

О ЗАВИСИМОСТИ СТАБИЛЬНОСТИ УГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ ОТ
ГАЗОВОГО ЗАРЯДА

Н. А. Бах

Целью настоящей работы было выяснение взаимоотношения между полным скачком потенциала на поверхности раздела твердого тела и жидкости в которую оно погружено и его электрокинетическим потенциалом.

Как известно, во многих случаях факторы, определяющие одну из этих двух величин, совершенно не влияют на значение другой и закономерной связи между ними обнаружить не удастся; это привело некоторых авторов¹ к утверждению, что эти величины вообще совершенно друг от друга не зависят.

Можно, однако, выбрать такую твердую поверхность, на которой в достаточной мере выяснены и определены как значения полного скачка потенциала, так и все адсорбционные эффекты, и на которой зависимость между ϵ - и ζ -потенциалами становится совершенно очевидной и подчиняется простой закономерности: определяющий значение ζ -потенциала двойной электрический слой обязан своим образованием адсорбции электролитов, обусловленной ϵ -потенциалом и вполне однозначно характеризуется значением последнего.

Очень удобным объектом для такого рода исследований является беззольный активированный уголь, так как, с одной стороны, его поверхность можно с достаточным приближением считать чистой твердой поверхностью, химическое взаимодействие которой с жидкостью минимально, а с другой стороны, характер адсорбционных явлений на ней в самых простых случаях вполне выяснен.

В ряде работ А. Н. Фрумкина с сотрудниками² было показано, что активированный беззольный уголь, погруженный в раствор электролита, ведет себя как газовый электрод и приобретает в атмосфере кисло-

¹ Н. Freundlich. Kapillarchemie. I, 351, Leipzig (1930); Pauli и Vallko. Elektrochemie der Kolloide.

² В. Bruns и А. Frumkin. Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. A. 141, 141 (1929); 147, 125 (1930); А. Frumkin. Koll. Zeitschr. 51, 123 (1930).

рода положительный заряд, посылая в раствор ионы OH' . При насыщении водородом, водородный потенциал легко устанавливается, если прибавить к углю небольшое количество платины, которая катализирует соединение последних следов кислорода, адсорбированных на угле с водородом: уголь посылает в раствор ионы H' и приобретает отрицательный заряд.

При достаточно низких концентрациях, адсорбция электролитов на угле вполне определяется знаком заряда твердой поверхности; уголь адсорбирует в атмосфере кислорода анионы и не адсорбирует катионов, а в атмосфере водорода адсорбирует катионы и не адсорбирует анионов. Можно, следовательно, изучать зависимость η -потенциала такого угля от концентрации электролитов, имея точное представление о знаке и величине заряда поверхности и о значении адсорбции электролитов на ней. Следует отметить, что при концентрациях от $\frac{n}{2}$, n и выше начинает выступать специфическая адсорбция ионов, независимая от заряда поверхности, что значительно усложняет картину адсорбционных явлений, но так как область концентраций, в которых можно иметь достаточно устойчивые суспензии, редко выходит за пределы $\frac{n}{10}$, то для интересующего нас вопроса поведение угля в различных электролитах находится в строгом соответствии с электрохимическим представлением о нем, как о газовом электроде. О некоторых явлениях, выходящих из этой первоначальной схемы, речь будет ниже.

Методика

Полученный по способу, подробно описанному и цитированной выше статье Брунса и Фрумкина, активированный уголь измельчался в течение нескольких суток на шаровой мельнице; тонкая фарфоровая пыль, попадающая при этом в уголь в больших количествах, легко удаляется повторной обработкой HF и HCl ; содержание золы в угле было снижено до 0,027%.

После платинирования уголь прокаливался в токе H_2 при 950° , развешивался по 0,02 г в ампулы и запаивался в атмосфере H_2 . Из этих навесок суспензия приготавливалась ex tempore взбалтыванием в 5 см³ раствора в трубке из иенского стекла с внутренним диаметром около 10 мм. Для кислородных опытов трубка непосредственно запаивалась на воздухе, для водородных, — суспензия предварительно насыщалась водородом через трубку, припаянную снизу к пробирке и закрытую для удерживания угля стеклянным фильтром. Все растворы приготавливались из дважды перегнанной воды.

Первоначально водородом насыщалась суспензия угля уже в электролите (см. ниже суспензии в HCl и NaOH); при более детальном исследовании небольших отклонений выяснилось, что результаты не вполне идентичны с теми, которые получаются, если отдельно насытить водородом

суспензию в воде и раствор электролита и затем смешать их. Последний путь более правильный, так как уголь приобретает таким образом отрицательный заряд до соприкосновения с электролитом, и был принят во всех опытах, начиная с стабилизации отрицательных суспензий анионами. Для этой цели к трубке припаивался сверху отросток, в который наливался раствор электролита соответственной концентрации, через который проходил водород после насыщения суспензии угля в воде; отросток отпаивался после смешивания.

Стабильность суспензии определялась следующим образом: трубки с суспензией, помещенные в термостат с стеклянными стенками при комнатной температуре, фотографировались через определенные промежутки времени на белом диффузном фоне (молочное стекло, освещенное сзади электрическими лампочками). По мере оседания суспензий, разница между изображением пробирки и фоном уменьшается и почти совершенно исчезает, когда в пробирке остается чистый раствор, так что скорость спадания этой разницы может служить мерой стабильности суспензий. Нами было условно принято, что стабильность характеризуется временем, необходимым для спадания этой разницы до одной трети ее первоначального значения. Измерения плотности почернения d всех изображений суспензий и непосредственно соприкасающегося с ними фона производилось по середине пластинки на денситометре Мартенса; несмотря на стандартные условия фотографирования и проявления и на применение пластинок одной и той же марки, почернение фона на различных пластинках и в различных местах одной и той же пластинки имело различное значение, вследствие колебания интенсивности света и толщины светочувствительного слоя. Поэтому d суспензии сравнивалось с средним арифметическим d фона, промеренным по ту и другую сторону изображения пробирки. Величина $d_{\text{фон}} - d_{\text{сусп.}}$ приводилась к нормальному значению $d_{\text{фон}} = 1,50$ считая, что эта разница прямо пропорциональна почернению фона. Нанося значения $d_{\text{фон}} - d_{\text{сусп.}}$ на ординату против момента фотографирования на абсциссе, получаем кривую коагуляции суспензии, по которой отсчитывают время τ , необходимое для спадания ординаты до $1/3$.

Несколько сложная методика представляет перед другими способами, обычно применяемыми при изучении коагуляции и седиментации суспензий, то преимущество, что позволяет, во-первых, производить измерения в запаянном сосуде в атмосфере определенного газа или в вакууме и, во-вторых, дает возможность сравнивать между собой суспензии самой различной стабильности, τ которых меняется от получаса до нескольких дней.

Экспериментальные результаты: стабильность в растворах HCl и NaOH

Так как строение двойного электрического слоя, а вместе с ним и стабильность, зависит от концентрации ионов в растворе, то сравнивать между собой стабильность водородных и кислородных суспензий можно только в том случае, если растворы имеют одинаковые конечные концентрации электролитов после установления адсорбционного равновесия. С этой целью на том же измельченном угле, из которого приготовлялись суспензии, были определены в предварительных опытах изотермы адсорбции HCl в O₂ и NaOH в H₂, позволяющие во всех случаях вычислить, сколько остается электролита в растворе после прибавления угля.

Равномерное просветление суспензии, позволяющее характеризовать ее стабильность временем спадания τ , наблюдается только в тех случаях, когда имеет место настоящая коагуляция с слипанием частиц в более крупные конгломераты и оседанием последних (перикинетическая коагуляция).¹ В очень слабых растворах электролитов частицы не слипаются с другими; более крупные из них падают на дно, увлекая лишь те мелкие частицы, с которыми они сталкиваются на своем пути (ортокинетическая коагуляция). Оставшиеся мелкие частицы оседают в течение нескольких дней с резко очерченной верхней границей, но без равномерного просветления. Стабильность таких суспензий не могла быть выражена определенным числом τ и условно считалась бесконечной.

В таблице 1 приведены стабильность суспензий угля с 0,5% платины в HCl с конечными концентрациями от $2,5 \times 10^{-4}$ *n* до 0,1 *n* и в NaOH от 1×10^{-4} *n* до 3 *n* в атмосфере O₂ и H₂.

ТАБЛИЦА I
Стабильность в HCl

Конечная концентрация	Время спадания до $\frac{1}{3}$	
	в O ₂	H ₂
0	∞	∞
0,00025 <i>n</i>	∞	∞
0,001 <i>n</i>	∞	50 ч.
0,0029 <i>n</i>	∞	1 ч. 40 м.
0,0087 <i>n</i>	11 ч. 30 м.	1 ч. 10 м.
0,0187 <i>n</i>	1 ч. 20 м.	35 м.
0,0486 <i>n</i>	52 м.	27 м.
0,1 <i>n</i>	40 м.	17 м.

Стабильность в NaOH

0	∞	∞
0,001 <i>n</i>	17 ч. 10 м.	∞
0,0027 <i>n</i>	1 ч. 12 м.	∞
0,009 <i>n</i>	1 ч. 40 м.	∞
0,017 <i>n</i>	1 ч. 36 м.	4 ч. 50 м.
0,044 <i>n</i>	56 м.	1 ч. 30 м.

¹ Wiegner и C. Marshall. Zeitschr. phys. Chem. Abt. A. 140. 1 (1929).

0,1	<i>n</i>	40 м.	42 м.
0,5	<i>n</i>	43 м.	22 м.
1	<i>n</i>	1 ч. 30 м.	30 м.
3	<i>n</i>	2 ч. 35 м.	1 ч. м.

Как и следовало предполагать на основании адсорбционных данных, суспензии угля в кислом растворе более стабильны в атмосфере O_2 , чем в атмосфере H_2 , а суспензии в щелочном растворе, наоборот, более стабильны в H_2 , чем в O_2 , в соответствии с высоким значением заряда поверхности в щелочном растворе в H_2 и в кислом растворе в O_2 .

В чистой воде суспензии очень стабильны как в O_2 , так и в H_2 . В первом случае они стабилизированы двойным слоем из ионов OH' , во втором из ионов H' . При отсутствии электролитов в растворе, двойной слой очень диффузен и весьма эффективно предохраняет частицы от столкновения и слипания. В очень слабых растворах также наблюдается большая стабильность в HCl в H_2 , хотя нет адсорбции ионов Cl' и в $NaOH$ в O_2 , хотя нет адсорбции ионов Na' . Это объясняется тем, что в очень слабых растворах кислоты заряд поверхности имеет еще заметное значение в водороде и уголь стабилизирован двойным слоем из OH' . Как только концентрация H' в растворе повышается, этот двойной слой сильно сжимается, и его защитное действие перестает быть заметным. Аналогичный эффект наблюдается в слабых растворах $NaOH$ в O_2 .

Обращает на себя внимание также тот факт, что в крепких растворах $NaOH$ уголь становится стабильнее в O_2 , чем в H_2 . Как было показано Кройтом и Де-Кадтом (Kruyt и de Kadt)¹, положительный уголь может стать отрицательным, если подвергнуть его окислению воздухом при 450° , и приобретает способность стабилизироваться щелочью. Кройт приписывает этот эффект образованию на поверхности угля кислых окислов, которые адсорбируют $NaOH$.

Аналогичное явление, очевидно, имеет место при взбалтывании угля в крепкой щелочи на воздухе, так как стабильность в O_2 увеличивается со временем, тогда как стабильность в H_2 почти не меняется.

ТАБЛИЦА II

Концентрация

Время спадания τ в O_2 Непосредств. после
запаиванияПосле 3-недельного
взбалтывания0,1 *n*
1 *n*
3 *n*30 мин.
32 "
1 ч. 30 "1 ч. 03 мин.
1 ч. 20 мин.
3 ч. —Время спадания τ в H_2 0,1 *n*
1 *n*
3 *n*54 мин.
52 "
1 ч. 20 "55 мин.
46 "
1 ч. 45 "

¹ H. R. Kruyt и G. S. de Kadt. Koll. Zeitschr. 47, 44 (1929). G. S. de Kadt. Bijdrage tot de Kolloïdchemie van de Koolstoff. Diss. Utrecht (1929).

Кривые на рис. 1 изображают стабильности суспензий в щелочи и кислоте в водороде и кислороде в функции от равновесной концентрации.

Уголь имеет вполне определенные зоны стабильности в O_2 и H_2 . Зона стабильности в H_2 несколько шире, чем в O_2 , но максимума при какой-нибудь определенной концентрации электролита не наблюдается. Ни при каких обстоятельствах прибавление небольших количеств электролитов к воде не повышает стабильности суспензии.

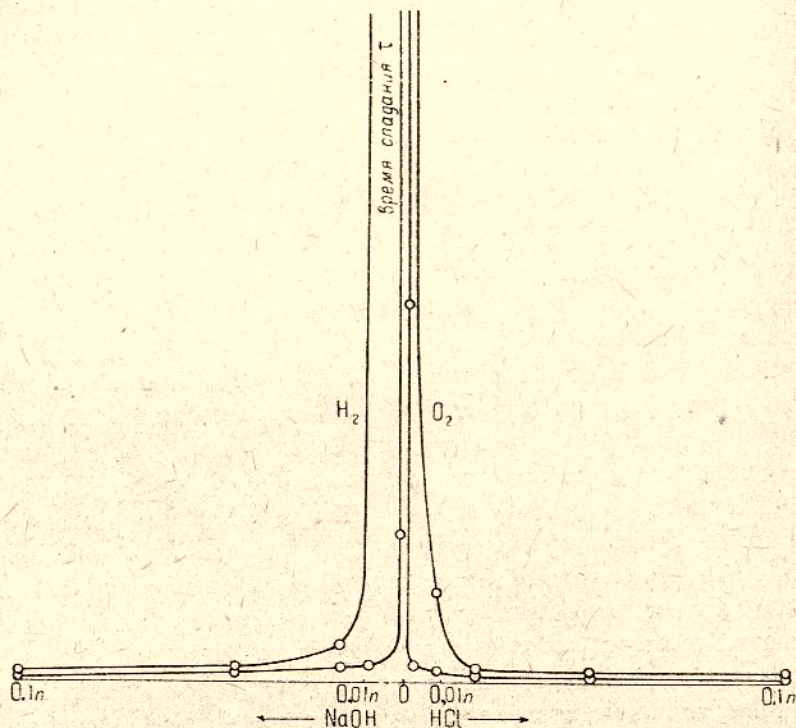


Рис. 1

Беззольный активированный уголь ведет себя, следовательно, по отношению к кислоте и щелочи, как положительный коллоид в кислороде и как отрицательный — в водороде. То же самое поведение наблюдается по отношению к поливалентным ионам. При равных концентрациях растворов солей кислородный уголь коагулируется тем скорее, чем выше валентность аниона, а водородный тем скорее — чем выше валентность катиона.

Суспензии угля представляют из себя, таким образом, очень удобную модель коллоида, на которой может быть изучен ряд свойств коллоидальных систем. В частности, вопрос о стабилизации ионами одного и того же знака с коллоидом и вопрос о перезарядке получают свое освещение в связи с систематическим изучением адсорбции электролита

на угле; эти явления не могут быть объяснены, как это делалось до сих пор большинством авторов, специфической адсорбцией ионов того же знака. Результаты этих исследований будут подробно изложены в другом месте.

Если стабильность суспензии определяется положительным зарядом угля на воздухе и отрицательным в водороде, то в вакууме уголь, не имеющий никакого газового заряда и не адсорбирующий электролитов из слабых растворов,¹ должен обладать минимальной стабильностью.

Для того чтобы освободить уголь от адсорбированных газов, его необходимо эвакуировать в течение полутора, двух суток в высоком вакууме (10^{-5} — 10^{-6} мм), нагревая его при этом до 900 — 950° . Эвакуированный уголь вводится в соприкосновение с раствором, также освобожденным от газов длительным кипячением в вакууме, и опаливается без доступа воздуха.

Предварительные опыты показали, что при этих условиях угольная суспензия действительно очень мало стабильна: в воде была, например, получена суспензия с временем спадания τ в три часа, тогда как та же суспензия, после того как пробирка была вскрыта и наполнена воздухом, не осела в течение недели.

Как видно из этих примеров, в простых случаях стабильность суспензий вполне определяется значением полного скачка потенциала на поверхности, и нет нужды искать ей объяснения в каком-либо специфическом действии ионов.

Настоящая работа была выполнена в лаборатории физической химии Института им. Л. Я. Карпова по предложению и под руководством А. Н. Фрумкина и входит в цикл работ по активированному углю, проводящихся им в этой лаборатории.

¹ R. Burstein и А. Frumkin. Zeit. phys. Chem. Abt. A, **141**, 219 (1929)
А. Frumkin. Loc. cit.