

Т. Н. ВОРОПАЕВА, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и Б. Н. КАБАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СКРЕЩЕННЫХ  
ПОЛЯРИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НИТЕЙ  
В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ  
КОАГУЛЯЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ, ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА  
НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ПОСТОЯННОЙ СИЛ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Как прямые опыты (1), так и современная теория устойчивости лиофобных коллоидов (2, 3) указывают на существование между заряженными поверхностями в растворах электролитов сил отталкивания, могущих на расстояниях порядкотолщины ионных атмосфер (в противоположность меньшим и большим расстояниям) перевешивать силы молекулярного притяжения. Поэтому для прорыва жидкой прослойки и установления истинного контакта, например скрещенных металлических нитей, внешняя сила прижима должна превысить силовой барьер  $N_m$ , выражаемый максимумом на кривой зависимости результирующей силы взаимодействия от расстояния (рис. 1).

В качестве критерия наступления контакта можно взять появление силы прилипания, равной минимуму на кривой сила взаимодействия — расстояние. Соответствующая процедура определения высоты силового барьера, однако, неудобна, так как носит характер метода проб и ошибок, пока две достаточно близкие силы прижима не дадут противоположных результатов в отношении последующего появления силы прилипания. Удобнее и быстрее метод, основанный на резком, скачкообразном уменьшении электрического сопротивления между обеими нитями в момент соприкосновения.

Силовой барьер можно измерять не только в функции состава и концентрации электролита, но и потенциала поверхностей нитей, поляризуя их током до одинакового (или почти одинакового, см. ниже) потенциала.

Методика измерений. В качестве нитей брались гладкие платиновые проволочки диаметром 300 мк. Нить 1 была укреплена на упругом крутильном подвесе 3 (рис. 2). Для измерения угла закручивания подвеса на него было приклеено зеркальце 4. Угол закручивания подвеса записывался самописцем, сигнал на который подавался от растрового фотореле (4). Нить 2 была жестко соединена с подвижной частью прибора и с помощью моторчика через систему передач могла медленно и плавно подводиться к нити 1 или отводиться от нее. Нити 1 и 2 с углом встречи 90° помещались в герметичном сосуде 5, в который из резервуара 6 поступал раствор электролита. Через электролитический ключ сосуд соединялся с электродом сравнения 7.

Каждая нить могла заряжаться до любого заданного потенциала по схеме рис. 3. Измерения потенциалов проводились против насыщенного кало-

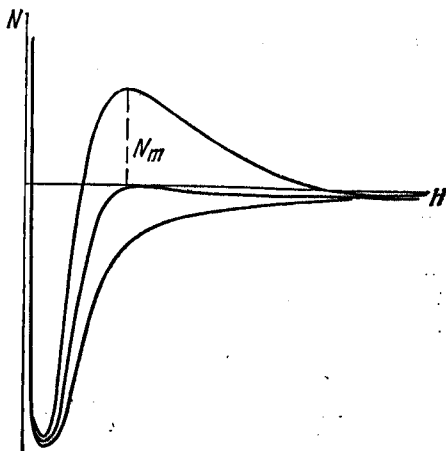


Рис. 1

мельного электрода. Вспомогательными электродами для поляризации нитей служили платиновые проволочки 3 и 4. Так как для определения силового барьера необходимо установить момент контакта нитей, то между ними создавалась малая разность потенциалов (0,01 в), измерявшаяся потенциометром  $\Pi_2$ . В момент контакта потенциалы выравнивались и компенсация систе-

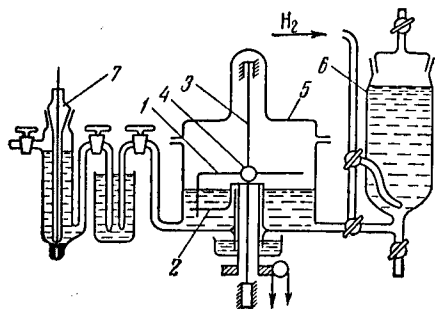


Рис. 2

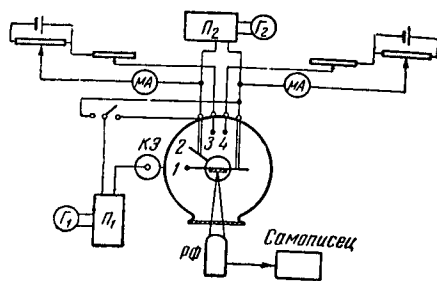


Рис. 3

мы нарушалась. Для устранения влияния сотрясений установка была собрана на амортизационной плите, установленной на бетонной тумбе, врытой в землю.

Для очистки нитей перед измерениями они опускались на 3 мин. в конц.  $H_2SO_4$  и поляризовались катодно в 1  $N$  растворе  $H_2SO_4$  в течение 3—4 час., затем поляризовались в атмосфере водорода в свежем 1  $N$  растворе  $H_2SO_4$  попеременно то анодно, то катодно по 15 мин. После этого раствор  $H_2SO_4$  вытеснялся водородом и сосуд с нитями несколько раз промывался раствором, в котором должны были проводиться измерения, а затем заполнялся им окончательно. Для очистки раствора от органических примесей в сосуд помещалась платинированная платиновая сетка и в течение 12 час. пропусклся водород.

После этого на нити накладывались заданные потенциалы. В начале опыта нити разводились друг от друга на некоторое расстояние, при этом на шкале самописца фиксировалось нулевое положение нити 1, прикрепленной к упругому подвесу. Затем нить 2 плавно подводилась к нити 1. При достаточном приближении нити 2 к нити 1 последняя начинала перемещаться в том же направлении, что и нить 2, закручивая подвес на угол, регистрировавшийся самописцем и пропорциональный силе взаимодействия (прижима) нитей. В момент, когда преодолевался силовой барьер и продавливалась пленка электролита, наступал непосредственный контакт между нитями, что устанавливалось по резкому скачку стрелки гальванометра потенциометра  $\Pi_2$ . По показанию в этот момент самописца определялась величина силового барьера  $N_m$  между нитями.

Результаты опытов. Были измерены значения  $N_m$  для различных значений потенциала нитей в растворах  $KCl$  трех концентраций ( $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1} N$ ). Полученные результаты приведены на рис. 4, на котором потенциалы  $\varphi$  выражены против нормального водородного электрода. Как видно из рис. 4, при потенциале 0,2 в наблюдается минимум  $N_m$ , ордината которого не зависит от концентрации раствора. Этот потенциал ( $\varphi_n = 0,2 \pm 0,02$ ) лежит между значениями, найденными другими авторами для потенциала нулевого заряда платины. Силовые барьеры в функции потенциала изображаются кривыми, симметричными относительно абсциссы минимума, вдали от которого они асимптотически приближаются к постоянным значениям, возрастающим с разбавлением раствора. Практически эти постоянные значения достигаются при удалении от  $\varphi_n$  на  $\pm 0,15$  в.

Обсуждение результатов. Из теории взаимодействия в растворах электролитов гидрофобных выпуклых поверхностей, заряженных

до одинакового потенциала  $\psi = \varphi - \varphi_n$  (развитой одним из нас), вытекает в случае симметричного электролита формула (3).

$$\frac{N}{2\pi r} \equiv U = I - \frac{A}{12\pi H^2}, \quad (1)$$

$$I = \frac{8\gamma nRT}{\kappa} \left[ \frac{2}{k} E - \left( \frac{1}{k} - k \right) K - 2 \right];$$

$$H = \frac{2kK}{\kappa}, \quad (2)$$

где  $N$  — сила взаимодействия выпуклых поверхностей при кратчайшем их расстоянии  $H$ ;  $U$ ,  $I$  — энергии полного или, соответственно, электростатического взаимодействия на единицу площади поверхностей той же природы, разделенных плоско-параллельным слоем того же электролита толщиной  $H$ ;  $A$  — константа молекулярного притяжения Гамакера (5);  $\gamma$  — концентрация электролита в молях на  $1 \text{ см}^2$ ;  $n$  — число анионов или катионов в молекуле электролита;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\kappa^{-1}$  — дебаевская толщина ионных атмосфер;  $K$  и  $E$  — эллиптические интегралы первого и второго рода с модулем  $k$  и пределами  $u_1 = \frac{1}{k} \operatorname{sch} \frac{F\psi}{2RT}$ ,  $u_2 = 1$ ;  $r$  — радиус нитей.

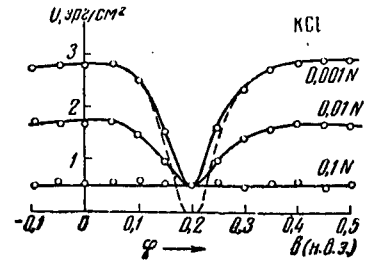


Рис. 4

Задаваясь всевозможными значениями параметра  $k$ , можно из (1) и (2) вычислить соответствующие значения  $H$  и  $U$ , т. е. выразить их связь в параметрической форме. По известным правилам нахождения максимума можно найти максимальное значение  $N = N_m$  и отвечающее ему значение  $H_m$ . Согласно теории, с ростом абсолютных значений  $\psi$  электростатическое отталкивание растет от нуля до некоторого асимптотического значения\*, а вандерваальсово притяжение в первом приближении остается неизменным. Отсюда следует, что для  $|\psi|$ , меньших некоторого значения  $\delta$ , на всех расстояниях должна перевешивать сила притяжения и  $N_m = 0$  (что противоречит опыту, см. рис. 4);  $N_m > 0$  при условии  $|\psi| > \delta$ . Значение  $\delta$  легко найти, потребовав совместимости относительно  $H$  уравнений  $\frac{dN(H)}{dH} = 0$  и  $N(H) = 0$ . При дальнейшем росте  $|\psi|$   $N_m$  будет расти, стремясь при  $|\psi| \gg kT/ne$  асимптотически к определенному пределу, что согласуется с опытом. Также согласуется с опытом симметрия кривых  $N_m$ ,  $\varphi$  относительно абсциссы  $\varphi_n$ . С повышением концентрации, вследствие уменьшения радиуса действия силы отталкивания, кривые  $N_m$ ,  $\varphi$  должны, в согласии с опытом, снижаться и, наконец, при некоторой критической концентрации совпасть с осью абсцисс (что противоречит опыту, см. рис. 4).

Зная из опыта асимптотические значения  $N_m$  и  $U_m$ , равные  $N_\infty$  и  $U_\infty$ , и решая уравнения

$$\frac{dU(H)}{dH} = 0, \quad (3)$$

$$U(H) = U_\infty, \quad (4)$$

можно найти единственное неизвестное — константу молекулярного притяжения  $A$ . Из уравнений (1) и (3) находим, в качестве условия максимума  $N$  и  $U$ :  $\frac{dI}{dH} = -\frac{A}{6\pi H^3}$ , где правая часть выражает удельную силу

\* Для случая смачивающих пленок это было впервые доказано А. Н. Фрумкинм (6).

(на  $1 \text{ см}^2$ ) вандерваальсова притяжения поверхностей, разделенных плоско-параллельным слоем раствора электролита толщиной  $H$ , а левая часть <sup>(3)</sup>:  $\frac{dI}{dH} = P(H) = 4\gamma nRT \left( \frac{1}{k^2} - 1 \right)$ , выражает удельную силу электростатического отталкивания тех же поверхностей. Окончательно получим уравнение:  $4\gamma nRT \left( \frac{1}{k^2} - 1 \right) = -\frac{A}{6\pi H^3}$ , означающее равновесие (неустойчивое) обеих сил. Исключая из последнего уравнения и уравнений (1) и (4) неизвестное  $A$ , получим уравнение относительно  $k$ :

$$\frac{1}{k} [4E - 4k - (1 - k)K] = \frac{U_{\infty} \kappa}{4\gamma nRT}, \quad (5)$$

правая часть которого содержит величины, определяемые из опыта. Находя из (5) значения  $k$  и  $K = K(k)$  и подставляя в (1) и (2), получим значения:

$C \equiv 10^3 \gamma, \text{ моль / л}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
$H, \text{ см}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$A, \text{ эрг}$	$6,6 \cdot 10^{-12}$	$7,3 \cdot 10^{-12}$

Хорошее совпадение обоих значений  $A$  и их разумный порядок служат строгой проверкой приложимости теории для интервала концентраций  $0,001-0,01 N$ . Зная  $A$ , решая уравнение (3) относительно  $H$  для различных значений  $\psi$  и  $\gamma$  и подставляя его в уравнение (1), можно построить теоретические зависимости  $N_m$  от  $\varphi = \psi + \varphi_n$ . Они изображены на рис. 4 пунктирными кривыми. Наглядно виден характер как соответствия, так и отклонения опытных данных от теоретических. Отклонения сводятся к существованию неучитываемых теорией сил отталкивания (сил «третьего рода»), обнаруживающихся при  $\varphi - \varphi_n = 0$  независимость в интервале  $0,001-0,1 N$  от концентрации электролита и при концентрации  $0,1 N$  независимость от потенциала и заряда поверхности.

Абсцисса  $\varphi_n = 0,2 \pm 0,02$  в оси симметрии кривой  $N, \varphi$  является потенциалом нулевого заряда платины. Таким образом, исследование взаимодействия скрепленных нитей дало новый метод измерения нулевой точки металлов, имеющий ряд преимуществ. Наиболее употребительный метод измерения точек нулевого заряда твердых металлов по определению минимума емкости двойного слоя в разбавленных растворах электролитов в случае платины дает неудовлетворительные результаты. Другие методы дают результаты, существенно расходящиеся между собой <sup>(7)</sup>. Предлагаемый метод дал значение  $\varphi_n$ , близкое к значению, полученному электрокинетическим методом <sup>(8)</sup>.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
30 VI 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов, Колл. журн., 1, 385 (1935); Acta phys. chim. URSS, 5, 1 (1936); Б. В. Дерягин, А. С. Титневская, ДАН, 89, 104 (1953); B. V. Derjaguin, A. S. Titijevskaja, Discuss. Farad. Soc., № 18, 24 (1954); M. van den Tempel, J. Colloid Sci., 13, 125 (1958); Г. И. Фукс, Колл. журн., 20, 748 (1958). <sup>2</sup> Б. В. Дерягин, Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 1153 (1937); Acta phys. chim. URSS, 10, 333 (1939); Trans. Farad. Soc., 36, 203 (1940); 36, 730 (1940). <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, Л. Ландау, ЖЭТФ, 11, 802 (1941); ЖЭТФ, 15, 663 (1945); Acta phys. chim. URSS, 14, 633 (1941). <sup>4</sup> Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лифшиц, Усп. физ. наук, 3, 493 (1958). <sup>5</sup> Н. С. Натанкег, Physica, 4, 1058 (1937). <sup>6</sup> А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, ЖФХ, 4, 529 (1933). <sup>7</sup> А. Н. Фрумкин, А. Шлыгин, В. Медведовский, Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 773 (1936); Acta phys. chim. URSS, 6, 911 (1936); А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 4, 529 (1933); Н. А. Балашева, ДАН, 103, 639 (1955). <sup>8</sup> Н. А. Балашева, А. Н. Фрумкин, ДАН, 20, 449 (1938).