеиваемого суспензиями или зольями в обеих кюветах, можно уравнивать, подобрав соответствующую высоту  $b$  кюветы с испытуемым раствором. Отношение высот двух кювет обратно пропорционально отношению концентраций содержащихся в них частиц дисперсной фазы.

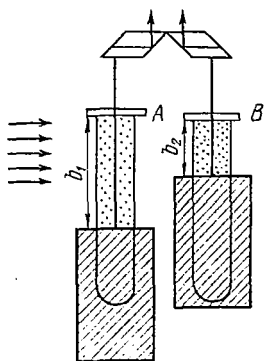


Рис. 71. Схема нефелометра: *A* — пробирка с эталонным раствором; *B* — пробирка с испытуемым раствором

В некоторых случаях предпочитают сравнивать интенсивности не рассеянного света, а интенсивности световых потоков, проходящих через рассеивающую среду. Этот метод анализа называется турбидиметрией. Интенсивность света, прошедшего через рассеивающую среду, можно определить по уравнению

$$I = I_0 e^{-hcl},$$

где  $c$  — концентрация частиц;  $l$  — толщина кюветы;  $h$  — коэффициент мутности.

В заключение отметим, что существуют эффекты, в некоторой степени напоминающие опалесценцию (рассеяние света), — флуоресценция и комбинационное рассеяние. В отличие от рассеяния света при флуоресценции и комбинационном рассеянии переходы электронов на различные энергетические уровни под действием квантов

света приводят к появлению излучений с длиной волны, отличающейся от падающего света.

**Ультрамикроскопия.** Дифракционная теория Аббе показывает, что разрешающая способность оптического микроскопа позволяет различать только те точки, расстояние между которыми не менее  $\lambda/(2n \cdot \sin \alpha)$  (где  $\lambda$  — длина световой волны,  $n$  — показатель преломления среды,  $\alpha$  — половина угла, под которым рассматривается частица). Расчеты, проведенные в соответствии с этой теорией, дают предельное значение частиц, видимых в микроскоп,  $2,5 \cdot 10^{-5}$  см, а в случае применения иммерсионных жидкостей —  $1,8 \cdot 10^{-5}$  см. Следовательно, коллоидные частицы не наблюдаются с помощью обычного оптического микроскопа.

В 1903 г. Р. Зигмонди и Г. Зидентопф предложили оптический метод изучения систем, содержащих частицы

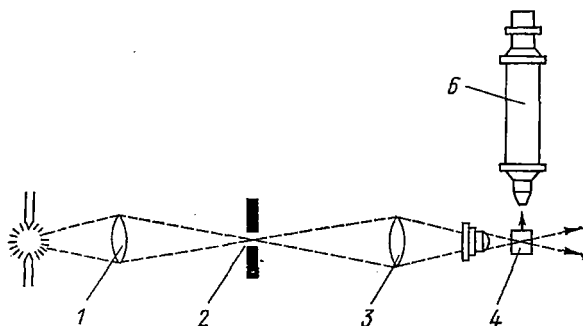


Рис. 72. Схема щелевого ультрамикроскопа:  
1, 3 — линзы; 2 — щель; 4 — камера с золевом; 5 — микроскоп

коллоидных размеров. По этому методу, называемому ультрамикроскопией, наблюдается свет, рассеянный одиночными частицами. Этот метод можно сравнить с наблюдением за движением отдельных пылинок, попавших в солнечный луч в темном помещении. Схема предложенного Зигмонди и Зидентопфом щелевого микроскопа показана на рис. 72. Свет от дуговой лампы фокусируется линзами в системе, частицы которой рассеивают свет. Чтобы выделить небольшое поле зрения под микроскопом, используется раздвижная щель, позволяющая вводить в изучаемый объект пучок света высотой в несколько мик-

рометров. В ультрамикроскопе Зигмонди и Зидентофа оптическая ось микроскопа перпендикулярна вводимому в объект лучу света. Э. Коттон и А. Мутон в 1903 г. сконструировали прибор, в котором направление светового луча и оптическая ось микроскопа совпадают. Для обеспечения темного фона в их приборе используется эффект полного внутреннего отражения.

Метод ультрамикроскопии дает возможность определить средние размеры частиц в золе. Для этого сосчитывают число частиц  $n$  в просматриваемом объеме  $v$ . Если общий объем системы  $V$ , а масса дисперсной фазы  $m$ , то средний объем частицы равен

$$\gamma = \frac{m}{d} \frac{v}{nV},$$

где  $d$  — плотность дисперсной фазы.

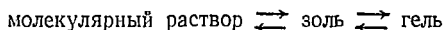
Ультрамикроскопия в некоторой степени позволяет судить о форме частиц, так как интенсивность света, рассеиваемого сферическими частицами, не изменяется со временем, а анизодиаметрические частицы вследствие вращательного броуновского движения мерцают.

Для изучения аэрозолей Б. В. Дерягин и Г. Я. Влащенко предложили поточный ультрамикроскоп. Воздух, содержащий аэрозольные частицы, проходит через камеру с постоянной объемной скоростью. Освещенность кюветы изменяется с помощью оптического клина. Так как рассеяние света частицей зависит от ее размеров, то с помощью оптического клина можно подбирать такую освещенность, при которой частицы до определенного размера не будут наблюдаться. Таким путем можно оценивать распределение частиц по размерам.

В настоящее время наиболее употребительным и надежным методом определения размеров частиц является электронная микроскопия. С помощью электронной микроскопии были изучены явления, сопровождающие образование и старение коллоидных систем. В частности, пользуясь этим методом, В. А. Каргин и Э. Я. Берестнева установили, что первой стадией получения зольей является появление частиц дисперсной фазы в виде аморфных агрегатов, которые спустя некоторое время могут перейти в кристаллическое состояние. Поскольку устройство и принцип работы электронного микроскопа изучаются в курсе физики, рассматривать его в нашем курсе нецелесообразно.

## ПОЛУКОЛЛОИДЫ

Системы, характеризующиеся равновесными переходами:



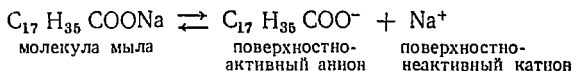
называются полуколлоидами, или семиколлоидами. Полуколлоидные системы образуют при растворении некоторые красители, мыла, таниды и другие соединения. Наиболее обширна и хорошо изучена группа поверхностно-активных соединений, растворы которых являются полуколлоидами. Особенности образования и поведения полуколлоидов в дальнейшем будут рассматриваться на примере этих веществ.

**Коллоидные поверхностно-активные вещества.** Коллоидными поверхностно-активными веществами называют соединения, способные не только концентрироваться на границе раздела фаз, что вообще характерно для всех поверхностно-активных соединений, но и образовывать мицеллярные системы. Эти вещества в настоящее время очень широко применяются в различных отраслях промышленности; по темпам роста производства они занимают одно из первых мест среди продукции химического производства. В настоящее время коллоидные поверхностно-активные вещества применяются для стирки и обработки тканей, как средства, облегчающие диспергирование твердых веществ, как эмульгаторы в производстве фармацевтических и косметических препаратов, как пенообразователи в противопожарной технике и во многих других случаях. В последнее время они начинают находить возрастающее применение в биологических исследованиях, например для деструкции биологических мембран (дезоксихолат натрия, тритон X-100 и др.), эмульгирования нерастворимых жидкостей.

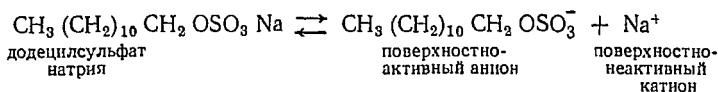
Коллоидные поверхностно-активные вещества весьма многообразны по строению. Они включают в себя следующие типы соединений: 1) ионогенные (анионактивные, катионактивные, амфолитные); 2) неионогенные.

Ионогенные коллоидные поверхностно-активные вещества диссоциируют в водных растворах, при этом анионактивные вещества образуют поверхностно-активные анионы, способные агрегировать друг с другом, образуя ми-

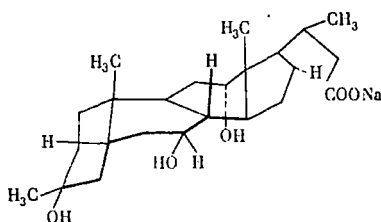
целлы, а катионактивные — поверхностно-активные катионы. Амфолитные коллоидные поверхностно-активные соединения диссоциируют с отщеплением малых поверхностно-неактивных катионов и анионов. Примером анионактивного вещества служит обычное мыло, диссоциирующее по схеме



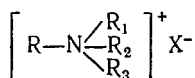
Подобным образом диссоциируют алкилсульфаты



К числу анионактивных соединений относится также алкилсульфонаты, например додецилсульфонат натрия ( $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ), соли желчных кислот, например холат натрия, формула которого такова:



Из катионактивных веществ наибольшее распространение получили четвертичные аммониевые соли, общую формулу которых можно записать следующим образом:



где R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — углеводородные радикалы; X<sup>-</sup> — атомы хлора, брома или иода; из углеводородных радикалов один содержит значительное число углеродных атомов, а три остальных небольшие, чаще всего этил или метил.

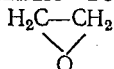
При диссоциации таких соединений образуются поверхностно-активные катионы и галогенид-ионы.

Пример амфолитного поверхностно-активного соединения — додецил-β-аланин C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH.

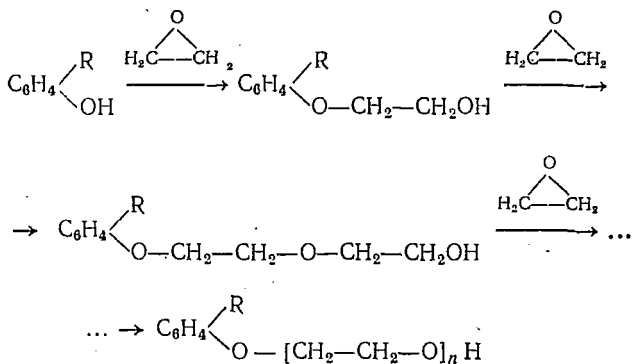
Вследствие сложности получения и дороговизны

амфолитные коллоидные поверхностно-активные соединения еще не получили широкого распространения. Однако изучению этих соединений уделяется внимание, так как многие из них обладают бактерицидным действием.

Неионогенные коллоидные поверхностно-активные вещества получают взаимодействием окиси этилена



со спиртами, фенолами, жирными кислотами и другими соединениями, содержащими полярные группы. Процесс получения неионогенных коллоидных поверхностно-активных соединений взаимодействием окиси этилена с фенолом протекает по схеме



В промышленном продукте ОП-7 радикал R содержит 8—10 атомов углерода, присоединенных молекул окиси этилена 6—7.

Изучение растворов коллоидных поверхностно-активных веществ показало, что их свойства претерпевают значительные изменения при переходе от очень низких концентраций к средним и высоким. На рис. 73 приведены результаты измерения эквивалентной электропроводности мыла как функ-

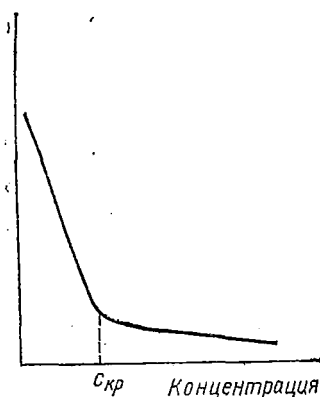


Рис. 73. Зависимость эквивалентной электропроводности коллоидных неионогенных поверхностно-активных веществ от концентрации

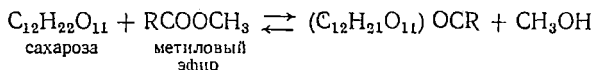
ции от концентрации (на оси ординат отложена эквивалентная электропроводность в степени —1). Резкое изменение характера кривой вблизи к  $c_{кр}$ , указывает на изменение состояния молекул растворенного вещества. Подобные закономерности установлены для растворов большого числа анионноактивных соединений. Для объяснения этого явления Дж. Мак-Бэн выдвинул гипотезу коллоидных электролитов, согласно которой значительное уменьшение электропроводности при высокой концентрации раствора связано с образованием мицелл из отдельных молекул мыла.

Факт образования мицелл в растворах коллоидных поверхностно-активных веществ получил подтверждение в результате изучения рассеяния света, осмотического давления, давления пара растворителя и др.

Важнейшей характеристикой полукolloидной системы служит критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Так называют минимальную концентрацию растворенного вещества, при которой можно экспериментально обнаружить коллоиднодисперсную фазу. Выражается ККМ в *моль/л* или в % растворенного вещества. Приведем критические концентрации мицеллообразования некоторых соединений (в *моль/л*):

Стеарат калия (50°C) . . . . .	0,0005
Олеат калия (25°C) . . . . .	0,0012
Пальмитат калия (50°C) . . . . .	0,0022
Додecilсульфат натрия (25°C) . . . . .	0,008
Додecilаммонийхлорид (30°C) . . . . .	0,014
Холат натрия (25°C) . . . . .	0,013
Дезоксихолат натрия (25°C) . . . . .	0,0021
Моностеарат сахарозы* (20°C) . . . . .	0,0000046
Монопальмитат сахарозы* (20°C) . . . . .	0,000011
(15) Оксиптиллированный нонилфенол** . . . . .	0,00012
(20) Оксиптиллированный нонилфенол** . . . . .	0,00016

\* Монопальмитат и моностеарат сахарозы относятся к классу непоногенных поверхностно-активных веществ. Сложные эфиры сахарозы обычно получают перэтерификацией по схеме



Эфиры сахарозы отличаются высокой поверхностной активностью и смачивающей способностью. Они хорошо стабилизируют эмульсии. Стеараты сахарозы нетоксичны, так как при гидролизе образуют стеариновую кислоту и сахара. В ряде стран эфиры сахарозы применяют в пищевой промышленности (при производстве маргарина, мороженого, шоколада и других продуктов). С использованием эфиров сахарозы выпускают некоторые фармацевтические препараты.

\*\* Число перед названием полноксиптиллированного соединения показывает, сколько молекул окиси этилена присоединило исходное вещество.



Критическую концентрацию мицеллообразования анион-активных веществ определяют по данным измерения эквивалентной электропроводности. В этом случае ККМ соответствует  $c_{кр}$  на рис. 73.

Широкое распространение получил метод определения ККМ по данным измерения поверхностного натяжения. При концентрациях, меньших ККМ, наблюдается быстрое падение поверхностного натяжения с ростом концентрации поверхностно-активного вещества. В области концентраций, соответствующей мицеллярной системе, поверхност-

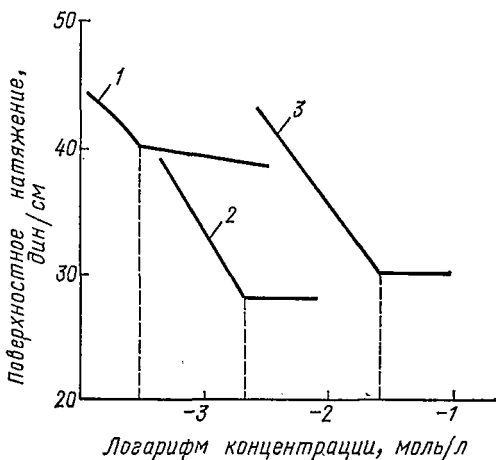


Рис. 74. Определение критической концентрации мицеллообразования методом измерения поверхностного натяжения

1 — оксиэтилированный нонилфенол; 2 — октилглюкозид; 3 — децилглюкозид

ное натяжение изменяется незначительно. Это вызвано тем, что на границе жидкость — газ адсорбируются молекулы, а не мицеллы. С повышением концентрации, начиная с ККМ, растет мицеллярная концентрация, а число молекул поверхностно-активного вещества в единице объема остается неизменным. Здесь уместна аналогия с насыщенными растворами, добавление к которым растворяемого вещества не повышает концентрацию, а лишь увеличивает массу осадка.

Для определения ККМ методом измерения поверхностного натяжения строят графики зависимости поверхност-

ного натяжения от логарифма концентрации (рис. 74). П. Дебай предложил определять критическую концентрацию мицеллообразования методом светорассеяния. Мицеллярные системы рассеивают свет значительно интенсивнее, чем молекулярные растворы. Достоинство метода также в том, что он дает возможность установить форму мицелл. Известно также определение ККМ по измерениям плотности растворов, показателя преломления, скорости звука и прочих показателей.

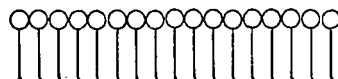
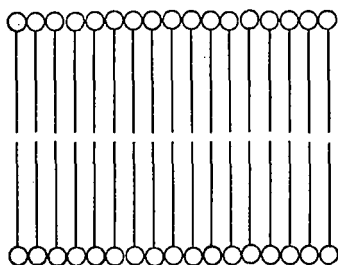
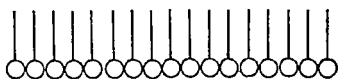
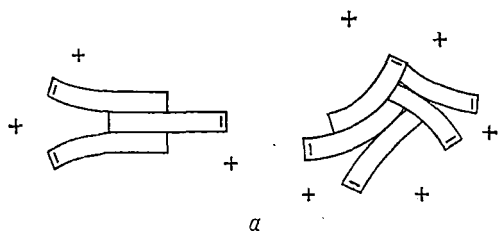
В результате изучения критических концентраций в растворах различных поверхностно-активных веществ установлены следующие закономерности: а) ККМ зависит от строения углеводородной части молекулы поверхностно-активного вещества и полярных групп; б) в случае одинаковых полярных групп меньшее значение ККМ соответствует соединению, неполярная часть которого содержит большее число углеродных атомов. В пределах одного и того же гомологического ряда между критической концентрацией мицеллообразования и числом углеродных атомов  $n$  существует зависимость

$$\text{ККМ} = e^{A-Bn}, \quad (\text{XI}, 1)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные, изменяющиеся с переходом к другому гомологическому ряду.

Влияние гидрофильных (полярных) групп на ККМ менее значительно, чем углеводородной части. При равной длине углеводородных цепей веществам, лучше диссоциирующим в воде, отвечает более высокая ККМ. Для неионогенных веществ характерен рост ККМ с увеличением числа присоединенных молекул окиси этилена. Определенное влияние на критическую концентрацию мицеллообразования оказывает температура. Обычно с повышением температуры она несколько увеличивается.

В настоящее время нет единого мнения относительно строения мицелл в растворах коллоидных поверхностно-активных веществ. Опираясь на различные особенности поведения этих систем, ряд авторов предполагают существование нескольких типов мицелл. Согласно Мак-Бэну в растворах коллоидных электролитов содержатся сферические и пластинчатые мицеллы (рис. 75). Их сочетание, как полагает Мак-Бэн, определяет форму кривой электропроводности. Существование пластинчатых мицелл доказал рентгенографическими исследованиями В. Филиппов. Пластинчатые мицеллы с уточнениями, предло-



*б*

Рис. 75. Сферические (а) и пластинчатые (б) мицеллы по Мак-Бэну

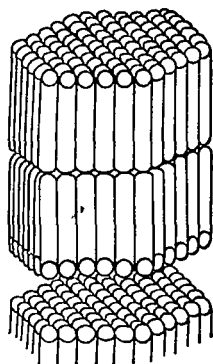


Рис. 76. Пластинчатая мицелла по Филлипову

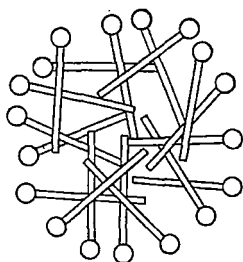


Рис. 77. Сферическая мицелла по Гартли

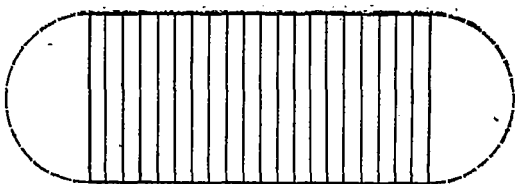
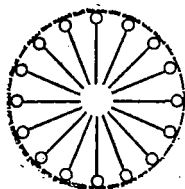


Рис. 78. Мицелла по Дебаю

женными Филипповым, схематически изображены на рис. 76. Одинаковые концы молекул, составляющих мицеллы, обращены друг к другу, причем неполярные части молекул образуют своего рода углеводородную фазу.

Г. Гартли предположил, что своеобразная углеводородная фаза в мицеллах менее упорядочена, чем полагали Мак-Бэн и Филиппов. Мицеллы, по Гартли, имеют сферическую форму (рис. 77). Гидрофильные группы располагаются на поверхности мицелл, а неполярные звенья молекул обращены в ее объем. Внутренняя часть таких мицелл близка по свойствам к жидким углеводородам. П. Дебай на основании данных по рассеянию света пришел к выводу, что мицеллы могут иметь палочкообразную форму. Мицелла, по Дебаю, состоит из большого числа плоских слоев, в каждом из которых полярные группы располагаются по окружности и обращены к воде, а углеводородные «хвосты» направлены друг к другу (рис. 78).

Методами светорассеяния и диффузии были определены размеры мицелл. Мицеллярная масса в зависимости от типа поверхностно-активного вещества колеблется от нескольких тысяч до сотен тысяч. Число молекул, составляющих мицеллу (число агрегации), также находится в широких пределах. В табл. 3 приведены мицеллярные массы и числа агрегации некоторых веществ.

Приведенные данные иллюстрируют две важные за-

Таблица 3

Мицеллярная масса и число агрегации некоторых коллоидных поверхностно-активных веществ в воде

Соединение	Мицеллярная масса	Число агрегации
Додecilсульфат натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$	26 000	90
Лаурат натрия $C_{11}H_{23}COONa$ . . . . .	12 400	56
Миристалат натрия $C_{13}H_{27}COONa$ . . . . .	23 800	95
Пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$ . . . . .	47 300	170
(8) Оксипропилированный октилфенол $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_8H$ . . . . .	208 000	373
(9) Оксипропилированный октилфенол $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$ . . . . .	81 300	135
(12) Оксипропилированный октилфенол $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}H$ . . . . .	53 500	73

кономерности: а) с увеличением гидрофильной части молекул снижаются мицеллярная масса и число агрегации;

б) в пределах одного и того же гомологического ряда с ростом углеводородной цепи повышается мицеллярная масса и число агрегации.

Значительные размеры мицелл коллоидных поверхностно-активных веществ и особенности их строения позволяют объяснить солюбилизацию. Солюбилизацией, или коллоидным растворением, называется самопроизвольное растворение в воде в присутствии добавок коллоидных поверхностно-активных веществ, которые обычно в воде

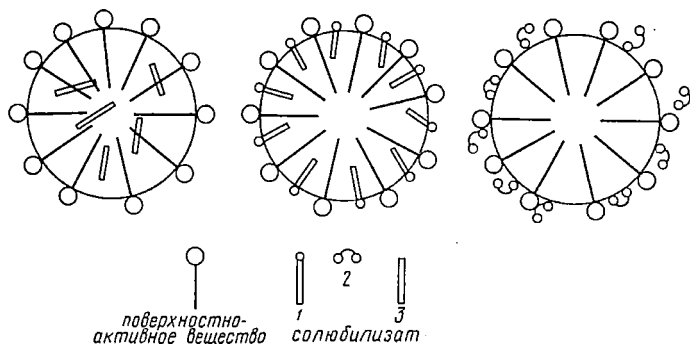


Рис. 79. Три возможных способа солюбилизации (по Александеру и Гаркинсу с сотрудниками):

1 — соединения с полярной группой и гидрофобной частью; 2 — соединения без гидрофобной части; 3 — неполярные соединения

не растворимы. Наиболее хорошо изучена солюбилизация углеводов и жирорастворимых красителей.

В зависимости от свойств вещества его солюбилизация осуществляется по одному из трех возможных способов (рис. 79). Солюбилизация неполярных соединений, например бензола, гексана, объясняется их внедрением в углеводородную часть мицеллы. Соединения, содержащие полярную группу, при солюбилизации располагаются в мицелле так, чтобы их углеводородный «хвост» находился внутри мицеллы, а полярная группа была обращена наружу. Для соединений, содержащих несколько полярных групп, наиболее вероятно адсорбция на поверхности мицеллы.

Солюбилизация возможна лишь при концентрации не меньше ККМ. Этим пользуются для определения ККМ, применяя в качестве солюбилизуемых соединений не растворимые в воде, но растворимые в углеводородах красители. После ККМ их содержание в системе возрастает

почти прямо пропорционально концентрации поверхностно-активного вещества. Экспериментально установлено, что солиобилизация углеводов падает с ростом длины цепи, а солиобилизующая способность поверхностно-активных веществ в пределах одного гомологического ряда возрастает по мере увеличения числа углеродных атомов. Неионогенные соединения отличаются меньшей солиобилизующей активностью по сравнению с ионогенными. Исключительно высока солиобилизующая активность биологически активных коллоидных электролитов — холата и дезоксихолата натрия. Это объясняется тем, что солиобилизация — один из первых актов усвоения животными жиров из пищи.

Практическое использование коллоидных поверхностно-активных веществ связано со следующими свойствами их растворов: высокой поверхностной активностью; способностью улучшать смачивание различных материалов; эмульгирующим действием; солиобилизацией; способностью образовывать прочные поверхностные слои на жидких и твердых поверхностях; склонностью к образованию гелей. Во многих случаях эффективность применения веществ определяется несколькими факторами одновременно. Например, многочисленными работами П. А. Ребиндера с сотрудниками, Б. Н. Тютюнникова, Дж. Мак-Бэна и других исследователей показано, что моющее действие определяется способностью коллоидных поверхностно-активных веществ смачивать ткани, снижать межфазное натяжение, образовывать прочные адсорбционные слои, солиобилизовать жировые загрязнения.

Фрагментирование клеточных мембран коллоидными поверхностно-активными веществами объясняется солиобилизацией липидов. С солиобилизацией, вероятно, связано усиление действия широко распространенных бактерицидных препаратов — фенола и его производных, ртутных соединений, сульфамидов и др. в присутствии некоторых анионоактивных соединений.

Полуколлоидные системы могут образоваться при растворении ряда соединений в углеводородах. Мицеллодерживающие системы в углеводородной среде образуют полиоксигетилированные жирные кислоты и определенные сложные эфиры, присоединившие небольшое число молекул окиси этилена, и мыла поливалентных металлов. Их изучают методами светорассеяния, рефрактометрии, солиобилизации водорастворимых соединений.

Мицеллы в углеводородных средах отличаются тем, что полярные группы составляющих их молекул направлены вовнутрь, а углеводородные части обращены к среде. Следовательно, внутреннюю часть мицелл можно рассматривать как своеобразную полярную микрофазу. Такие системы способны солюбилизировать полярные соединения. Солюбилизация в углеводородных средах называется обратной.

## Глава X

### МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

**Эмульсии.** Своеобразие эмульсий проявляется в том, что в зависимости от условий их образования любая из двух жидкостей, образующих дисперсную систему, может оказаться как дисперсной фазой, так и дисперсионной средой. Наиболее частый случай — эмульсия воды (В) и нерастворимой в ней органической жидкости, которую в дальнейшем будем называть маслом (М). Возможны два типа таких эмульсий: эмульсии, в которых дисперсной фазой является масло, и эмульсии с водной дисперсной фазой. Первый тип эмульсий называется эмульсиями масла в воде (сокращенно М/В), второй — эмульсии воды в масле (В/М).

Уже с давних времен (способы эмульгирования некоторых систем были известны еще древнегреческому врачу Галену) было замечено, что устойчивые эмульсии получаются при введении в систему специальных веществ, называемых эмульгаторами. Именно комбинация дисперсная фаза — дисперсионная среда — эмульгатор определяет важнейшие свойства и тип эмульсии.

**Методы установления типа эмульсий.** Чтобы выяснить, какая из двух жидкостей является дисперсной фазой эмульсии, используют различия их физико-химических свойств. Для выяснения типа эмульсий воды и масла чаще всего применяют кондуктометрический метод. Как известно, удельная электропроводность воды и ее растворов значительно больше (обычно не менее чем в  $10^4$  раз) удельной электропроводности нерастворимых в ней органических жидкостей. Электропроводность дисперсной системы в целом по порядку величины близка к электропроводности сплошной (дисперсионной) среды,

поэтому с помощью несложных приспособлений можно установить тип эмульсии. Если электропроводность эмульсии достаточно высока, это означает, что мы имеем дело с эмульсией типа М/В, в случае низкой электропроводности — В/М. Метод удобен и для определения типа эмульсии, взятой в очень малых количествах.

Надежность электрического метода определения типа эмульсии сохраняется лишь при условии, что фазы резко отличаются по электропроводности и расстояния между частицами дисперсной фазы сравнимы с их размерами. Это условие нарушается в концентрированных эмульсиях, где кондуктометрические методы не всегда применимы.

Тип эмульсии можно установить, используя также метод флуоресценции. Эмульсии В/М под действием ультрафиолетового излучения могут приобретать видимую в темной камере окраску; это их отличает от эмульсий М/В, которые обычно не флуоресцируют. Применимость метода также ограничена низкими и средними концентрациями дисперсной фазы.

Широко распространено определение типа эмульсии по растворимости красителей. Используют два сорта красителей: водорастворимые (гидрофильные) и маслорастворимые (олеофильные). Отбирают две пробы эмульсии. На поверхность одной из них наносят тонко измельченный порошок водорастворимого красителя, на поверхность другой высыпают порошок маслорастворимого красителя. Обе пробы осторожно перемешивают. Под микроскопом наблюдают за распределением окраски в объеме. Если окраска от водорастворимого красителя распространяется по всему объему, а в другой пробирке равномерная окраска не образуется, то эмульсия относится к типу М/В. Сплошное окрашивание системы маслорастворимым красителем свидетельствует об эмульсии В/М. Следует иметь в виду, что в этом методе надо тщательно относиться к выбору растворителей. Дело в том, что красителей как универсальных индикаторов типа эмульсии нет. Например, часто применяемый водорастворимый краситель фуксин не пригоден для изучения эмульсий воды и хлороформа, в котором он растворим.

Чтобы установить тип эмульсии, иногда применяют метод разбавления фаз. Основан он на том явлении, что эмульсия легко разбавляется жидкостью, служащей ее дисперсионной средой. Обычно испытания проводят с двумя каплями эмульсии, сравнивая их по разбавлению



водой и маслом. Метод недостаточно надежен, так как при разбавлении возможен переход дисперсной фазы в дисперсионную среду (более подробно такой процесс будет рассмотрен ниже).

В заключение укажем еще на один простой метод определения типа эмульсии — смачиванием фильтровальной бумаги. Если при нанесении капли эмульсии на бумагу жидкость быстро распространяется по поверхности, оставляя в центре небольшую каплю, то в большинстве случаев это означает водную дисперсионную среду. Указанный прием, однако, не пригоден для эмульсий воды в бензоле и в ряде других сочетаний.

**Свойства эмульсий.** Описывая свойства эмульсий, обычно пользуются такой классификацией по содержанию в них дисперсной фазы: а) разбавленные эмульсии, содержащие до 0,1% дисперсионной фазы (отношение объемов дисперсной фазы и дисперсионной среды  $10^{-3}$ ); б) концентрированные эмульсии, содержащие до 74% дисперсной фазы (отношение объемов фаз 2,84); в) высококонцентрированные эмульсии, содержащие более 74% дисперсной фазы. В разбавленных эмульсиях расстояние между частицами по крайней мере на десятичный порядок меньше самих частиц. В этом случае можно полностью пренебречь взаимодействием их друг с другом. Предел 74% устанавливается в качестве такового потому, что именно таково максимальное содержание моодисперсной фазы, состоящей из сферических капелек. При большем содержании дисперсной фазы должна происходить деформация капелек. Многие исследователи, в том числе П. А. Ребиндер с сотрудниками, показали, что при содержании дисперсной фазы 74% резко меняются некоторые свойства эмульсий.

**Вязкость эмульсий.** Для изучения вязкости и структурно-механических свойств эмульсий применимы методы, описанные в гл. VII. Вязкость эмульсий зависит от вязкости  $\eta_1$  дисперсной фазы, вязкости  $\eta_0$  дисперсионной среды, объемной концентрации  $\varphi$  дисперсной фазы и свойств эмульгаторов. Уравнение Эйнштейна (VII, 12), выведенное для систем с твердой дисперсной фазой, применительно к эмульсиям может использоваться, если вязкость дисперсной фазы намного выше вязкости среды. В 1932 г. Г. Тейлор вывел уравнение для эмульсий, в которых вязкости дисперсной фазы и дисперсионной среды сопоставимы. Уравнение Тейлора имеет вид

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + 2,5 \varphi \left( \frac{\eta_1 + \frac{2}{5} \eta_0}{\eta_1 + \eta_0} \right) \right]. \quad (X, 1)$$

От уравнения Эйнштейна оно отличается множителем  $\frac{\eta_1 + \frac{2}{5} \eta_0}{\eta_1 + \eta_0}$ . Так же, как и уравнение Эйнштейна, уравнение Тейлора выведено при условии, что взаимодействием между частицами можно пренебречь. Дж. Сибри на основании обширных исследований предложил следующее уравнение, устанавливающее зависимость вязкости эмульсии от содержания дисперсной фазы:

$$\eta = \eta_0 \left[ \frac{1}{1 - (h\varphi)^{1/3}} \right], \quad (X, 2)$$

где  $h$  — постоянная, называемая объемным фактором; для большинства эмульсий он близок к 1,3, но его точное значение зависит от типа эмульсии, свойств дисперсной фазы и эмульгатора.

Увеличение концентрации дисперсной фазы не только повышает вязкость эмульсий, но и рождает предельное напряжение сдвига. Прочность высококонцентрированных эмульсий настолько велика, что их можно механически обрабатывать: ломать, резать и т. п. Возникновение предельного напряжения сдвига в высококонцентрированных эмульсиях объясняется образованием пространственных структур, связывающих капельки дисперсной фазы, и упругими свойствами межфазных слоев, содержащих эмульгатор. Высококонцентрированные эмульсии по внешнему виду напоминают концентрированные растворы желатины, поэтому их часто называют желатинированными эмульсиями.

*Молекулярно-кинетические свойства эмульсий.* Капельки высокодисперсных разбавленных эмульсий участвуют в броуновском движении, проявляя тем самым молекулярно-кинетические свойства, общие для всех дисперсных систем. Крупные капельки всплывают или оседают в зависимости от разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Это явление так же, как и в случае суспензий, можно использовать для построения кривой распределения капелек по размерам. Однако седиментационный анализ эмульсий имеет особенности, связанные с неприменимостью уравнения Стокса в случае низковяз-

кой дисперсной фазы. В. Рыбчинский и И. Гадамард в 1911 г. вывели уравнение, связывающее скорость оседания (или всплывания)  $\omega$  сферических капелек, их вязкость  $\eta_1$ , радиус  $r$ , плотность среды  $d_0$ , плотность дисперсной фазы  $d_1$

$$\omega = \frac{2gr^2(d_1 - d_0)}{3\eta_0} \cdot \frac{\eta_1 + \eta_0}{3\eta_1 + 2\eta_0} \quad (X, 3)$$

Уравнение (X, 3) не всегда находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Одна из причин, вызывающих отклонения, — образование межфазного слоя с определенными механическими свойствами.

Отстаивание эмульсий, вызывающее разделение фаз, широко используется. Однако скорость этого процесса не всегда достаточно высока. Чтобы ускорить разделение фаз, применяют центрифугирование. Интересно, что одним из первых аппаратов, предназначенных для этой цели, был молочный сепаратор. В настоящее время центрифугированием очищают нефть от воды, разделяют жидкости в лабораторных условиях.

**Способы получения эмульсий.** Подобно другим дисперсным системам эмульсии получают двумя способами: диспергированием и конденсированием. Тип эмульсии, получаемой диспергированием, зависит от порядка смешения фаз, природы и способа введения эмульгатора, техники эмульгирования. Чтобы получить нужный тип эмульсии, придерживаются ряда правил. Одно из них касается порядка смешения фаз. Если желательно получать эмульсию М/В, то масляную фазу по частям добавляют к воде, причем эмульгатор в зависимости от конкретных условий растворяют перед смешением фаз либо в воде, либо в масляной фазе. Системы В/М непосредственно образуются при добавлении воды в масляный раствор эмульгатора. Это правило выполняется только при введении небольших количеств дисперсной фазы. В противном случае может произойти обращение фаз, т. е. дисперсная фаза станет дисперсионной средой.

Эмульсии, стабилизированные мылами, можно получать с одновременным проведением химической реакции на границе раздела. Для этого смешивают масляный раствор соответствующей жирной кислоты с водным раствором щелочи. Устойчивость эмульсии обеспечивается образованием мыльной пленки, обволакивающей капельки дисперсной фазы. В зависимости от соотношения вводимых ве-

ществ таким способом можно получать эмульсии М/В и В/М.

Смешение фаз и диспергирование при получении эмульсий проводят в приборах разнообразных конструкций. В простейшем из них эмульсия образуется при вливании струи одной жидкости в объем другой. Эффективность эмульгирования определяется скоростью струи, причем существует критическая скорость, ниже которой эмульгирование не происходит. В промышленности и лабораторной практике смешение фаз часто осуществляют в аппаратах с мешалками различных видов. Хотя метод достаточно прост, он не пригоден для получения высокодисперсных систем. Наиболее эффективный аппарат для получения эмульсий — коллоидная мельница. Ее устройство рассмотрено в гл. I.

Полученные с помощью перечисленных методов и некоторые природные эмульсии, например молоко, отличаются полидисперсностью и довольно крупными каплями дисперсной фазы. Их хранение и использование часто сопряжено со значительными трудностями, так как они легко расслаиваются. Вторичное уменьшение размеров капелек, сопровождающееся выравниванием их размеров, называется гомогенизацией. Гомогенизацию осуществляют, продавливая исходные эмульсии через небольшие отверстия при очень высоких давлениях в (промышленном производстве давление достигает 350 атм). Такой способ нашел широкое применение, особенно в молочной промышленности. Гомогенизированное молоко может храниться, не отстаиваясь, в течение нескольких месяцев.

Механизм образования высокодисперсных эмульсий можно представить так. В результате продавливания эмульсии через небольшие отверстия или через зазор между ротором и статором коллоидной мельницы возникают высокие скорости сдвига. Вследствие этого капельки эмульсии вытягиваются и принимают нитеобразную форму. Достигнув определенной длины, зависящей от межфазного натяжения и вязкости жидкости, масляная нить разрывается, образуя более мелкие капли.

Устойчивые эмульсии получают с помощью ультразвука. Пользуясь этим методом, следует учитывать, что ультразвуковые колебания способны изменять свойства эмульгатора. В ряде случаев, особенно при работе с биологическими объектами, такое воздействие нежелательно.

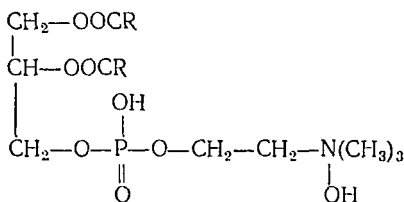
В заключение рассмотрим интересное явление, относящееся к получению эмульсий, — самопроизвольное эмульгирование. Оно заключается в том, что эмульсия двух соприкасающихся жидкостей образуется без внешнего перемешивания. Более того, легкое масло может эмульгироваться в воде, плотность которой выше, и наоборот. Самопроизвольное эмульгирование наблюдается, когда межфазное натяжение на границе вода — масло снижено введением эмульгатора до очень малой величины. Существует несколько объяснений этого явления. По одному из них эмульгирование вызывается химической реакцией на границе раздела фаз. Этим, в частности, объясняется образование эмульсий при насаивании на водный раствор щелочи масляного раствора органической кислоты. В соответствии с другой гипотезой самопроизвольное эмульгирование вызывается диффузионным потоком вещества, проходящего из одной фазы в другую. Поток увлекает с собой частицы одной фазы и распределяет их в объеме другой.

**С в о й с т в а э м у л ь г а т о р о в.** В качестве эмульгаторов применяют соединения, растворимые в одной из фаз эмульсии, и твердые вещества. Первая группа эмульгаторов обширнее и чаще применима на практике. Она включает в себя огромное число природных и синтетических соединений, среди которых особое место занимают коллоидные поверхностно-активные вещества.

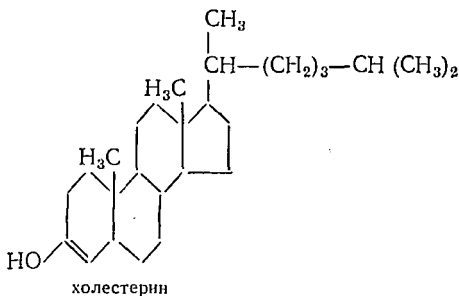
Поверхностно-активные эмульгаторы хорошо стабилизируют как эмульсии М/В, так и В/М. Их действие зависит от того, каково сочетание полярной группы и углеводородной части молекулы. В качестве характеристики соотношения между действием полярной и неполярной частей молекулы У. Гриффин предложил эмпирическую шкалу значений гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). По этой шкале соединениям, содержащим значительные углеводородные радикалы, отвечает низкое значение ГЛБ. По шкале Гриффина эмульгаторы занимают промежуточное значение между соединениями, в которых преобладает влияние полярной части, и соединениями, на свойства которых большее влияние оказывает неполярная часть молекулы. Этому условию соответствует такое строение ПАВ, при котором энергия взаимодействия его с водой (средство к воде) в незначительной мере отличается от сродства к маслу. Иначе говоря, «втягивание» молекул эмульгатора в объем одной фазы компенсируется противоположным по направ-

ленности действием другой. Таким образом, энергетически выгодным оказывается положение молекулы между двумя фазами.

До настоящего времени не выяснена специфичность действия эмульгатора: почему одни эмульгаторы лучше стабилизируют эмульсии М/В, а другие — В/М. Для объяснения избирательного действия эмульгаторов было предложено несколько качественных теорий, но ни одна из них не может считаться вполне удовлетворительной. Поэтому на практике руководствуются эмпирическими закономерностями. Например, установлено, что в отличие от мыл щелочных металлов мыла магния, стронция, железа, алюминия и других поливалентных металлов стабилизируют главным образом эмульсии В/М. Интересными свойствами обладают природные эмульгаторы лецитин и холестерин



лецитин



В формуле лецитина группа RCOO представляет собой остаток жирной кислоты (стеариновой, олеиновой, линолевой). Лецитин и другие фосфолипиды — важнейшие составляющие части различных биологических объектов. Лецитин — прекрасный стабилизатор эмульсий М/В. Холестерин стабилизирует эмульсии В/М. Корран изучал эмульгирующее действие смеси этих веществ в системе вода — оливковое масло. Он нашел, что при отношении количества

лецитина к количеству холестерина в смеси выше 8 получают эмульсии М/В, а при меньшем отношении — В/М.

Из других природных эмульгаторов хорошо изучены сапонины и белки — альбумин, казеин и др. Они стабилизируют эмульсии М/В. Стабилизирующее действие белков объясняется их адсорбцией на границе раздела фаз с образованием прочных защитных слоев. В качестве стабилиза-

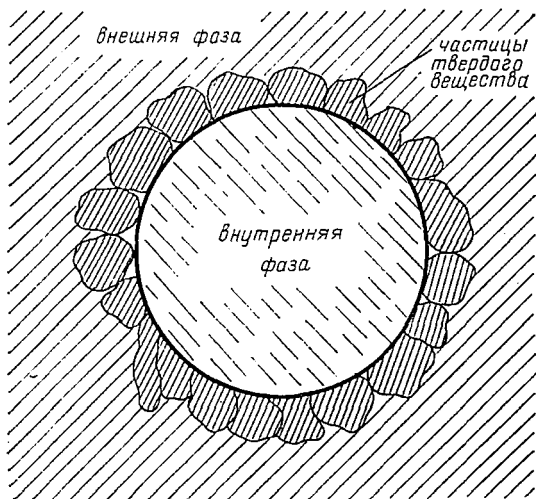


Рис. 80. Стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами

торов эмульсий В/М применяют высокомолекулярные соединения, растворимые в масляной фазе, например каучук. В пищевой промышленности и фармацевтическом производстве для получения эмульсий В/М применяют стеарат и пальмитат сахарозы, а также полиоксиэтилированные сложные эфиры.

Эмульсии обоих типов получают в присутствии твердых эмульгаторов: тонко измельченных порошков солей металлов, различных глин (преимущественно бентонита). Тип эмульсии зависит от свойств твердой поверхности эмульгатора; решающую роль играет смачивание. Гидрофильные порошки стабилизируют, как правило, эмульсии М/В, а порошки с гидрофобной поверхностью — эмульсии В/М. На рис. 80 показана стабилизация эмульсий порошками.

Обращение фаз эмульсий. Обращением (инверсией) фаз называют изменение типа эмульсии, т. е. переходы эмульсия М/В → эмульсия В/М и эмульсия В/М → эмульсия М/В. Для изучения обращения фаз эмульсии можно воспользоваться любым методом, позволяющим надежно установить тип эмульсии.

Обращение фаз эмульсии вызывается различными способами. Важнейшие из них — добавка эмульгатора проти-

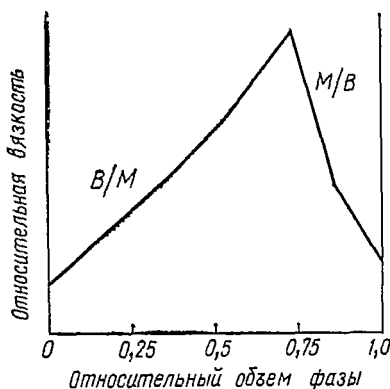


Рис. 81. Вязкость эмульсий в зависимости от соотношения между фазами

воположного действия (эмульгатора - антагониста), введение в эмульсию веществ, взаимодействующих с эмульгатором, добавка электролита, повышение концентрации дисперсной фазы. С первым способом мы частично ознакомились, изучая свойства лецитина и холестерина. Лецитино-холестериновый антагонизм, с которым связано обращение фаз эмульсий при изменении соотношения этих

эмульгаторов, возможно, играет значительную роль в биологических процессах, поскольку очень часто лецитин и холестерин присутствуют вместе.

Введение в эмульсии добавок с целью обращения фаз хорошо изучено на примере эмульсии растительных масел, стабилизированных натриевыми мылами. Обращение фаз вызывается добавкой  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  и других солей щелочноземельных металлов. Их действие объясняется образованием кальциевых, стронциевых и других мыл по реакции обмена. Как указывалось выше, эти мыла стабилизируют эмульсии В/М.

Обращение фаз эмульсий при достижении определенной концентрации дисперсной фазы встречается довольно часто. Наглядное изменение свойств эмульсий, связанное с обращением их, дает рис. 81, на котором показана зависимость относительной вязкости от объемной концентрации воды (данные получены Ф. Шерманом). Пик вязкости при 74% соответствует точке обращения фаз. Одной из



причин обращения фаз при высоких концентрациях дисперсной фазы могут быть такие геометрические соотношения, при которых минимуму поверхности раздела соответствует система с большей по объему дисперсной фазой.

Многие исследователи изучали влияние электролитов на эмульсии. Было установлено, что в ряду ионов поливалентных металлов инвертирующая способность, т. е. способность вызывать обращение фаз эмульсии М/В, падает в следующем порядке:



Предполагается, что масляные капельки в эмульсиях обладают поверхностным зарядом и окружены слоем противоионов. Обращение эмульсий связывается с действием ионов на двойной электрический слой. В результате сжатия двойного электрического слоя ослабевают силы отталкивания между капельками, и они слипаются друг с другом, заключая между собой воду. Таким образом, вода оказывается дисперсионной средой.

К явлению обращения фаз близка еще одна особенность эмульсий—способность образовывать множественные эмульсии. В промежуточной области объемных соотношений никакой тип эмульсий не является предпочтительным, и, следовательно, система в равной мере способна образовывать эмульсии М/В и В/М. Поэтому по соседству с точкой обращения фаз возможно содержание в дисперсной фазе еще более мелких капелек жидкости, составляющей дисперсионную среду. Такие более сложные системы можно записать как эмульсии М/В/М или В/М/В. Известны даже пятикратные эмульсии М/В/М/В/М. Эмульсии, в которых дисперсная фаза содержит капельки дисперсионной среды, называют множественными.

**Аэрозоли.** Принято различать аэрозоли, образующиеся в земной атмосфере в результате протекания различных природных процессов, и аэрозоли, получаемые в результате производственной деятельности человека. Первые называются естественными, вторые — техническими. Технические аэрозоли образуются в процессе добычи и переработки руд, угля, измельчения материалов, производства цемента, сжигания топлива (особенно с большим содержанием золы) и др. Промышленные аэрозоли в подавляющем большинстве случаев крайне нежелательны, так как они создают угрозу здоровью человека и наносят ущерб природе. По мере развития промышленного производства

борьба с такими аэрозолями становится все более актуальной задачей.

Аэрозоли, получаемые для их использования в сельском хозяйстве (например, для обработки посевов инсектицидами), в промышленности (для окраски) и в других отраслях народного хозяйства, способствуют росту производительности труда. Искусственные аэрозоли уже свыше 100 лет используются в медицине для ингаляций. В настоящее время они широко применяются для лечения органов дыхания. Именно аэрозольное лечение оказалось наиболее эффективным средством борьбы со многими заболеваниями верхних дыхательных путей. В настоящее время, применяя разнообразные лекарственные препараты в виде аэрозолей, лечат простудные, инфекционные и аллергические заболевания легких, бронхов, горла и носа.

В развитие науки об аэрозолях значительный вклад внесли советские ученые Б. В. Дерягин, Н. А. Фукс, И. В. Петрянов, С. С. Духин, П. С. Прохоров и др.

Способы получения аэрозолей. Подобно системам с жидкой дисперсионной средой аэрозоли получают двумя способами — конденсацией и диспергированием. Рассмотрим наиболее употребительные дисперсионные способы.

1. Разбрызгивание в электрическом поле. По этому способу аэрозоли получают распылением вещества, например, из пульверизатора, соединенного с одним из полюсов источника электрического напряжения. Получающиеся аэрозоли достаточно устойчивы. В настоящее время выпускаются промышленные аппараты для получения аэрозолей лекарственных веществ таким способом.

2. Распыление раствора сжатым воздухом. Этот способ — один из самых старых. Для его осуществления используется пульверизаторы различных конструкций.

3. Разбрызгивание с помощью ультразвука. Этот метод позволяет получать аэрозоли с высокой концентрацией дисперсной фазы. Его используют для генерирования в виде аэрозолей водных растворов антибиотиков.

4. Разбрызгивание жидкостей ультрацентрифугой. Таким способом можно получать аэрозоли различных водных растворов в значительных объемах.

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей. Принципиальное отличие аэрозолей от систем с жидкой дисперсионной средой заключает-

ся в том, что длина свободного пробега молекул в газе может быть больше размеров частиц дисперсной фазы.

Согласно молекулярно-кинетической теории газов длину свободного пробега молекулы, равную среднему пути между столкновением ее с другими молекулами, вычисляют по уравнению

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}, \quad (\text{X}, 4)$$

где  $\sigma$  — диаметр молекул;  $n$  — число молекул в единице объема, равное  $kT/P$  (здесь  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — температура;  $P$  — давление). Следовательно,

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P}. \quad (\text{X}, 5)$$

По порядку величины при атмосферном давлении длина свободного пробега молекул газа составляет около  $10^{-5}$  см. Длина свободного пробега молекул жидкости примерно равна их радиусу, т. е. по порядку величины близка к  $10^{-8}$  см.

При изучении молекулярно-кинетических свойств аэрозолей последние целесообразно разделить на два класса: аэрозоли с отношением длины пробега молекул к размерам частиц  $\lambda/r \gg 1$  и аэрозоли с  $\lambda/r \ll 1$ . Оседание сферических частиц дисперсной фазы аэрозолей при  $\lambda/r \ll 1$  удовлетворяет уравнению Стокса

$$F_c = 6\pi\eta r\omega.$$

Уравнение Стокса не соблюдается при длине пробега, соизмеримой с размерами частиц. Для этого случая Кеннингем предложил уравнение

$$F_k = \frac{6\pi\eta r\omega}{1 + A \frac{\lambda}{r}}. \quad (\text{X}, 6)$$

Значение постоянной  $A$ , входящей в (X, 6), было найдено Милликенем ( $A = 0,864$ ).

Уравнение Стокса не соблюдается не только для очень малых аэрозольных частиц, но и для весьма крупных (больше 20—30 мкм). Гидродинамическое сопротивление среды при оседании крупных частиц описывается уравнением Осеена

$$F_o = 6\pi\eta r\omega \left( 1 + \frac{3}{8} \frac{rd_0\omega}{\eta} \right), \quad (\text{X}, 7)$$

где  $d_0$  — плотность среды.

Все приведенные выше формулы применимы только для описания движения твердых сферических частиц. Для аэрозолей с жидкой дисперсной фазой предложены уравнения, учитывающие вязкость дисперсной фазы.

Вязкость газовой среды на несколько десятичных порядков ниже вязкости жидкостей. Поэтому броуновское движение аэрозольных частиц более интенсивно, чем в лиозолях. Например, среднее квадратичное смещение частицы в воздухе, вязкость которого при 20 °С равна  $1,80 \cdot 10^{-4}$  *снз*, должно превышать среднее квадратичное смещение таких же частиц в воде (ее вязкость равна приблизительно 1 *снз*) в 5000 раз.

Экспериментальные исследования подтверждают применимость теории броуновского движения Эйнштейна и Смолуховского. Однако и в этом случае необходимо учитывать отношение длины свободного пробега молекул к размерам частиц дисперсной фазы. При  $\lambda/r < 1$  формула Эйнштейна—Смолуховского выполняется в виде

$$\bar{x}^2 = \frac{kT}{3\pi\eta r} t.$$

Для меньших частиц вводится поправка Кенингема, и формула приобретает вид

$$\bar{x}_k^2 = \frac{kT(1 + A\lambda/r)}{3\pi\eta r} t. \quad (\text{X}, 8)$$

Электрические свойства аэрозолей. Аэрозольные частицы приобретают электрический заряд либо в процессе своего образования, либо находясь во взвешенном состоянии. Образование заряженных частиц наблюдается при разбрызгивании полярных жидкостей. Причина появления заряда у частиц, находящихся во взвешенном состоянии,— захват газовых ионов.

В атмосфере всегда присутствуют ионы, появление которых вызвано, в частности, действием естественной радиации. Для получения заряженных аэрозолей в промышленном масштабе концентрация атмосферных ионов недостаточна. В этих случаях ионизацию воздуха вызывают с помощью различных методов. Наиболее распространена ионизация с помощью коронного электрического разряда. Она положена в основу электроосадителей — аппаратов, предназначенных для очистки газов от частиц дисперсной фазы.

Промышленные установки, в которых применяется электростатическое поле для улавливания заряженных частиц, называются электрофильтрами. Схема одной из конструкций электрофильтра показана на рис. 82. Катодом в этой установке служит металлический стержень. В зоне, примыкающей к катоду, происходит ионизация воздуха, и частицы заряжаются. Приобретенный заряд частицы осаждаются на поверхности металлической трубы, через которую пропускается аэрозоль. Эффективная работа электрофильтра требует весьма высокой разности потенциалов, достигающей нескольких сотен тысяч вольт.

Электризация аэрозолей в процессе получения придает им устойчивость, так как взаимное отталкивание одноименно заряженных частиц предотвращает коагуляцию. Аэрозоли, частицы которых имеют одинаковый по знаку заряд, называются униполярными. Униполярно заряженные аэрозоли применяются в медицине, сельском хозяйстве, промышленности (окраска в электростатическом поле).

Милликен, определяя заряд электрона, разработал метод наблюдения за заряженными частицами в электростатическом поле, при котором подбирается такая разность потенциалов на обкладках конденсатора, чтобы частица могла витать неограниченно долго. Метод Милликена оказался весьма плодотворным. Поддерживая частицу в витающем состоянии, можно, например, изучать броуновское движение, причем с одной и той же частицей можно проводить до нескольких тысяч измерений.

Термофорез и фотофорез аэрозольных частиц. Термофорезом называется движение аэрозольных частиц вблизи нагретых тел.

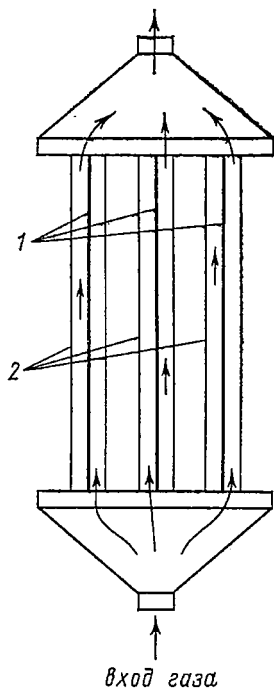


Рис. 82. Схема электрофильтра:  
1 — катод; 2 — трубчатый анод

Наиболее удобно наблюдать термофорез при боковом освещении аэрозоля. Подобно тому, что наблюдается в ультрамикроскопе, на черном фоне частицы аэрозоля при достаточно интенсивном освещении видны как светящиеся точки. Если в освещаемую таким способом систему поместить нагретое тело, то можно обнаружить, что на некотором расстоянии от него частицы дисперсной фазы практически отсутствуют. Возле нагретого тела появляется зона, в которой нет частиц, рассеивающих свет. Эта зона называется темной (таким названием подчеркивается отсутствие рассеяния света) или обеспыленной (это название дается потому, что в ней не содержатся аэрозольные частицы). Толщина зоны, не содержащей частиц дисперсной фазы, зависит от разности температур нагретого тела  $T_1$  и газовой среды  $T_2$ . По данным Уотсона, толщина темной зоны  $A$  определяется по формуле

$$A = K (T_1 - T_2) h^{-b}, \quad (X, 9)$$

где  $K$  и  $b$  — постоянные;  $h$  — конвекционная потеря тепла с единицы поверхности тела.

Термофорез вызывается тем, что удары молекул со стороны нагретого тела и со стороны объема среды различны, так как вблизи нагретого тела кинетическая энергия молекул дисперсионной среды выше. На поверхность частицы, обращенную к нагретому телу, передается больший момент количества движения. Теория термофореза разработана Б. В. Дерягиным, С. П. Бакановым и Ю. И. Яламовым. В последнее время Дерягин и Яламов распространили теорию на случай термофореза капель летучих веществ. Термофорез проявляется также в оседании аэрозольных частиц на холодных предметах, располагаемых вблизи источников тепла. Это явление, называемое термопреципитацией, используется для осаждения частиц газовой фазы.

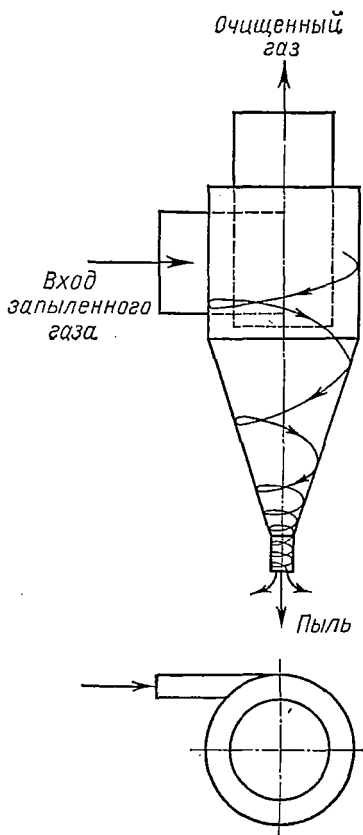
К термофорезу близко явление, названное Эренхафтом фотофорезом. Фотофорезом называется упорядоченное движение частиц дисперсной фазы аэрозоля при интенсивном освещении. Существуют положительный и отрицательный фотофорез. Первый проявляется как движение частиц от источника света, второй, наоборот, характеризуется движением частиц по направлению к источнику света. В максимальной мере фотофорез наблюдается в случае окрашенных частиц. Фотофорез белых и бесцветных частиц мал.

Коагуляция аэрозолей и осажде-

ние аэрозольных частиц. Хотя аэрозоли — неустойчивые дисперсные системы, чему способствует интенсивное броуновское движение и отсутствие факторов стабилизации, характерных для лиозолей, во многих случаях скорость их естественной коагуляции недостаточна. Это в первую очередь относится к процессам очистки газов промышленного производства. Чтобы увеличить число соударений, применяют звуковые колебания частотой 1—10 кГц. Иногда скорость коагуляции повышают, вводя в данную систему с газовой дисперсной фазой другой аэрозоль с более крупными частицами. Крупные частицы служат ядрами конденсации, на которых скапливаются мелкие частицы коагулируемого аэрозоля.

Коагуляция аэрозолей приводит к образованию в большинстве случаев довольно крупных агрегатов, быстро оседающих в газовой среде. Улавливание агрегатов, образующихся при коагуляции, и крупных первичных частиц проводят в специальных камерах — пылеуловителях, в которых газовый поток с грубыми частицами пропускают между двумя параллельными пластинами. Длину камеры выбирают с расчетом, чтобы частицы выбранного размера успевали осесть на пластине. Наиболее эффективны камеры, в которых расстояние между пластинами мало.

Для очистки газов от более мелких частиц используют центробежную силу. Широкое практическое применение нашли аппараты, называемые циклонами. Циклон



•Рис. 83. Схема циклона

(рис. 83) — цилиндрический резервуар с коническим дном. Газ, содержащий частицы дисперсной фазы, вводится в циклон по касательной к стенке цилиндра и, совершая вращательное движение в аппарате, выбрасывается в атмосферу или поступает на дальнейшую обработку. С помощью циклона осаждают частицы более 1 мкм.

Распространена очистка газов от аэрозольных частиц фильтрованием. Чаще всего применяют бумажные, асбестовые и тканевые фильтры. Наиболее тонкая очистка достигается на фильтрах из пористых керамических материалов (поролитовые фильтры). На стр. 171 рассмотрено устройство одного из наиболее эффективных устройств для очистки газов — электрофильтра. В электрофильтрах достигается прочное прилипание частицы к поверхности.

Следует отметить, что способность частиц прилипать к поверхности существенно влияет на работу очистного устройства. Смазки улучшают прилипание; влияют не только свойства смазочного материала, но и толщина его слоя на поверхности.

Осаждение жидких капель на поверхности, смоченной этой же жидкостью, приводит к слиянию капли с жидкостью. Однако столкновение жидких частиц с жидкой поверхностью или друг с другом может быть упругим. Отражение водяных капель при столкновениях наблюдал Релей, который установил некоторые особенности этого явления. На эффективность столкновений влияет, в частности, содержание газов, хорошо растворимых в воде. Б. В. Дерягин и П. С. Прохоров показали, что слияние водных капель облегчается с повышением влажности газовой среды.

Эффективность использования аэрозолей в медицинской практике изучают на аэрозолях практически безвредных веществ (хлористого натрия, окислов железа и др.). С их помощью удалось установить степень осаждения частиц в дыхательной системе как от размера частиц, так и от режима дыхания.

**Пены.** Для получения пен через раствор пропускают газ или же раствор просто встряхивают на воздухе. Так как в чистых низковязких жидкостях пены обычно не образуются, то для их получения следует вводить добавки специальных веществ — пенообразователей. В зависимости от типа использованного пенообразователя пены сохраняются от нескольких секунд до нескольких часов. Различие пенообразователей проявляется не толь-



ко в устойчивости пен, но и во влиянии их концентраций на устойчивость.

Барч (1926 г.), изучая устойчивость пен растворов низкомолекулярных спиртов и жирных кислот в воде, показал, что максимуму устойчивости пены отвечает определенная концентрация пенообразователя. Концентрация, при которой наблюдается максимум устойчивости пены, как правило, снижается в гомологическом ряду с увеличением числа углеродных атомов. Насколько велико может быть различие между этими концентрациями, можно судить по такому примеру: оптимальная концентрация этилового спирта  $0,3$  моль/л, октилового —  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В отличие от низкомолекулярных спиртов и органических кислот другая группа пенообразователей, к которой относятся мыла, сапонины (гликозиды; выделяемые из растений) и белки, способствует образованию пен в водных растворах, устойчивость которых непрерывно повышается с ростом концентрации.

Относительное содержание фаз в пене характеризуется ее кратностью, представляющей собой отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости. При высокой кратности пены пузырьки газа образуют многогранные ячейки, отделенные друг от друга тонкими пленками жидкости. Свойства пены в значительной степени определяются свойствами таких пленок. В связи с этим проводятся многочисленные исследования свободных пленок в виде колец, натягиваемых на проволочный каркас. Такие пленки называются двусторонними.

В качестве характеристик структурно-механических свойств адсорбционных слоев в двусторонних пленках принимают поверхностную вязкость и поверхностное напряжение сдвига. Термин «поверхностная вязкость» является распространением понятия обычной вязкости на двумерные системы. Поверхностная вязкость выражается в  $\text{дн} \cdot \text{сек} \cdot \text{см}^{-1}$ , обычная же вязкость объемных систем — в  $\text{дн} \cdot \text{сек} \cdot \text{см}^{-2}$ . Поверхностное напряжение сдвига выражается в  $\text{дн} \cdot \text{см}^{-1}$ . Структурно-механические свойства поверхностных слоев подобны свойствам объемных систем. Например, как установил А. А. Трапезников с сотрудниками, адсорбционные слои лаурилсульфата в водных растворах с добавкой лаурилового спирта имеют два участка постоянной вязкости. Изучение структурно-механических свойств адсорбционных слоев в пленках пены важно для понимания природы устойчивости пен.

Особенностью пен как ячеистых систем является резкое различие кривизны жидкости в пленке и тех участках, где сходятся три пленки (эта область называется областью Плато), образуя ребра. Как было показано при описании поверхностных явлений, гидростатическое давление в жидкости тем меньше, чем больше кривизна ее поверхности. Поэтому жидкость отсасывается из пленок в области Плато, и они становятся тоньше. Под действием силы тяжести жидкость стекает вниз. Плато объяснял устойчивость пен тем, что вследствие вязкостного эффекта пленки утончаются медленно. Эти представления были развиты П. А. Ребиндером для случая пенообразования в растворах мыл, сапонинов и белков. По П. А. Ребиндеру, структура, образующаяся в пленках, препятствует разрушению пленок.

Сопротивление утончению пленок растворов низкомолекулярных пенообразователей было объяснено Гиббсом как результат квазиэластичности таких пленок. Согласно Гиббсу в местах растяжения адсорбционных слоев нарушается адсорбционное равновесие, что повышает в этих местах поверхностное натяжение. Таким образом, появляется сила, противодействующая деформации пленки.

Б. В. Дерягин с сотрудниками разработал термодинамическую теорию устойчивости свободных пленок. В соответствии с этой теорией длительное существование пленки объясняется высоким энергетическим барьером, отделяющим состояние относительно устойчивого, метастабильного, равновесия пленки от абсолютно устойчивых состояний системы после прорыва пленок. Одна из причин возникновения барьера — расклинивающее давление. Б. В. Дерягин и А. С. Титиевская экспериментально показали, что утончению пленок до толщины ниже равновесной для данного давления препятствует взаимодействие диффузных частей адсорбционных слоев пенообразователя.

Пенообразование играет большую роль. Как полезное явление, оно используется в производстве высокопористых строительных и теплоизоляционных материалов (пенобетон, пеностекло), пластических масс (пенопласты), при обогащении полезных ископаемых (пенная флотация). Разрабатываются методы пенного извлечения природных поверхностно-активных веществ. Так как эти вещества хорошо адсорбируются на границе вода—воздух, то пена, получаемая продуванием воздуха через раствор, значительно богаче ими по сравнению с остающимся объемом раствора.

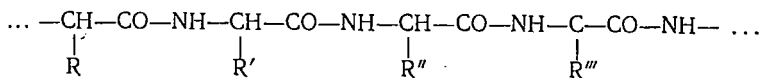
В ряде случаев пенообразование оказывается нежелательным явлением. Образование пены в котлах паровых машин может нарушить работу теплоэнергетических установок. Пенообразование затрудняет упаривание жидкостей и некоторые другие технологические операции. Пены гасят, вводя в жидкости вещества, способные вытеснять в результате более высокой поверхностной активности пенообразователи из адсорбционного слоя. Вытеснение из поверхностных слоев веществ, хорошо стабилизирующих пену, или внедрение пеногасителей в поверхностные слои, чем вызывается снижение поверхностной вязкости, способствует быстрому вытеканию жидкости из пленок. Пену можно разрушить механическим путем, прокалывая или разрывая изолированные пленки. А. М. Шкодин обнаружил, что при этом весьма существенную роль играет природа поверхности инструмента.

## Глава XI

### ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РАСТВОРЫ

**Природные высокомолекулярные соединения.** Высокомолекулярные соединения получают тремя способами: 1) выделением из организмов или из продуктов их жизнедеятельности; 2) частичной переработкой природных высокомолекулярных соединений; 3) полным синтезом из исходных низкомолекулярных соединений.

Из природных соединений в первую очередь рассмотрим обширную и исключительно важную группу белков. Белковые макромолекулы построены из остатков аминокислот, соединенных друг с другом пептидными (кетоимидными) связями  $—CO—NH—$ . Цепь белковой молекулы



где  $R, R', R'', R'''$  и т. д. — боковые группы аминокислотных остатков.

В связи с тем, что в состав белковых молекул входят остатки примерно 20 различных аминокислот, число возможных сочетаний их исключительно велико.

Содержащиеся в белковых группах аминокислотных остатков карбоксильные группы (например, в остатках аспа-

рагиновой и глутаминовой кислот), аминокруппы (в остатках лизина и аргинина) и другие основные (например, гуанидиновая группа аргинина) и кислотные группы диссоциируют в воде, придавая белку в растворе тот или иной суммарный заряд. Величина и знак заряда зависят от водородного показателя раствора. В кислой среде подавляется диссоциация кислотных групп, а равновесие  $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_3^+$  смещается вправо. В соответствии с этим в кислой среде белки приобретают положительный заряд, а в щелочной среде в связи со смещением равновесия диссоциации основных групп влево и диссоциацией кислотных групп по схеме  $-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$  они заряжены отрицательно. рН, которому соответствует равенство положительных и отрицательных зарядов в молекуле, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). В ИЭТ белки минимально растворимы и имеют минимальную степень набухания. ИЭТ некоторых белков, выделенных из сыворотки человека: фибриноген — 5,5; сывороточный альбумин — 2,7;  $\gamma$ -глобулины — 7,3; церулоплазмин — 4,4.

Помимо простых белков, состоящих только из аминокислотных остатков, существуют белки, содержащие другие структуры. К ним относятся: а) гемоглобин, содержащий железопорфириновый комплекс; б) гликопротеиды, в состав которых входят молекулы углеводов; в) липопротеиды — белковый комплекс с жирами и стероидами; г) нуклеопротеиды, состоящие из белковых молекул и нуклеиновых кислот.

Другую группу важнейших биологических высокомолекулярных соединений составляют нуклеиновые кислоты. Они встречаются во всех видах живой материи. В состав нуклеиновых кислот входят остатки фосфорной кислоты, пентозановых сахаридов и пуриновых или пиримидиновых оснований. Если сахаридом, входящим в состав нуклеиновых кислот, является рибоза, то их называют рибонуклеиновыми кислотами (РНК), а нуклеиновые кислоты, содержащие дезоксирибозу, — дезоксирибонуклеиновыми (ДНК). В состав молекул ДНК входят остатки следующих азотистых оснований: аденина, цитозина и тимина (у высших животных и растений некоторое количество цитозина заменено на 5-метилцитозин).

Фрагмент структуры молекулы ДНК показан на рис. 84. Число таких фрагментов в ней велико. Молекулярные веса нуклеиновых кислот различного происхождения находятся в пределах  $4 \cdot 10^6$  —  $7 \cdot 10^6$ .

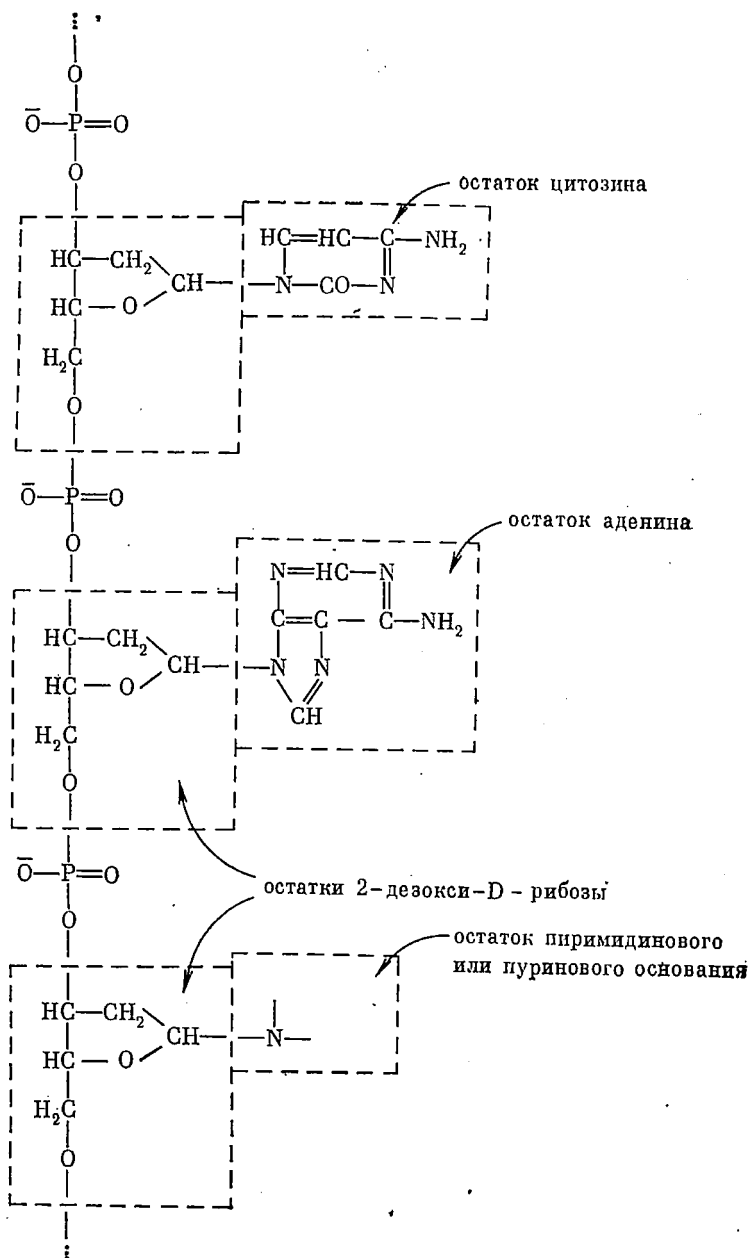
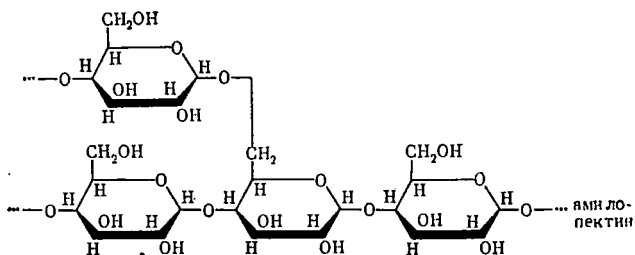
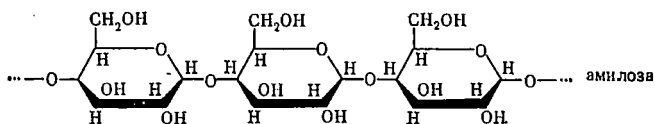
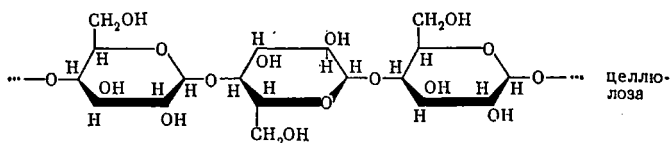


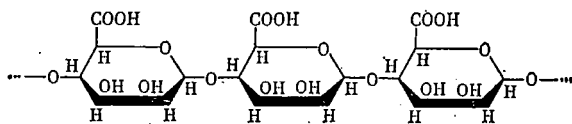
Рис. 84. Структурная формула части молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты

Следующую группу природных высокомолекулярных соединений образуют полисахариды, построенные из остатков моносахаридов — глюкозы, маннозы, галактозы.

Из остатков глюкозы состоят следующие полисахариды:

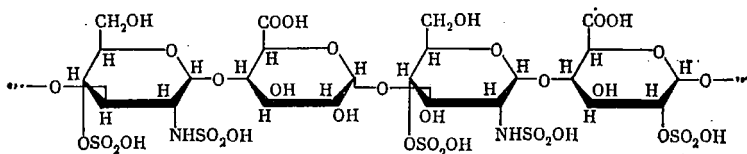


Они относятся к неионогенным природным высокомолекулярным соединениям. В водорослях содержится полисахарид, имеющий кислотный характер, — альгиновая кислота

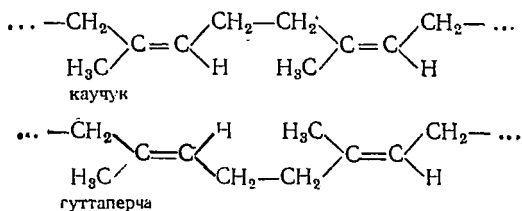


Она достаточно сильна и образует соли, называемые альгинатами.

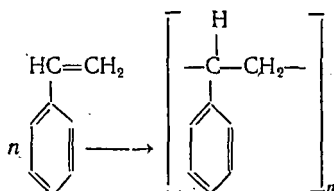
В состав ряда полисахаридов входят сера и азот. Строение одного из них — гепарина



Продуктами природного происхождения являются высокомолекулярные углеводороды — каучук и гуттаперча, различающиеся пространственным расположением метильных групп

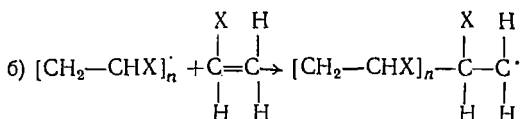
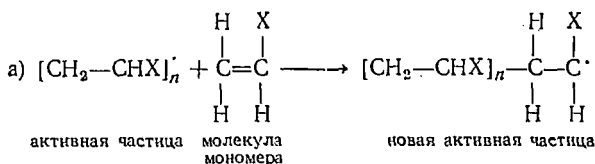


**Синтетические высокомолекулярные соединения.** Существуют два способа получения синтетических высокомолекулярных соединений: полимеризация и поликонденсация. Полимеризацией называется реакция получения высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, не сопровождающаяся выделением побочных продуктов и изменением элементарного состава. Методом полимеризации получают полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен (тефлон) и другие соединения. В качестве примера приведем полимеризацию стирола

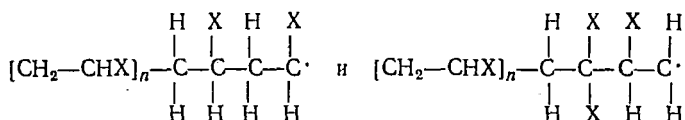


Известны два механизма полимеризации: цепной и ступенчатый. Первая стадия по любому из них — переход молекулы исходного низкомолекулярного вещества (мономера) в активное состояние. Затем, если полимеризация протекает по цепному механизму, активная частица взаимодействует с другой молекулой мономера — образуется более крупная активная частица, состоящая из двух молекул мономера. Эта частица вновь взаимодействует с молекулой мономера, образуя еще крупнее частицу. Присоединение молекул мономера к растущей активной частице продолжается до тех пор, пока не произойдет столкновение ее с другой активной частицей или молекулой вещества, которое может образовывать малоактивные радикалы. К таким веществам относятся хиноны, соединения металлов

переменной валентности и др. Присоединение молекул мономера к активной частице происходит при различном их пространственном расположении. Например, мономер типа  $\text{CH}_2 = \text{CHX}$  присоединяется двумя способами



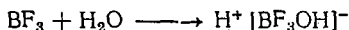
Следующее взаимодействие также может идти по любому из этих способов. В зависимости от того, повторяется ли данный способ дважды или, наоборот, оба способа чередуются, после второй стадии присоединения возможны два варианта



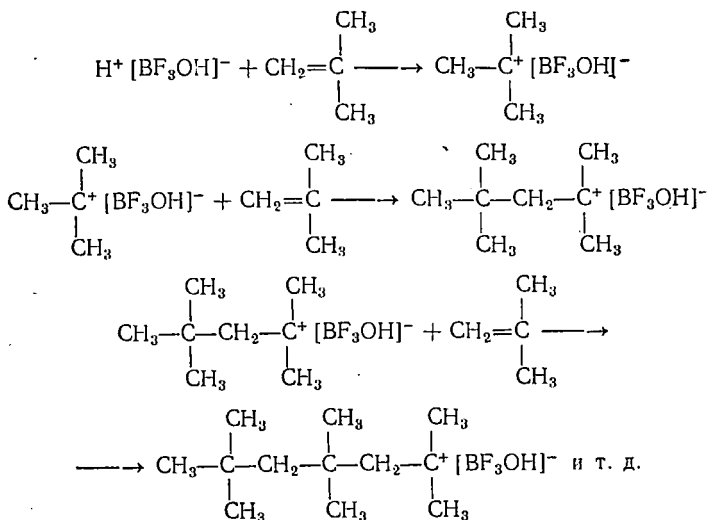
Мы здесь обозначили исходную активную частицу в виде  $[\text{CH}_2-\text{CHX}]_n \cdot$ , чтобы избежать необходимости указывать пространственное расположение атомов. Присоединенные части мы изображаем структурными формулами с целью подчеркнуть, каково именно пространственное расположение атомов в этой части молекулы. Из приведенного примера следует, что пространственное чередование атомов самое разнообразное.

Д. Натта установил, что, применяя особые катализаторы, можно получить полимеры со строго постоянным чередованием отдельных групп и атомов. Такие полимеры называют стереорегулярными.

Ступенчатая полимеризация происходит в результате перемещения какого-либо атома или группы их от одной молекулы к другой. Например, полимеризация изобутилена в присутствии  $\text{BF}_3$  и небольшого количества воды протекает так:

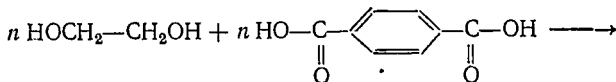


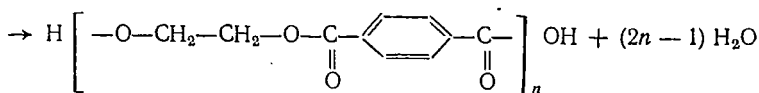




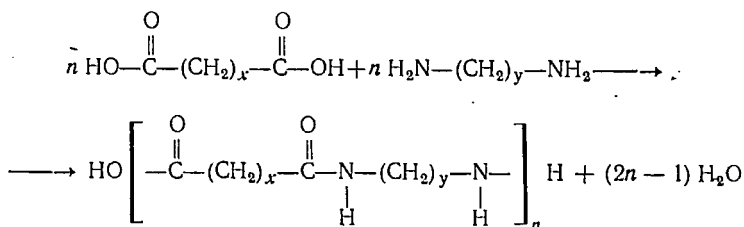
Полимеризацию осуществляют в массе мономера (блочная полимеризация), в растворителе («лаковая» полимеризация). Во втором случае получается раствор полимера. Кроме того, используют способ полимеризации жидкого мономера, находящегося в виде эмульсии в среде, в которой он не растворим. Получающиеся по этому способу дисперсии полимера в воде называются синтетическими латексами. Если требуется выделить полимер, то латексы можно коагулировать электролитами. Латексы применяют для защитных и декоративных покрытий на твердой поверхности.

Второй способ получения высокомолекулярных соединений — поликонденсация. Поликонденсацией называется реакция присоединения одинаковых или различных молекул друг к другу, приводящая к образованию высокомолекулярных соединений и сопровождающаяся выделением низкомолекулярных побочных продуктов. Большое практическое значение имеют следующие реакции. Взаимодействия двухосновных органических кислот с двухатомными спиртами. Например, при конденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой получают полиэтилентерефталат, используемый в производстве синтетических волокон.

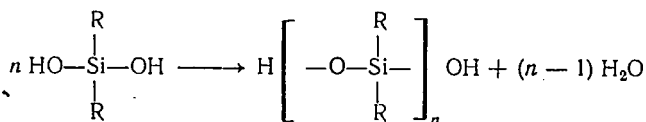




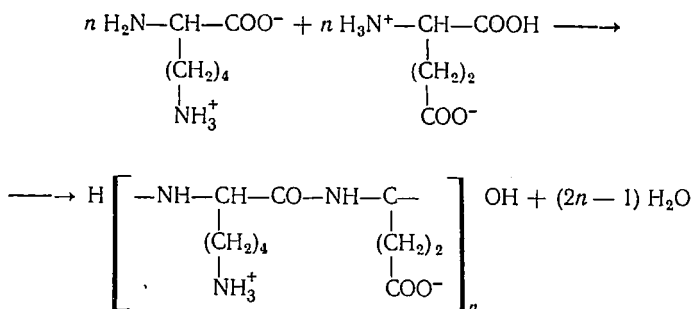
Взаимодействием двухосновных органических кислот с диаминами получают полиамиды:



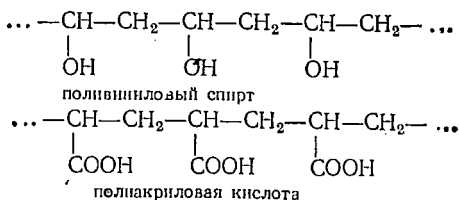
Реакцией поликонденсации пользуются для получения полимеров с неорганическими главными цепями. При конденсации силандиолов образуются кремнийорганические полимеры



Синтетические полипептиды получают поликонденсацией аминокислот. Например, из *L*-лизина и *L*-глутаминовой кислоты получают полипептид



**Строение молекул высокомолекулярных соединений.** Молекулы полимерных материалов имеют цепное строение. Цепи состоят либо из одинаковых атомов, либо из разных. Полимеры первого типа называются гомоцепными, второго — гетероцепными. Гомоцепные полимеры — полистирол, полиэтилен, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота



и другие, отличающиеся тем, что их цепи составлены только из атомов углерода. Такие полимеры называются карбоцепными. Гомоцепные полимеры чаще всего получают полимеризацией непредельных соединений, гетероцепные (полиэферы, полиамиды, кремнийорганические полимеры и др.) — обычно поликонденсацией.

Макромолекулы некоторых полимеров можно представить в виде отдельных нитей (рис. 85, а). Такие полимеры называются линейными. Молекулы полиэтилена высокого давления (рис. 85, б) имеют разветвленное строение. Известны полимеры в виде пространственной сетки (рис. 85, в). Сетчатая структура полимера образуется непосредственно в ходе реакции его получения или в результате специальной реакции, называемой сшиванием. В качестве примера реакции сшивания приведем взаимодействие макромолекул каучука, имеющих линейное строение с атомами серы:

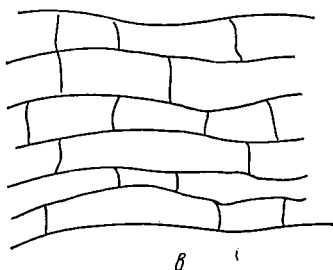
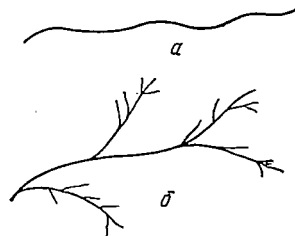
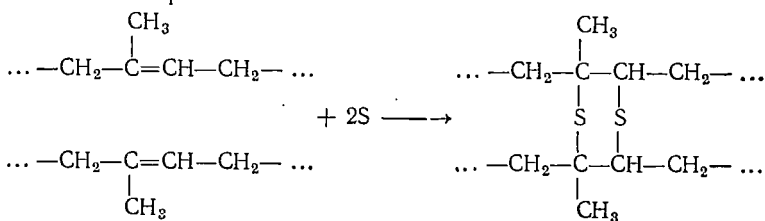


Рис. 85. Схема строения макромолекул полимеров: а — линейные макромолекулы; б — макромолекулы разветвленного строения; в — сетчатая структура полимера

Полимеры сетчатого строения не способны растворяться, они только набухают в растворителях.

**Некоторые свойства высокомолекулярных соединений.** Исследование полимеров методами рентгено- и электронографии, измерения дипольных моментов и др: показали, что хотя длина цепи превосходит ее поперечные размеры в тысячи и более раз, степень асимметрии молекул, т. е. отношение максимального размера к минимальному, часто составляет величину порядка десяти. На основании этих данных был сделан вывод, что цепи линейных макромолекул не растянуты, а сворачиваются в клубок. Для объяснения этого явления вначале была привлечена гипотеза Вант-Гоффа о свободном вращении атомов углерода вокруг связи С—С. Эта гипотеза вполне удовлетворительно объясняла некоторые свойства органических молекул, и ее распространили на полимерные макромолекулы. Предполагалось, что в результате свободного вращения углеродных атомов макромолекула может принимать любую форму. Переходы одной и той же макромолекулы из одной формы в другую получили название конформационных превращений, сами же различные формы существования макромолекулы — конформациями. Впоследствии было показано, что эти представления нуждаются в ряде уточнений. Оказалось, что внутреннее вращение атомов сопряжено с преодолением энергетических барьеров, так как не все положения атомов относительно соседних энергетически равноценны. Кроме того, внутреннее вращение должно быть заторможено в результате взаимодействия между атомами звеньев соседних молекул или между атомами различных звеньев одной и той же макромолекулы.

Следовательно, при низких температурах полное вращение атомов в полимерных цепях невозможно. Исключительная гибкость макромолекул объясняется следующим образом. Хотя каждый атом в макромолекуле не может совершить полный оборот вокруг связей молекулярной цепи, он все же способен повернуться на какой-то угол. На такой же угол может повернуться и один из соседних атомов. Если цепь имеет достаточную длину, то всегда в ней найдется такой атом, который в результате совместного движения всех атомов в цепи в одну сторону поворачивается относительно исходного положения на  $360^\circ$ . Например, в цепи, каждый атом которой поворачивается на  $40^\circ$ , третий атом повернется относительно первого на  $80^\circ$ , а десятый совершит полный оборот.

Для характеристики гибкости цепей макромолекул была введена условная характеристика, называемая длиной сегмента. Сегмент — часть цепи, в которой в результате суммарного вращения атомов по типу, приведенному выше, совершается полный оборот. Чем меньше длина сегмента или чем меньше число атомов цепи в нем, тем больше гибкость цепи. К числу наиболее гибких относятся макромолекулы каучука, сегменты которых состоят из 15—20 звеньев. Молекулы целлюлозы обладают высокой жесткостью, что проявляется в очень большой длине сегментов (несколько сотен звеньев).

Вследствие высокой гибкости макромолекул некоторые полимеры, например каучук, способны обратимо деформироваться на несколько сотен процентов, в то время как обычные кристаллические тела — всего на несколько процентов. Отличие деформации кристаллических веществ от деформации высокоэластичных полимеров проявляется также в том, что при этом объем полимера остается практически неизменным, а при растяжении кристаллических веществ их объем увеличивается. Растяжение каучука сопровождается распрямлением хаотически свернутых в клубок макромолекул. Упорядоченное расположение звеньев в материале под действием нагрузки уменьшает энтропию каучука. Поэтому при растяжении каучука должна выделяться теплота, а при снятии нагрузки температура образца, наоборот, должна понижаться. Опыт подтверждает это предположение.

На механические свойства полимеров большое влияние оказывает температура. Температурную зависимость механических свойств характеризует термомеханическая кривая, которая выражает деформацию как функцию от температуры. Типичная термомеханическая кривая приведена на рис. 86. На ней выделяются три области. Первая отвечает низким температурам и характеризуется малой деформацией. В этой области полимер, подобно обычным силикатным стеклам, очень хрупок. Состояние полимера в данной области называют стеклообразным. Температура, которую можно условно принять в качестве границы этой

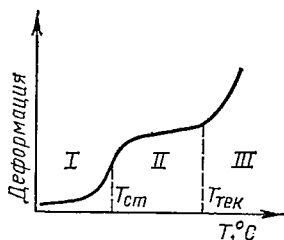


Рис. 86. Термомеханическая кривая

области, называется температурой стеклования  $T_{ст}$ . Выше определенной температуры, называемой температурой текучести  $T_{тек}$ , полимер ведет себя как вязкая жидкость. В интервале между  $T_{ст}$  и  $T_{тек}$  полимер, макромолекулы которого имеют большие и гибкие цепи, находится в особом состоянии, получившем название высокоэластического. На рис. 87 для сравнения показано, как изменяется деформация кристаллических и аморфных твердых веществ от

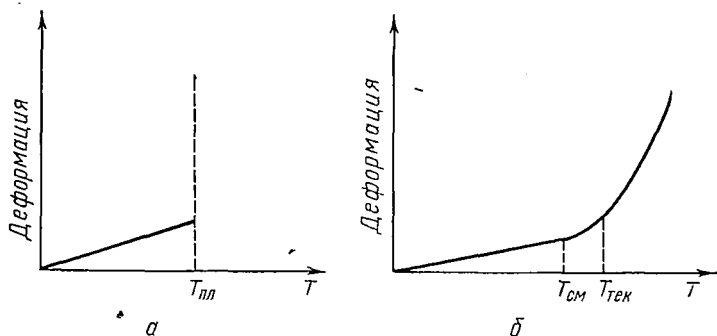


Рис. 87. Деформация как функция от температуры для кристаллических (а) и аморфных (б) низкомолекулярных веществ

температуры. Кристаллические тела, как известно, переходят в текучее состояние при температуре плавления  $T_{пл}$ . Переход аморфных систем из твердого состояния в текучее наступает не сразу, а в сравнительно узком интервале температур.

В полимерах деформация, соответствующая приложенному механическому напряжению, устанавливается значительно медленнее, чем в кристаллических телах. Развитие деформации происходит за счет перемещения отдельных звеньев молекулы и смещения макромолекул относительно друг друга. При таком движении преодолевается взаимодействие как внутримолекулярного, так и межмолекулярного типа.

**Растворение высокомолекулярных соединений. Набухание.** Часто растворение высокомолекулярных соединений начинается с набухания, представляющего собой проникновение молекул растворителя в полимер. Это возможно вследствие большой разницы в скорости диффузии высокомолекулярного соединения и низкомолекулярного

растворителя. Маленькие молекулы растворителя, проникая в пространство между звеньями полимера, раздвигают цепи макромолекул, что увеличивает объем набухшего образца.

Набухание переходит в собственно растворение (неограниченное набухание) в том случае, если между макромолекулярными цепями отсутствуют поперечные химические связи. Отдаление цепей друг от друга ослабляет силы межмолекулярного взаимодействия и позволяет макромолекулам диффундировать в объем растворителя. В полимерных материалах, имеющих сетчатую структуру с поперечными связями между цепями, растворение невозможно. Такие вещества могут только набухать (ограниченное набухание). Способность веществ ограничено набухать с образованием двухфазной системы зависит от многих факторов, в частности, от сродства полимера к растворителю, числа поперечных связей, приходящихся на одну цепь, и температуры. Влияние поперечных связей на способность к набуханию хорошо иллюстрирует пример с каучуком. Как известно, невулканизированный, т. е. не содержащий поперечных связей, каучук неограниченно набухает в углеводородах, образуя растворы. Вулканизированный каучук — резина содержит поперечные сульфидные связи и набухает ограниченно. Эбонит, представляющий собой каучук с очень «густой» пространственной сеткой, вообще не набухает.

Количественной характеристикой ограниченного набухания высокомолекулярных соединений является степень набухания  $\alpha$ . Ее определяют весовым методом: взвешивают образец до и после набухания и вычисляют по формуле

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где  $m_0$  — навеска исходного образца;  $m$  — навеска набухшего образца.

Определяют  $\alpha$  также объемным методом, измеряя объем образца до и после набухания:

$$\alpha_v = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где  $V_0$  — исходный объем;  $V$  — объем набухшего образца.

Кинетика набухания описывается уравнением, подобным уравнению необратимой реакции первого порядка

$$\omega_v = \frac{dV_t}{dt} = k(V_\infty - V_t), \quad (\text{XI, 1})$$

где  $\omega_v$  — скорость набухания;  $V_t$  — объем образца в момент времени  $t$ ;  $V_\infty$  — предельный (максимальный) объем набухшего образца;  $k$  — постоянная, зависящая от свойств высокомолекулярного соединения, растворителя и от геометрических размеров образца, причем с уменьшением толщины образца  $k$  возрастает.

Растворение высокомолекулярных соединений не всегда сопровождается набуханием. Без набухания растворяются соединения, молекулы которых имеют глобулярное строение или недостаточно большие размеры.

**Термодинамические свойства растворов высокомолекулярных соединений.** Растворение высокомолекулярных соединений — самопроизвольный процесс. Как известно, критерием направленности такого процесса служит (при постоянных давлении и температуре системы) уменьшение изобарного потенциала:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Изменение энтальпии при растворении бывает положительным (поглощается тепло извне), отрицательным (выделяется тепло) и равным нулю. Тепловой эффект зависит от природы растворителя. Например, изменение энтальпии, отнесенное к 1 г натурального каучука, составляет при растворении в бензоле, бензине и хлороформе соответственно (в кал) 1,36; 0,1; —3,0.

Тепловой эффект растворения высокомолекулярных соединений, устанавливаемый экспериментально, с той или иной точностью может быть определен практически для любых сочетаний высокомолекулярное соединение — растворитель. Вычислить же изменение энтропии с некоторыми допущениями можно лишь для нескольких типов растворов. Первые расчеты энтропийного эффекта провели в 1941 г. П. Флори и М. Хаггинс.

Оба автора рассматривали случай атермической системы ( $\Delta H = 0$ ), используя квазикристаллическую модель раствора (рис. 88). Раствор принимается состоящим из ячеек, которые на рисунке изображены в виде квадратиков. В ячейках располагаются или молекулы растворителя, или звенья гибких макромолекул. Предусматривается обмен между молекулами растворителя и звеньями в ячейках. Зная число ячеек, имеющих общие грани с любой ячейкой в системе (его называют координационным числом  $z$ ), число молекул растворителя  $n$ , число макромолекул  $N$  в системе



и полагая, что каждая макромолекула состоит из  $x$  звеньев, можно рассчитать число возможных конформаций  $\nu_N$  для одной цепи. Число всех способов расположения молекул растворителей и макромолекул определяется как произведение  $\prod_{N=1}^N \nu_N$ . Считая, что перестановки макромолекулы и перестановки молекул растворителя неразличимы число различных перестановок получим, если разде-

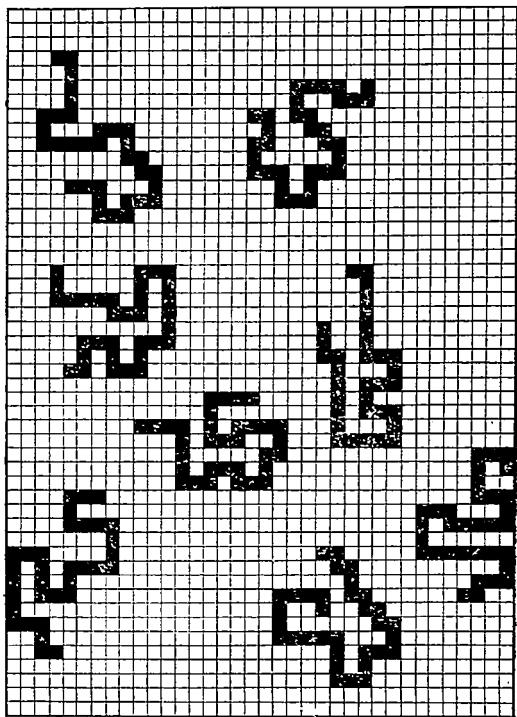


Рис. 88. Квазикристаллическая модель растворов полимеров

лим произведение на  $N!$  Полученный результат представляет собой термодинамическую вероятность  $\mathcal{W}$ . Термодинамическая вероятность для данного случая вычисляется по формуле

$$\mathcal{W} = \left( \frac{z-1}{e} \right)^{(k-1)N} \left( \frac{1}{2} \right)^N \frac{(n+xN)^{n+N}}{n^n (xN)^N} \quad (\text{XI, 2})$$

Как известно, зависимость между энтропией  $S$  и термодинамической вероятностью была установлена Больцманом в виде  $S = k \ln \mathcal{W}$ . Поэтому

$$S = -k \left( n \ln \frac{n}{n + xN} + N \ln \frac{xN}{n + xN} \right) + k(x-1)N [\ln(z-1) - 1] - kN \ln 2. \quad (\text{XI, 3})$$

Найденное значение следует рассматривать как энтропию раствора высокомолекулярного соединения.

Изменение энтропии при смешении (ее часто называют энтропией смешения)  $\Delta S_{\text{см}}$  найдем из равенства

$$\Delta S_{\text{см}} = S - \sum S_{\text{исх}}, \quad (\text{XI, 4})$$

где

$$\sum S_{\text{исх}} = S_{\text{ВМГ}} + S_{\text{р-ля}} \quad (\text{XI, 5})$$

( $S_{\text{ВМГ}}$  — энтропия высокомолекулярного соединения;  $S_{\text{р-ля}}$  — энтропия растворителя).

Для вычисления  $\sum S_{\text{исх}}$  можно воспользоваться уравнением (XI, 3), полагая в одном случае  $n = 0$ , в другом  $N = 0$  (первое условие соответствует чистому высокомолекулярному соединению, второе — чистому растворителю). Получим

$$\sum S_{\text{исх}} = k(x-1)N [\ln(z-1) - 1] - kN \ln 2. \quad (\text{XI, 6})$$

Отсюда

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \left( n \ln \frac{n}{n + xN} + N \ln \frac{xN}{n + xN} \right). \quad (\text{XI, 7})$$

$$\text{Обозначим } \varphi_1 = \frac{n}{n + xN} \text{ и } \varphi_2 = \frac{xN}{n + xN}.$$

Перепишем (XI, 7) в виде

$$\Delta S_{\text{см}} = -k(n \ln \varphi_1 + N \ln \varphi_2), \quad (\text{XI, 8})$$

$$\text{или } \Delta S_{\text{см}} = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2), \quad (\text{XI, 9})$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — числа молей компонентов.

Для атермического раствора

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2). \quad (\text{XI, 10})$$

Для неатермических растворов выведено уравнение, связывающее активность растворителя  $a_1$  с величиной  $\varphi_2$ :

$$\ln a_1 = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + X\varphi_2^2, \quad (\text{XI, 11})$$

где  $X$  — постоянная Хаггинса, зависящая от взаимодействия между полимером и раствором.

Постоянную Хаггинса находят, измеряя отношение давлений пара  $P_1$  над раствором и  $P_1^0$  над чистым растворителем. Для этого пользуются уравнением

$$\ln \frac{P_1}{P_1^0} = \ln a_1 = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + X\varphi_2^2. \quad (\text{XI, 12})$$

Используют также данные измерения осмотического давления. Теория устанавливает следующую зависимость осмотического давления  $\Pi$  от параметров раствора:

$$\frac{\Pi}{c_2} - \frac{RTd_1c_2^2}{3M_1d_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTd_1}{M_1d_2^2} \left( \frac{1}{2} - X \right) c_2, \quad (\text{XI}, 13)$$

где  $c_2$  — концентрация высокомолекулярного вещества в растворе;  $d_1$  и  $d_2$  — плотности растворителя и полимера;  $M_1$  и  $M_2$  — их молекулярные веса.

В случае малых концентраций вторым членом левой части уравнения (XI, 3) можно пренебречь. В итоге получим

$$\Pi = \frac{RT}{M_2} c_2 + A_2 c_2^2, \quad (\text{XI}, 14)$$

где

$$A_2 = \frac{RTd_1}{M_1d_2^2} \left( \frac{1}{2} - X \right). \quad (\text{XI}, 15)$$

Уравнение для осмотического давления, выведенное в соответствии с теорией Флори—Хаггинса, во многих случаях удовлетворительно согласуется с экспериментом. Однако некоторые экспериментальные закономерности не могут быть объяснены теорией. Ограниченность теории Флори—Хаггинса связана с тем, что ею не учитывается эффект сольватации, а макромолекулы рассматриваются как гибкие цепи, принимающие всевозможные конформации в растворе. В действительности же в очень разбавленных растворах цепи эластичных полимеров свернуты в клубки.

Измеряя давление пара над раствором и растворителем и осмотическое давление растворов, можно оценить характер взаимодействия между растворителем и полимером. Различают хорошие и плохие растворители. Хороший растворитель, интенсивно взаимодействующий с высокомолекулярным соединением, образует растворы со значительным понижением давления пара и положительным вторым вириальным коэффициентом  $A_2$ . В плохом растворителе понижение давления пара невелико и второй вириальный коэффициент имеет отрицательное значение.

Фазовое равновесие в растворах высокомолекулярных соединений. Критерием равновесного существования системы является применимость правила фаз Гиббса. В отличие от лиофобных коллоидов, к которым это правило не применимо, растворы высокомолекулярных соединений — равновесные системы. Обстоятельные исследования растворов высокомолекулярных соединений как систем, подчиняющихся правилу Гиб-

бса, было начато в конце 20-х годов С. Зеренсенем и Мак-Беном с использованием растворов белков.

Экспериментальные данные по фазовому равновесию представляют обычно в виде плоских диаграмм. Первые диаграммы такого типа получены в 1937 г. В. А. Каргиным, С. П. Папковым и З. А. Роговиным. Внешне они напоминают диаграммы, получаемые для двух ограниченно растворимых жидкостей. На рис. 89 показаны две диаграммы

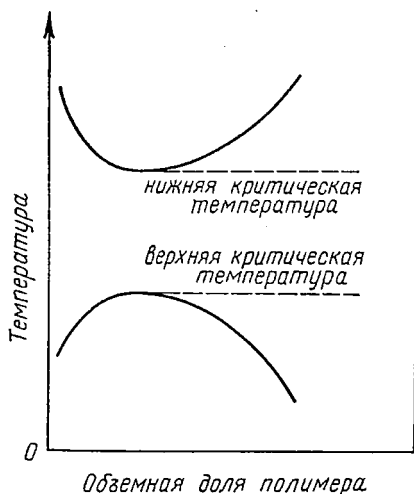


Рис. 89. Фазовые диаграммы полимер—растворитель

смешения: высокомолекулярного соединения и растворителя. По оси абсцисс откладывается мольная доля высокомолекулярного соединения, а по оси ординат — температура, при которой образуется гомогенный раствор растворителя в полимере (левые ветви) и гомогенные растворы полимера в растворителе (правые ветви). Нижняя кривая имеет верхнюю критическую температуру, выше которой любому составу смеси отвечает гомогенный раствор. Примером системы с верхней критической температурой служит смесь полистирол — циклогексан. Верхняя кривая на рис. 89 описывает поведение систем, в которых взаимная растворимость компонентов падает с повышением температуры. В таких системах существует нижняя критическая температура, ниже которой смесь любого состава гомогенна. В качестве примера системы с нижней критической температурой приведем смесь нитрат целлюлозы — этиловый спирт.

Подобно тому, как ведут себя жидкости с двумя критическими температурами смешения, например вода — никотин, существуют системы высокомолекулярное соединение — растворитель с двумя критическими температурами, например полистирол — циклогексан. Отметим, что критическая температура для данной пары полимер—раство-

ритель зависит от молекулярного веса полимера, причем верхняя критическая температура повышается по мере ее роста.

Кроме бинарных систем, можно получать трехкомпонентные системы, состоящие из двух низкомолекулярных жидкостей и одного полимера. Часто одна жидкость хорошо растворяет полимер, а в другой он даже не набухает. Вторую жидкость называют нерастворителем. Подбирая взаимно неограниченно растворимые растворитель и нерастворитель в любых соотношениях, можно широко регулировать растворяющую способность их смеси.

Растворимость молекул высокомолекулярных соединений в пределах одного гомологического ряда снижается с повышением молекулярного веса. Поэтому, добавляя к раствору полимера определенные порции нерастворителя, выделяют из раствора полимерные фракции с убывающим молекулярным весом. Этот прием называется фракционированием полимеров и применяется для установления их молекулярно-вещевого распределения.

**Молекулярно-вещевоe распределение полимеров.** Синтетические полимеры — смесь молекул различной массы. Чтобы построить кривые распределения по молекулярному весу, исходную смесь фракционируют, добавляя к раствору нерастворитель, центрифугируя, хроматографируя (для этой цели особенно удобно фильтровать через гели). Затем определяют молекулярный вес каждой фракции. По экспериментальным данным строят интегральную или дифференциальную кривую. По форме та и другая кривая распределения подобна соответствующим кривым распределения частиц по размерам (стр. 44), получаемым седиментационным анализом суспензий.

Кривые распределения дают наиболее полное представление о составе полимерных веществ. Однако получение данных для их построения — процесс трудоемкий и длительный. В связи с этим часто пользуются усредненным значением молекулярного веса. Наибольшее распространение получили два метода подсчета среднего молекулярного веса: среднечисловой и средневесовой. Среднечисловой молекулярный вес  $\bar{M}_n$  находят по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}, \quad (\text{XI}, 16)$$

где  $N_1, N_2, N_3$  и т. д. — число молекул в первой, второй,

третьей и т. д. фракциях полимеров;  $M_1, M_2, M_3$  — молекулярные веса макромолекул в соответствующих фракциях;  $\sum N_i$  — общее число молекул в образце.

Средневесовой молекулярный вес  $\bar{M}_w$  вычисляют по формуле

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}. \quad (\text{XI}, 17)$$

Нетрудно показать, что между среднечисловым и средневесовым значениями соотношения таковы:  $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$ . Равенство средневесового и среднечислового значения возможно только в одном случае, когда полимер состоит из одинаковых молекул. Отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  принимают в качестве меры полидисперсности полимеров.

Молекулярный вес нефракционированного полимера зависит от экспериментального метода его определения. Например, осмометрический метод дает среднечисловое значение, а метод светорассеяния — средневесовое.

**Методы определения молекулярных весов.** Некоторые из методов были рассмотрены ранее (осмометрия, седиментация и седиментационное равновесие в центробежном поле). Не останавливаясь более на их описании, рассмотрим, как определяют молекулярный вес по данным вискозиметрии и светорассеяния. Пользуются капиллярными ротационными вискозиметрами. Ими измеряют вязкость растворителя  $\eta_0$  и разбавленных растворов полимера  $\eta$ . При обработке экспериментальных данных оперируют со следующими величинами:

относительной вязкостью  $\eta_{\text{отн}}$ , представляющей собой отношение  $\eta/\eta_0$ ;

удельной вязкостью  $\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ ;

приведенной вязкостью  $\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/c$ ; ( $c$  — концентрация).

В очень разбавленных растворах макромолекулы находятся на столь значительном расстоянии друг от друга, что их взаимодействием можно пренебречь. Если при этом принять, что они свернуты в клубки сферической формы, через которые не протекает растворитель, то в соответствии с уравнением Эйнштейна  $\eta_{\text{уд}} = 2,5 \varphi_2$ , где  $\varphi_2$  — объемная доля сферических частиц. Если общий объем раствора  $V$ , а объем частиц  $v$ , то

$$\varphi_2 = \frac{v}{V} \quad \text{и} \quad \eta_{\text{уд}} = 2,5 \frac{v}{V}.$$

Пусть в системе находится  $n$  частиц, радиус каждой  $r$ , тогда

$$v = n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3, \quad \eta_{уд} = 2,5 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi n r^3}{V}.$$

Число частиц можно определить, если известен молекулярный вес  $M$  и их масса  $g_2$ , растворенная в данном объеме растворителя

$$n = \frac{g_2 N}{M} \quad \text{и} \quad \eta_{уд} = 2,5 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{g_2 N}{MV}.$$

Здесь  $N$  — число Авогадро.

Отношение  $g_2/V$  — концентрация в г/мл. С учетом этого получим

$$\eta_{уд} = 2,5 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{Nc}{M}, \quad (\text{XI, 18})$$

$$\text{или} \quad \frac{\eta_{уд}}{c} = 2,5 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{N}{M}. \quad (\text{XI, 19})$$

Радиус клубка пропорционален  $\sqrt{M}$ . Поэтому

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = 2,5 \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{N}{M} M^{3/2} \sim M^{1/2}. \quad (\text{XI, 20})$$

Уравнение (XI, 20) было получено при условии, что макромолекулы не взаимодействуют друг с другом. Чтобы его выполнить, результаты экстраполируют к нулевой концентрации. Предел приведенной вязкости при концентрациях полимера, стремящихся к нулю, называется характеристической вязкостью  $[\eta]$ . Полагая, что молекулы в растворе содержатся в виде непроницаемых для растворителя клубков, получим с учетом (XI, 20)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{пр} = KM^{1/2}, \quad (\text{XI, 21})$$

где  $K$  — постоянная уравнения.

Если молекулы растворителя свободно проходят через клубок, то характеристическая вязкость пропорциональна молекулярному весу в первой степени. Для реальных растворов (вышеприведенные модели макромолекул в виде проницаемого и непроницаемого клубков являются идеализацией) высокомолекулярных соединений было предложено уравнение

$$[\eta] = KM^a, \quad (\text{XI, 22})$$

где  $K$  и  $\alpha$  — постоянные в пределах одного гомологического ряда (обычно  $\alpha$  находится в пределах 0,6—0,8).

Хаггинс предложил уравнение, описывающее зависимость между характеристической вязкостью, приведенной вязкостью и концентрацией для разбавленных растворов:

$$\eta_{пр} = [\eta] + [\eta]^2 c. \quad (XI, 23)$$

Уравнение Хаггинса применимо для растворов биологических полимеров: нуклеиновых кислот, амилозы, крахмала и др. Характеристическая вязкость некоторых природных высокомолекулярных соединений ( $см^3/г$ ): 3,7 — сывороточный альбумин, 3,6 — гемоглобин, 27,0 — фибриноген, 36,7 — вирус табачной мозаики.

Вискозиметрические методы дают возможность оценить форму макромолекул в растворе. У гибких молекул, легко сворачивающихся в клубки,  $\alpha = 0,64—0,68$ , у очень жестких молекул нитроцеллюлозы в ацетоновом растворе  $\alpha = 1$ . Уравнение с  $\alpha = 1$  предложено Штаудингером, полагавшим, что молекулы в растворе можно рассматривать как жесткие палочки.

Молекулярный вес, найденный методом вискозиметрии, отличается от среднечислового и средневесового. Поэтому его иногда называют средневязкостным  $\bar{M}_v$ . Для смеси полимергомологов он находится по формуле

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha}. \quad (XI, 24)$$

Другой широко применяемый метод определения молекулярного веса — метод светорассеяния. В гл. VIII указывалось, что прохождение света через мутную, т. е. рассеивающую свет, среду описывается уравнением

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau x},$$

где  $\tau$  — коэффициент мутности;  $x$  — путь, проходимый лучом в рассеивающей среде.

Рассеяние света молекулярными растворами было объяснено как результат флуктуации концентраций в растворе из-за теплового движения молекул. Эйнштейн вывел уравнение, устанавливающее зависимость коэффициента мутности от свойств растворителя и раствора:

$$\tau = \frac{32\pi^3 n_0^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 V_1^0 c}{3N\lambda^4 \frac{\partial \ln f}{\partial c}}, \quad (XI, 25)$$



где  $n_0$  — показатель преломления растворителя;  $dn/dc$  — изменение показателя преломления с концентрацией;  $V_1^0$  — мольный объем растворителя;  $c$  — концентрация раствора;  $N$  — число Авогадро;  $\lambda$  — длина волны пропускаемого света в вакууме;  $f$  — летучесть растворителя.

Производную  $\frac{\partial \ln f}{\partial c}$  можно выразить через осмотическое давление:

$$\frac{\partial \ln f}{\partial c} = - \frac{V_1^0}{RT} \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial c} \quad (\text{XI, 26})$$

Осмотическое давление вычисляют по уравнению (XI, 14)

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{c_2}{M_2} + A_2' c_2^2$$

где  $A_2'$  — второй вириальный коэффициент, равный  $A_2/RT$ .

Учитывая (XI, 25) и (XI, 14), получим для растворов полимеров

$$\tau = \frac{32\pi^3 n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{3N \lambda^4} \cdot \frac{c_2}{\frac{1}{M_2} + 2A_2' c_2} \quad (\text{XI, 27})$$

Введем

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{3N \lambda^4} .$$

Отсюда

$$\frac{Hc_2}{\tau} = \frac{1}{M_2} + 2A_2' c_2. \quad (\text{XI, 28})$$

Следовательно, в координатах  $(Hc_2/\tau, c)$  получим прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный  $1/M_2$ .

Уравнение (XI,28) выполняется при условии, что длина волны света по крайней мере в 20 раз больше размеров макромолекул. При нарушении этого условия молекулярный вес, вычисленный по уравнению (XI, 28), оказывается меньше истинного. Для макромолекул, размеры которых близки к длине волны света, П. Дебай предложил вводить поправку  $P(\theta)$ , зависящую от угла расстояния  $\theta$  и формы частиц. Уравнение с поправкой Дебая имеет вид

$$\frac{Hc_2}{\tau} = \frac{1}{M_2 P(\theta)} + 2A_2' . \quad (\text{XI, 29})$$

Поправку  $P(\theta)$  находят, проводя измерения при углах, симметричных  $90^\circ$  (например  $120$  и  $60^\circ$  или  $135$  и  $45^\circ$ ), затем вычисляя отношение рассеяния света  $[z]$  при этих углах. Зависимость  $P(\theta)$  от  $[z]$  приводится в специальных таблицах.

Метод Дебая с введением поправки экспериментально прост, однако точность его не всегда удовлетворительна. Наиболее точен метод, предложенный Б. Зиммом. По этому методу измеряют интенсивность рассеянного света в ши-

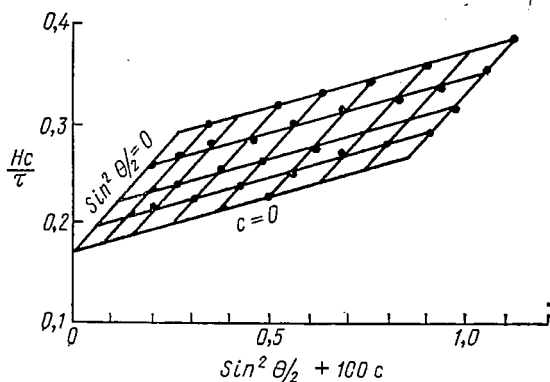


Рис. 90. Диаграмма Зимма для определения молекулярных весов по светорассеянию

роком диапазоне углов при различной концентрации. Результаты измерений представляют в виде диаграмм, как показано на рис. 90. Диаграммы строят следующим образом. Откладывают точки, отвечающие постоянной концентрации, но различным углам рассеяния; проводят через них линию. Такие линии соединяют точки постоянных концентраций. Затем проводят линии через точки одного и того же угла рассеяния, но разных концентраций. Крайние линии получают экстраполяцией к нулевым концентрациям ( $c = 0$ ) и нулевым углам ( $\sin^2 \theta/2 = 0$ ). Их пересечение с ординатой дает  $1/M_2$ .

Оптическими методами изучают не только синтетические полимеры, но и биополимеры.

**Способы изучения формы макромолекул в растворе.** Ценные сведения о форме макромолекул в растворах можно получить с помощью оптических методов исследования. Широко распространено изучение двойного лучепреломления. Последнее свойственно оптически анизотропным системам,

т. е. системам, оптические свойства которых зависят от направления. Оно было открыто в одноосных кристаллах. Если через такой кристалл пропускать луч света в направлении не по главной оси, то образуются два луча, причем один из них имеет плоскость поляризации, перпендикулярную плоскости, которую можно провести через направление луча и главную ось, а другой — плоскость поляризации, параллельную оси и направлению луча. Первый луч называется обыкновенным, второй — необыкновенным. Преломление обыкновенного луча не зависит от направления распространения света, чем он и отличается от необыкновенного луча.

Растворы высокомолекулярных соединений в состоянии покоя не обладают оптической анизотропией, поэтому ее вызывают действием электрического поля (эффект Керра), магнитного поля (эффект Коттона—Мутона), гидродинамических сил (эффект Максвелла). Последний метод, называемый также двойным лучепреломлением в потоке, можно наблюдать с помощью прибора, схема которого показана на рис. 91. Изучаемый раствор помещают в зазор между соосными цилиндрами, один из которых неподвижен, другой приводится во вращение с определенной угловой скоростью. В зазоре между цилиндрами возникает градиент скоростей жидкости, который вычисляют по формуле

$$\dot{\epsilon} = 2\pi n \frac{R}{\delta}, \quad (\text{XI}, 30)$$

где  $n$  — число оборотов цилиндра, *сек*;  $R$  — радиус цилиндра;  $\delta$  — зазор между цилиндрами (предполагается, что он значительно меньше радиуса цилиндра).

Луч поляризованного света пропускается через окошко б параллельно оси цилиндров. Выходящий из раствора луч

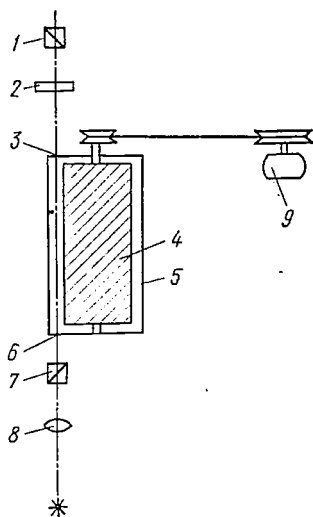


Рис. 91. Схема устройства для изучения двойного лучепреломления в потоке: 1, 7 — николи; 2 — компенсатор; 3, 6 — окошки; 4 — внутренний цилиндр; 5 — внешний цилиндр; 8 — линза; 9 — электромотор

через окошко 3 проходит при необходимости через компенсатор 2 и анализатор 1. Вследствие анизотропии среды при вращении цилиндра выходящий луч эллиптически поляризован. Разность фаз  $\Delta\Phi$  между обыкновенным и необыкновенным лучами определяется соотношением

$$\Delta\Phi = \frac{h}{\lambda_{\text{вак}}} (n_o - n_e), \quad (\text{XI}, 31)$$

где  $h$  — высота слоя жидкости;  $\lambda_{\text{вак}}$  — длина волны света в вакууме;  $n_o$  — показатель преломления обыкновенного луча;  $n_e$  — показатель преломления необыкновенного луча.

Разность фаз можно определить с помощью компенсатора. Таким путем находят разность показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей

$$\Delta n = n_o - n_e,$$

которая называется показателем двойного лучепреломления. Кроме показателя двойного лучепреломления, с помощью описываемого прибора находят другую важнейшую оптическую характеристику — угол гашения. Если оба цилиндра неподвижны, то при скрещенных призмах Николя или поляроидах поляризатора и анализатора наблюдается темное поле. При движении внутреннего цилиндра вследствие ориентации анзодиаметрических макромолекул виден так называемый «крест изоклин». Угол между ветвями видного при скрещенных николях черного креста и плоскостью поляризации характеризует ориентацию частиц в текущей жидкости. Найденный по этому признаку угол между направлением потока и главными осями анзодиаметрических частиц называется углом гашения или углом ориентации.

Ориентация жестких частиц в потоке — результат совместного протекания двух процессов: ориентирующего действия гидродинамических сил, величина которых определяется градиентом скорости, и теплового движения, стремящегося хаотизировать направление осей частиц. Как указывалось ранее, количественной характеристикой интенсивности процесса хаотизации ориентированных по какому-либо направлению частиц является коэффициент вращательной диффузии  $\theta$ . Поэтому угол гашения зависит от отношения градиента скорости к коэффициенту вращательной диффузии (рис. 92). При небольших градиентах скорости угол гашения равен  $45^\circ$ . По мере повышения градиента упорядоченность расположения частиц в потоке

возрастает, и коэффициент гашения падает, стремясь к нулю.

Двойное лучепреломление в потоке при ориентации частиц можно объяснить двумя причинами: а) разностью показателей преломления несферической частицы и растворителя; б) разностью показателей преломления по различным направлениям самих ориентированных частиц. Двойное лучепреломление в потоке наблюдается также, если

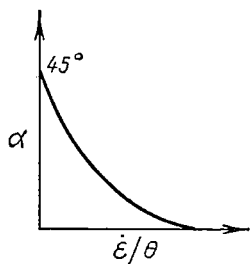


Рис. 92. Зависимость угла гашения от градиента скорости

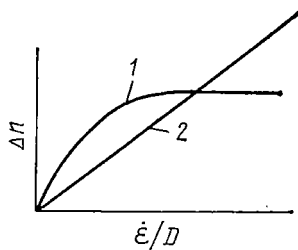


Рис. 93. Зависимость двойного лучепреломления от градиента скорости

макромолекулы в покоящейся жидкости имеют сферическую форму. Его появление вызывается деформацией («растягиванием») молекул под действием гидродинамических сил в потоке. Этот эффект называется фотоупругостью.

Каким явлением вызвано двойное лучепреломление в потоке, устанавливают следующим образом. Находят показатель двойного лучепреломления  $\Delta n$  в зависимости от отношения градиента скорости к коэффициенту вращательной диффузии. В потоке, содержащем жесткие недеформирующиеся частицы, их ориентация имеет предельное положение, а кривая  $\Delta n = f(\dot{\epsilon}/\theta)$  с ростом отношения  $\dot{\epsilon}/\theta$  стремится к пределу (кривая 1 с насыщением на рис. 93). Если частицы деформируются, то кривая  $\Delta n = f(\dot{\epsilon}/\theta)$  в области возможных градиентов скорости не достигает предела (кривая 2 на рисунке). Таким путем устанавливают различие между ориентационным эффектом и фотоупругостью.

Вторая задача — выяснить причину ориентационного эффекта. Ее решают следующим способом. Находят зависимость показателя двойного лучепреломления  $\Delta n$  от показателя преломления среды  $n_0$ . Если  $n_0$  отличается от пока-

зателя преломления частиц  $n$ , то, как показал Винер, для палочкообразных частиц показатель двойного луча преломления вычисляют по формуле

$$\Delta n = \frac{\varphi (n^2 - n_0^2)^2}{2n_1 [(\varphi + 1)n_0^2 + (1 - \varphi)n^2]}, \quad (\text{XI}, 32)$$

где  $n_1$  — показатель преломления обыкновенного луча;  $\varphi$  — объемная доля частиц в системе.

Из (XI, 32) следует, что при равенстве показателей преломления частиц и среды двойное лучепреломление, обусловленное только ориентацией оптически изотропных несферических частиц, должно исчезнуть. В случае оптической анизотропии самих частиц двойное лучепреломление по-прежнему наблюдается. В реальных растворах высокомолекулярных соединений ни один из рассмотренных факторов не проявляется в чистом виде. Однако приведенной методикой исследования двойного лучепреломления можно оценить роль каждого из них.

Двойное лучепреломление в потоке используют для определения размеров молекул белков, нуклеотидов и вирусов в растворах. В частности, было найдено, что длина молекул сывороточного альбумина 190 Å, фибриногена 700 Å,  $\gamma$ -глобулина 230 Å. В. Н. Цветков установил, что метод двойного лучепреломления в потоке позволяет оценить стереорегулярность (соблюдение строгого чередования звеньев) полимерных молекул. Для выяснения структуры белковых молекул и нуклеиновых кислот привлекают данные, получаемые при изучении их оптической активности.

Как известно, многие природные соединения вращают плоскость поляризации проходящего через них поляризованного света. Способность веществ вращать плоскость поляризации в растворе характеризуется удельным вращением  $[\alpha]_\lambda$  :

$$[\alpha]_\lambda = \frac{\alpha}{cl},$$

где  $\alpha$  — угол поворота оптической плоскости;  $l$  — толщина слоя раствора,  $c$  — его концентрация.

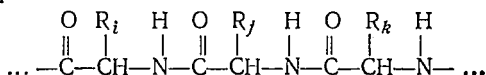
Часто пользуются молярным вращением

$$[M]_\lambda = M [\alpha]_\lambda,$$

где  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества.

Удельное и, следовательно, молярное вращение зависят от длины волны света. Это явление называется дисперсией оптического вращения. Его изучение позволило обнаружить конформационные изменения белков в процессе их денатурации. В последние годы для изучения конформационных изменений в белках, синтетических полипептидах и нуклеиновых кислотах применяют метод оптического кругового дихроизма. Этот метод основан на различии коэффициентов поглощения левого и правого циркулярно-поляризованного света в зависимости от длины волны.

**Строение важнейших биологических полимеров.** На основании изучения строения аминокислот (из остатков которых составлены белковые молекулы), синтетических полипептидов и ряда других соединений Л. Полинг и Р. Кори в 1951 г. высказали гипотезу о существовании спиральной конформации в макромолекулах, содержащих пептидные связи типа



Строение цепи должно быть таково, чтобы обеспечить максимальное удаление друг от друга боковых групп  $R_i$ ,  $R_j$ ,  $R_k$ ... В то же время оно обеспечивает возникновение водородной связи между группой  $-\text{C}=\text{O}$  и амидным водородом. Все это возможно в  $\alpha$ -спирали Полинга—Кори. В пяти витках ее содержится 18 аминокислотных остатков. Под действием ряда факторов спиральная конформация может перейти в клубок. Для регистрации таких переходов применяют оптические методы, рассмотренные выше. Существование спиральной конформации (ее называют также вторичной структурой) во многих нативных белках в настоящее время доказано многочисленными исследованиями.

Молекулы глобулярных белков имеют шарообразную форму, но в них также имеются пептидные цепи, свернутые в спираль. Предполагается, что в таких молекулах между различными участками спирали возникают взаимодействия, изгибающие и поворачивающие цепи. Пространственная структура, образующаяся в результате взаимодействий отдельных участков пептидной цепи, называется третичной.

Конфигурация молекул глобулярных белков определяется двумя типами взаимодействий: водородной связью и так называемыми гидрофобными силами. Способность белковых молекул образовывать водородные связи типа

$C = O \dots N - N$  между звеньями цепи зависит от растворителя. Так, в растворителе, который сам мало склонен к образованию водородных связей, связи  $C = O \dots N - N$  почти не нарушаются, и степень спиральности очень велика. В растворителе, склонность которого к образованию водородной связи не меньше, чем между группами  $C = O$  и  $N - H$ , связи  $C = O \dots N - N$  оказываются разрушенными.

Связи, обусловленные гидрофобными силами, не являются особым типом химического взаимодействия, как в случае водородной связи. Термин «гидрофобное взаимодей-

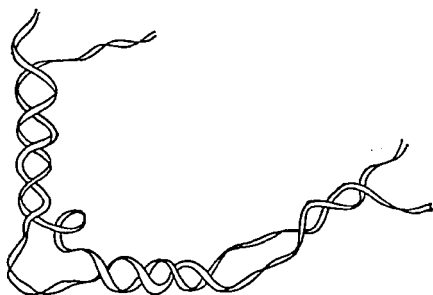


Рис. 94. Биспиральная молекула ДНК

ствие» введен для обозначения взаимодействия друг с другом слабо гидратированных углеводородных частей молекул. Энергия их взаимодействия между собой значительно выше энергии гидратации, что способствует сворачиванию молекул с образованием отдельных гидрофобных областей, в состав которых входят несколько углеводородных радикалов макромолекулы. Свернутые молекулы глобулярных белков, содержащие гидрофобные области, по ряду свойств похожи на мицеллы полукolloидных веществ. В частности, они также солибилизируют углеводороды и жирорастворимые красители.

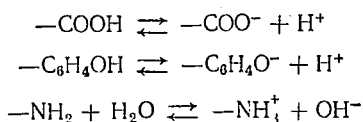
В ряде случаев внутримолекулярных связей для поддержания спиральной структуры оказывается недостаточно, и она может быть обеспечена взаимодействием двух или более цепей. Таким путем образуются многоспиральные полимолекулярные комплексы. На рис. 94 показана биспиральная молекула ДНК. Ее форма устанавливается под действием водородных связей между пуриновыми и пи-



римидиновыми основаниями и гидрофобным взаимодействием между углеводородными радикалами.

**Растворы полиэлектролитов.** Полиэлектролитами называются высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы. Их значение определяется тем, что в состав этой группы входят важнейшие природные соединения — белки и нуклеиновые кислоты. Из других природных соединений отметим альгинаты и гепарин.

Наиболее хорошо изучены свойства водных растворов белков. При растворении белков в воде происходит ионизация ионогенных групп. Характерные реакции диссоциации



Степень ионизации каждой группы зависит от рН среды. Поскольку белковые молекулы содержат и кислотные, и основные группы, они проявляют свойства амфотерных соединений, образуя макроионы, заряженные, как указывалось ранее, положительно в кислой среде и отрицательно — в щелочной. Заряд достигает  $\pm 2$  атомных единиц на каждую тысячу единиц молекулярного веса в зависимости от концентрации водородных ионов в растворе.

Система, содержащая макроионы, в целом электронейтральна. В соответствии с этим условием необходимо учитывать присутствие других ионов. Эти ионы образуются не только при диссоциации ионогенных групп самой макромолекулы, но и при диссоциации других соединений, содержащихся в растворе. Следовательно, поведение полиэлектролитов зависит от концентрации низкомолекулярных электролитов.

Рассмотрим систему, образующуюся при растворении в воде полиэлектролита с добавкой нейтральной соли, диссоциирующей на одновалентный анион и одновалентный катион. Обозначим суммарный заряд макроиона  $\bar{z}$ , его концентрацию  $m_{\text{пэ}}$ , а концентрацию катионов и анионов соответственно  $m_+$  и  $m_-$ . Условие электронейтральности при очень малых по сравнению с остальными ионами концентрациях водородных и гидроксильных ионов можно записать так:

$$m_{\text{пэ}} \bar{z} = m_- - m_+ \quad (\text{XI}, 33)$$

Если же концентрациями водородных  $m_{H^+}$  и гидроксильных  $m_{OH^-}$  ионов пренебречь нельзя, то

$$m_{пэ} \bar{z} = (m_- + m_{OH^-}) - (m_+ + m_{H^+}). \quad (XI, 34)$$

Соотношение между числом кислотных и основных групп в белке, а также константы их ионизации определяют изоэлектрическую точку (стр. 178). Уравнение (XI, 34) в случае отсутствия примесных электролитов приобретает форму

$$m_{H_{ио}^+} = m_{OH_{ио}^-} - m_{пэ} \bar{z}, \quad (XI, 35)$$

$$- \lg H_{ио}^+ = pH_{ио} = - \lg \left( m_{OH_{ио}^-} - m_{пэ} \bar{z} \right). \quad (XI, 36)$$

Водородный показатель  $pH_{ио}$ , устанавливающийся в растворе чистого белка, характеризует изоионную точку. Очень часто она близка к изоэлектрической. Различие между ними увеличивается, если снижается концентрация белка, так как изоэлектрическая точка не зависит от концентрации полиэлектролита. В изоэлектрической точке электростатическое притяжение между противоположно заряженными частями макромолекул глобулярных белков выражается всего сильнее. В таком состоянии макромолекулы стремятся принять наиболее плотную клубковую упаковку, и растворимость их становится минимальной. Так как в достаточно концентрированных растворах изоионная точка близка к изоэлектрической, то тщательной очисткой раствора от примесных электролитов можно выделить белок из раствора. Для этой цели удобен метод электродиализа.

Наиболее распространено разделение белков электрофорезом, основанным на различиях зарядов макроионов. Скорость движения макроионов зависит от из заряда, градиента напряжения электрического поля и вязкости среды. А. Тизелиус разработал метод изучения электрофоретической подвижности белков с помощью прибора, схема которого изображена на рис. 95. От прибора, предназначенного для изучения лиозолей (см. рис. 47), он отличается некоторыми конструктивными особенностями. Наиболее существенное из них — применение разъемных кювет прямоугольного сечения. Этим достигается возможность наблюдения за движением неокрашенных в видимой области белков с помощью специальных оптических систем. Концентрация

белков на различных участках прямоугольной ячейки регистрируется по изменениям показателя преломления. Изучение градиента показателя преломления при электрофорезе дает возможность проводить качественный анализ смеси белков и их препаративное разделение по различию электрофоретической подвижности. Этот метод назван свободным электрофорезом.

Более прост экспериментальный метод, представляющий собой сочетание электрофореза с хроматографией. Он наз-

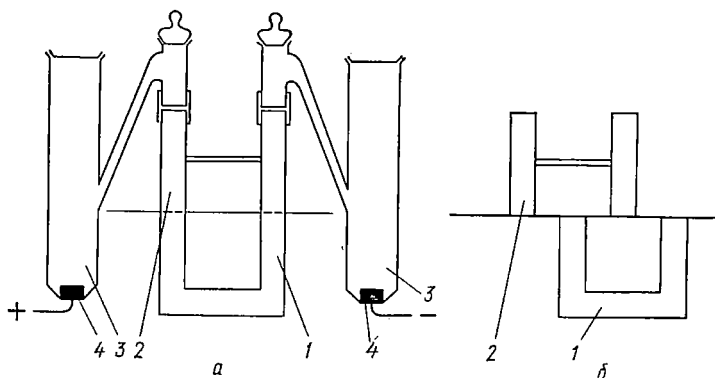


Рис. 95. Прибор Тизелиуса для электрофореза:

*а* — прибор в рабочем виде; *б* — части ячейки в период заполнения жидкостями; *1* — часть ячейки, заполняемая раствором исследуемых веществ; *2* — верхняя часть ячейки (заполняется боковой жидкостью); *3* — электродные сосуды; *4* — электроды

ван зональным электрофорезом. В нем одновременно используются различие зарядов и различие сорбционной активности разделяемых веществ.

Белковые смеси анализируют электрофорезом на бумаге. Хроматографическую бумагу пропитывают буферным раствором, поддерживая тем самым необходимое значение рН. Наносят анализируемую смесь и создают электрическое напряжение. По истечении определенного времени (оно зависит от свойств разделяемых белков, носителя и приложенной разности потенциалов) проявляют электрофореграммы химическими или биохимическими методами.

Еще более успешное разделение белков достигается, если в качестве носителя берут набухший крахмал или полиакриламид (электрофорез на гелевом носителе). Многочисленные модификации этого метода описаны в специальной литературе.

Растворы полиэлектролитов отличаются от растворов неионогенных высокомолекулярных веществ и своими осмотическими свойствами. Эта особенность была установлена в 1911 г. Ф. Доннаном, показавшим, что концентрации ионов по обе стороны полупроницаемой мембраны различаются. Для доказательства этого положения рассмотрим систему, разделенную на две части полупроницаемой мембраной. Пусть в одной части содержатся макроионы и электролит в растворе, в другую часть макроионы не проникают. Возьмем принятые ранее обозначения заряда макроионов, их концентрации, концентрации анионов и катионов:  $\bar{z}$ ,  $m_{\text{нэ}}$ ,  $m_-$ ,  $m_+$ . Концентрации ионов в части, содержащей макромолекулы, обозначим без штриха, а в ячейке без макроионов — со штрихом:  $m'_-$  и  $m'_+$ .

Условие равновесия системы — равенство активностей электролита по обе стороны мембраны. Из курса физической химии известно, что активность электролита равна произведению активностей составляющих его ионов. Следовательно,

$$a_+ a_- = a'_+ a'_-$$

Учитывая, что

$$a'_+ = m'_+ \gamma'_+, \quad a'_- = m'_- \gamma'_-,$$

$$a_+ = m_+ \gamma_+, \quad a_- = m_- \gamma_-.$$

$$a'_+ a'_- = m'_+ m'_- (\gamma'_\pm)^2 \quad a_+ a_- = m_+ m_- (\gamma_\pm)^2,$$

(где  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$ ,  $\gamma'_+$ ,  $\gamma'_-$  — коэффициенты активностей ионов,  $\gamma_\pm$  и  $\gamma'_\pm$  — средние коэффициенты активности электролита) получим

$$m_+ m_- (\gamma_\pm)^2 = m'_+ m'_- (\gamma'_\pm)^2.$$

Комбинируя с уравнением электронейтральности системы (XI, 33), найдем

$$(m'_+)^2 = (\gamma_\pm / \gamma'_\pm)^2 m_+ (m_+ + m_{\text{нэ}} \bar{z}), \quad (\text{XI, 37})$$

$$(m'_-)^2 = (\gamma_\pm / \gamma'_\pm)^2 m_- (m_- - m_{\text{нэ}} \bar{z}). \quad (\text{XI, 37a})$$

Анализируя уравнение (XI, 37 а), можно сделать следующие выводы:

при положительном  $\bar{z}$  справедливы неравенства  $m'_+ > m_+$  и  $m'_- < m_-$ ;

при отрицательном  $\bar{z}$  выполняются неравенства  $m'_+ < m_+$  и  $m'_- > m_-$ ;

чем больше заряд макроиона, тем значительнее различие концентраций по обе стороны мембраны;

чем больше концентрация электролита, тем меньше влияние макроионов на распределение ионов по обе стороны мембраны.

Последний вывод важен с практической точки зрения: для ослабления эффекта Доннана, заключающегося в том, что концентрации ионов по обе стороны мембраны различны, можно добавлять нейтральную соль.

Эффект Доннана можно обнаружить, если заменить полупроницаемую мембрану солевым мостиком и поместить в обе ячейки электроды, чувствительные к одному из присутствующих в системе ионов. Возникает э.д.с. концентрационного элемента (контактными потенциалами по обе стороны мембраны пренебрегаем)

$$E_M = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a}{a'}, \quad (\text{XI}, 38)$$

где  $z$  — заряд иона, к которому чувствителен электрод;  $F$  — число Фарадея; величина  $E_M$  называется мембранным потенциалом и является предметом исследования при изучении ряда биофизических процессов.

Эффект Доннана влияет на осмотическое давление полиэлектролитов. В этом случае приходится учитывать заряд макроионов и концентрацию нейтральной соли. Теория дает следующее уравнение для осмотического давления:

$$\frac{\Pi}{c_2} = RT \left( \frac{1}{M_2} + \frac{z^2 v}{4m M_2^2} c_2 + \dots \right). \quad (\text{XI}, 39)$$

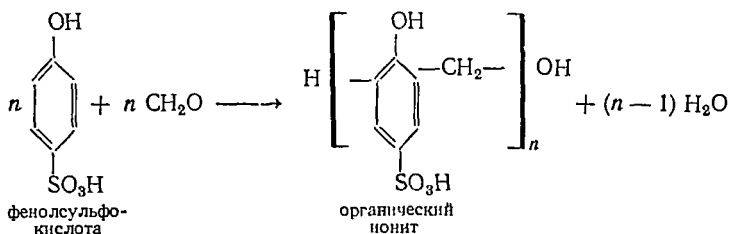
где  $M_2$  — молекулярный вес макроиона;  $v$  — удельный объем растворителя;  $m$  — концентрация нейтральной соли,  $z$  — заряд макроионов,  $c_2$  — концентрация раствора полиэлектролита.

Второй вириальный коэффициент можно уменьшить, снизив заряд макроиона или повысив концентрацию нейтральной соли. Поэтому целесообразно измерять осмотическое давление белков в изоэлектрической точке.

**Иониты.** Начиная с 50-х годов прошлого века ведется изучение ионного обмена. Первоначально основное внимание уделялось исследованиям обмена ионов на минеральных кристаллах и в почвах. В результате были получены

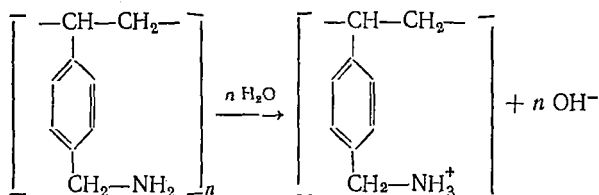
специальные типы алюмосиликатов, предназначенные для умягчения воды с помощью ионного обмена. В 1935 г. Б. Адамс и Е. Холмс получили ионообменные материалы на основе искусственных полимерных соединений. В настоящее время ионообменные смолы (так называют ионообменные полимерные органические соединения) широко применяются в промышленности и научных исследованиях (опреснение воды, очистка реактивов, производство лекарственных веществ и др.).

Полимерные иониты (ионообменные смолы) представляют собой сшитые в трехмерную сетку макромолекулы, содержащие ионогенные группы. В качестве примера ионообменной смолы приведем продукт поликонденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом



Это высокомолекулярное соединение образует при диссоциации водородные ионы и большой анион. Такие ионообменные соединения называют катионитами. Кроме сульфогрупп, в состав катионов могут входить кислотные группы  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$ , остатки фосфорной кислоты и др.

Ионообменные смолы, диссоциация которых сопровождается образованием большого катиона, называются анионитами. Ниже приводится пример анионита, получающегося из полистирола:

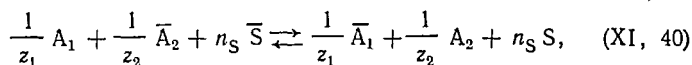


Выбор ионогенных групп катионитов и анионитов зависит от назначения ионообменных смол. Сейчас есть смолы с высокой избирательной способностью к обмену ионов определенного типа. При синтезе ионитов использу-

ют такие ионогенные группы, которые являются аналитическими реактивами, осаждающими тот или иной ион.

Процесс ионного обмена представляется так. Вначале ион, содержащийся в растворе (вытесняющий ион), попадает на поверхность ионита, а затем диффундирует в его объем к той точке, где происходит акт обмена. Вытесняемый ион диффундирует из объема ионита к поверхности и далее переходит в объем раствора. Объем ионита в процессе ионного обмена может измениться. Поэтому в теориях, рассматривающих равновесие при ионном обмене, учитываются эти изменения.

Обмен ионов можно представить как реакцию



где  $\bar{A}_1$  и  $\bar{A}_2$  — ионы в связанном с ионитом состоянии;  $A_1$  и  $A_2$  — те же ионы в растворе;  $S$  и  $\bar{S}$  — растворитель в растворе и в связанном с ионитом состоянии;  $z_1$  и  $z_2$  — заряды ионов;  $n_S$  — число молей растворителя, переходящего из раствора в связанное состояние при обмене 1 экв ионов.

Стандартное изменение изобарного потенциала при протекании такой реакции

$$\Delta G = \frac{1}{z_1} \bar{\mu}_1 + \frac{1}{z_2} \bar{\mu}_2 - \frac{1}{z_1} \mu_1 - \frac{1}{z_2} \mu_2 + n_S \Delta G_S, \quad (\text{XI}, 41)$$

где  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\bar{\mu}_1$ ,  $\bar{\mu}_2$  — химические потенциалы ионов в растворе и ионите;  $\Delta G_S$  — изменение изобарного потенциала, сопровождающее перенос 1 моля растворителя.

Учитывая, что  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ , получим условие равновесия при постоянных  $p$  и  $T$  ( $\Delta G = 0$ )

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_1} \bar{\mu}_1^\circ + \frac{RT}{z_1} \ln \bar{a}_1 + \frac{1}{z_2} \bar{\mu}_2^\circ + \frac{RT}{z_2} \ln \bar{a}_2 - \frac{1}{z_1} \mu_1^\circ - \frac{RT}{z_1} \ln a_1 - \\ - \frac{1}{z_2} \mu_2^\circ - \frac{RT}{z_2} \ln a_2 - n_S \Delta G_S = 0 \end{aligned} \quad (\text{XI}, 42)$$

( $a$  и  $\bar{a}$  — соответственно активности в свободном и связанном состоянии),

$$\text{или } \frac{\bar{a}_1^{1/z_1}}{\bar{a}_2^{1/z_2}} = \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} e^{\frac{r - n_S \Delta G_S}{RT}}, \quad (\text{XI}, 43)$$

$$\text{где } r = \frac{\bar{\mu}_1^{\circ} - \mu_1^{\circ}}{z_1} - \frac{\bar{\mu}_2^{\circ} - \mu_2^{\circ}}{z_2}$$

Величина  $n_S \Delta G_S$  определяется набуханием ионита. Если ионит не набухает, то  $n_S \Delta G_S = 0$ . В этом случае уравнение (XI, 43) приобретает вид

$$\frac{\bar{a}_1^{1/z_1}}{\bar{a}_2^{1/z_2}} = k \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} \quad (\text{XI, 44})$$

Постоянная  $k$  называется константой ионного обмена.

Уравнение (XI, 44) получено Б. П. Никольским.

Для практического применения важнейшей характеристикой ионита является статическая обменная емкость, равная числу грамм-эквивалентов (или миллиграмм-эквивалентов), поглощаемых 1 г ионита, в условиях равновесия с раствором.

**Концентрированные растворы высокомолекулярных соединений. Студни.** Концентрированными называют такие растворы высокомолекулярных соединений, в которых происходит взаимодействие между молекулами растворенного вещества. По сравнению с разбавленными растворами, вязкость которых соизмерима с вязкостью растворителя, вязкость концентрированных растворов превышает вязкость низкомолекулярного растворителя не менее чем в сотни раз.

Характер зависимости вязкости концентрированных растворов от напряжения сдвига такой же, как и коагуляционно-тиксотропных структур, образующихся в системе с частицами твердой дисперсной фазы (гл. 7). В растворах высокомолекулярных соединений при достаточной их концентрации наблюдаются два участка постоянной вязкости. Один из них соответствует низкой скорости деформации, другой — полностью разрушенной структуре при большой скорости течения. Максимальная ньютоновская вязкость, характеризующая начальный участок реологической кривой, зависит от многих факторов. Важнейшие из них: концентрация и молекулярный вес полимера, температура, интенсивность взаимодействия полимера с растворителем.

Растворы некоторых высокомолекулярных соединений, особенно природного происхождения, при растворении даже в небольших концентрациях образуют системы, текучесть которых очень низка. В таких системах возможна упругая деформация, и заметная скорость течения обнару-



живается лишь при определенном напряжении сдвига. Такие системы называют студнями. По своим механическим свойствам они подобны гелям — структурированным дисперсным системам. Образование студней наблюдается при охлаждении растворов белковых веществ, например желатина. Причины образования студней белковых веществ окончательно не выяснены. Предполагается, что структурирование их растворов происходит в результате взаимодействия гидрофобных частей макромолекул и образования связей между разноименно заряженными группами.

Часто студни оказываются неустойчивыми системами и при стоянии разделяются на две фазы: более концентрированный раствор полимера, сохраняющий форму сосуда, и чистый растворитель. Как и в случае уплотнения гелей, это явление называется синерезисом. Синерезис проявляется в тех случаях, когда концентрация полимера в студне ниже равновесной для данной температуры. Равновесная концентрация соответствует содержанию полимера в предельно набухшем образце при той же температуре. Неравновесные студни получают обычно при нагревании с последующим охлаждением смеси.

Студни находят широкое применение в различных отраслях промышленности (пищевой, легкой, в производстве киноплёнки и др.).

Ранее указывалось, что студни — хорошая среда для электрофоретического разделения веществ. Они же являются питательной средой для многих видов бактерий.

Студнеобразование белковых веществ и нуклеотидов играет огромную роль в процессах жизнедеятельности.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Глава I. Основные сведения о дисперсных системах .	7
Глава II. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем . . . . .	25
Глава III. Поверхностные явления . . . . .	50
Глава IV. Адсорбция . . . . .	69
Глава V. Электрокинетические явления. Строение двойного электрического слоя . . . . .	89
Глава VI. Устойчивость и коагуляция лиофобных зольей	113
Глава VII. Структурно-механические свойства дисперсных систем . . . . .	128
Глава VIII. Оптические свойства дисперсных систем .	140
Глава IX. Полуколлоиды . . . . .	147
Глава X. Микрогетерогенные системы . . . . .	157
Глава XI. Высокомолекулярные соединения и их растворы . . . . .	177

Виктор Николаевич Захарченко

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Редактор Н. Д. Стуковнин. Технический редактор С. П. Передерий.  
Художественный редактор Т. А. Коленкова. Корректор С. К. Марченко.

Сдано в набор 9/VII 1973 г. Подп. к печати 16/XI 1973 г. Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>.  
Бум. тип. № 2. Объем 6,75 печ. л. Усл. п. л. 11,34. Уч.-изд. л. 11,06.  
Изд. № Хим.—431. Тираж 62 000 экз. Цена 39 коп. Зак. 543.  
План выпуска литературы издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1974 год. Позиция № 74.

Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,  
Издательство «Высшая школа»

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Ярославль, ул. Свободы, 97.

XP-2

39 коп.

2000  
44  
21669

500

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКВА  
1974 ГОД  
ВЫСШАЯ ШКОЛА

