



A. V. D U M A N S C H I

COLOIZII

E D I T U R A D E S T A T



A. V. DUMANSCHI

COLOIZII

In românește de
Ing. L. BĂRLĂDEANU

ES

EDITURA DE STAT

1949

А. В. ДУМАНСКИЙ
УЧЕНИЕ О КОЛЛОНДАХ
ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ

CUPRINSUL

	<u>Pag.</u>
I. Obiectul chimiei coloizilor, dezvoltarea și însemnătatea ei pentru celelalte discipline științifice și în tehnică	9
1. Obiectul chimiei coloizilor	9
2. Dispersiunea	11
3. Relația între gradul de dispersiune și însușirile sistemului	14
4. Importanța chimiei coloidale	19
II. Sisteme monodisperse.	22
1. Noțiuni despre dispersiunea sistemelor	22
2. Sedimentarea sub influența forței gravitației. Formula lui Stokes	22
3. Metoda centrifugării	27
4. Greutatea moleculară	30
III. Sisteme polidisperse.	34
1. Analiza sistemelor polidisperse	34
2. Metoda sedimentării.	39
3. Metoda determinării presiunii hidrostatice	43
IV. Structura particulei coloidale.	47
1. Starea amorfă și starea cristalină	47
2. Analiza roentgenografică	48
3. Determinarea dispersiunii	53
4. Electronografia	55
V. Proprietăți optice.	57
1. Refracția luminii	57
2. Opalescența	59
3. Fenomenul lui Tyndall	62
4. Absorbția luminii (colorația)	67

	<u>Pag.</u>
VI. Ultra- și electronomicroscopia.	71
1. Ultramicroscopul	71
2. Supermicroscopul electronic	79
√ VII. Viscozitatea.	82
1. Noțiuni despre viscozitate	82
2. Viscozitatea soluțiilor	88
VIII. Forma particulelor	91
↘ IX. Mișcarea browniană.	98
1. Noțiuni despre mișcarea browniană	98
2. Teoria mișcării browniene	100
3. Cercetarea experimentală a mișcării browniene	106
4. Experiențele lui Perrin	108
↘ 5. Fluctuația	111
X. Proprietățile soluțiilor, considerate ca soluții moleculare.	113
1. Difuziunea	113
2. Presiunea osmotică	119
3. Presiunea de vapori	120
XI. Tensiunea superficială și energia superficială.	122
1. Dispersiunea	122
2. Tensiunea superficială	123
3. Energia superficială	126
4. Influența temperaturii	127
5. Curbura suprafeței	129
6. Ecuația lui Thompson	131
7. Tensiunea superficială la limita între două lichide	133
8. Tensiunea superficială la limita unui corp solid	135
9. Metodele de determinare a tensiunii superficiale	137
XII. Tensiunea superficială și energia superficială a soluțiilor.	
Adsorbția	141
1. Tensiunea superficială	141
2. Izoterma lui Gibbs	145
3. Structura stratului de adsorbție	151
4. Pelicula superficială	157
5. Structura polară a moleculelor	162
6. Izoterma lui Langmuir	165
7. Proprietățile peliculei superficiale	166
XIII. Emulsiile	168
1. Noțiuni despre emulsii	168
2. Emulsionarea	169

	<u>Pag.</u>
3. Emulgatorii și importanța lor	171
4. Tipurile de emulsii	172
5. Emulgatorii coloidalii	175
6. Câteva însușiri ale emulsiilor	176
7. Emulsii concentrate	178
8. Legile emulsionării	179
9. Distrugerea emulsiilor	181
XIV. Spumele	183
1. Formarea spumelor	183
2. Stabilizatorii de spume	185
3. Rezistența spumei	186
4. Colorația spumelor	189
XV. Fenomene de adsorbție la limita solid-lichid și solid-gaz.	190
1. Isoterma lui Freundlich	190
2. Isoterma lui Langmuir	195
3. Adsorbția și forțele rețelei cristaline	196
4. Activarea	199
5. Influența solventului	200
6. Adsorbția electroliților	201
7. Adsorbția mai multor substanțe	204
8. Adsorbția activată	204
9. Influența temperaturii	205
10. Tensiunea superficială a corpurilor solide	206
11. Adsorbția gazelor	207
12. Condensarea capilară	210
XVI. Umectarea	212
1. Suprafețe liofile și liofobe	212
2. Căldura de umectare	216
3. Flotația	218
XVII. Sarcina electrică la limita între două faze.	221
1. Potențialul electrodinamic	221
2. Stratul dublu al lui Helmholtz	221
3. Potențialul electrocinetic	223
4. Potențialele ϵ și ξ	226
5. Electroosmoza	227
6. Potențialul de curgere	233
7. Electroforeza	235
8. Sarcina electrică a solilor	239
9. Insușirile potențialului ζ	240

	<u>Pag.</u>
XVIII. Suspensiile	246
1. Stratul de adsorbție	246
2. Sarcina electrică și stabilitatea	248
3. Dispersiunea	251
4. Adsorbția de schimb	253
XIX. Fumuri, prafuri și cețuri.	256
1. Aerosolurile	256
2. Structura și însușirile sistemelor aerodisperse	259
XX. Coagularea.	264
1. Coagularea și sedimentarea	264
2. Procesul coagulării. Teoria lui Smoluchovski	265
3. Coagularea lentă	271
4. Regula lui Schulze-Hardy	273
5. Sistemele polidisperse	276
6. Gelatinarea la coagulare	278
7. Coagularea hidrosolurilor cu neelectroliți	280
8. Coagularea ortocinetică	281
9. Factorii care influențează coagularea	284
XXI. Fenomenele observate la coagularea solurilor liofobe cu electroliți	290
1. Acomodarea solurilor	290
2. Sarcina electrică a particulei	291
3. Hidratarea ionilor coagulanți	294
4. Antagonismul	296
5. Efectul termic	298
6. Schimbarea semnului sarcinii solurilor	298
7. Discordanța între datele experimentale și teoria adsorbției a lui Ferundlich	299
8. Reacțiile chimice ale particulelor coloidale	301
9. Importanța coeficientului de activitate a soluției	303
XXII. Obținerea sistemelor disperse în medii lichide prin metoda peptizării	305
1. Noțiuni despre metodele de obținere a liosolurilor	305
2. Formele peptizării	305
3. Regula precipitatului	311
4. Viteza de peptizare	313
5. Analiza fizico-chimică a peptizării	315
6. Solurile, ca electroliți	321
XXIII. Obținerea sistemelor disperse prin metode care sunt în legătură cu variația gradului de dispersiune.	324
1. Metoda dispersării	324

	<u>Pag.</u>
2. Metoda de condensare	327
3. Metodele chimice	332
4. Teoria lui Weimann	342
5. Influența polarizării dielectrice a mediului asupra stabilității solurilor	344
6. Coloizii de protecție	349
XXIV. Metode pentru purificarea solurilor	354
1. Dializa și ultrafiltrarea	354
2. Electrodializa	359
XXV. Influența reciprocă a solurilor.	361
XXVI. Analiza capilară.	365
XXVII. Sisteme coloidale liofile.	368
1. Noțiuni despre coloizii liofili	368
2. Formarea și obținerea compușilor macromoleculari coloidalii	370
3. Analiza roentgenografică	374
4. Structura moleculei proteinei	378
5. Disolvarea coloizilor liofili	382
6. Viscositatea	383
7. Difuziunea și presiunea osmotică	387
8. Sarcina particulelor	391
9. Salifierea	394
10. Peptizarea	397
11. Solurile liofile ca electroliți	398
12. Starea isoelectrică	399
13. Echilibrul lui Donnan	403
14. Solvatarea (liofilia)	407
15. Tensiunea superficială	411
16. Activitatea optică	414
XXVIII. Starea de gel și proprietățile ei.	418
1. Trecerea în starea de gel	418
2. Structura gelurilor	421
3. Uscarea și hidratarea sistemelor geliforme.	425
4. Imbibarea	430
5. Viteza de imbibare	431
6. Căldura de imbibare	434
7. Presiunea de imbibare	435
8. Influența electroliților și pH-ului mediului asupra imbibării	437

	<u>Pag.</u>
9. Influența structurii polare	440
10. Procesul uscării gelurilor	441
11. Variația formei la îmbibare și uscare	442
12. Schema procesului de îmbibare	444
13. Sinereza	446
XXIX. Lichidul legat adsorbțiv în sistemele coloidale	448
1. Variația proprietăților mediului de dispersiune la suprafața particulei disperse	448
2. Structura sferei apoase	450
3. Apa legată și hidrofilia	453
XXX. Sistemele geliforme ca medii.	457
1. Geluri și soluri	457
2. Inelele lui Liesegang	459

I. OBIECTUL CHIMIEI COLOIZILOR, DESVOLTAREA ȘI INSEMNĂTATEA EI PENTRU CELELALTE DISCIPLINE ȘTIINȚIFICE ȘI ÎN TEHNICĂ

1. OBIECTUL CHIMIEI COLOIZILOR

Încă alchimiștilor le era cunoscut faptul, că în anumite condiții se pot obține sisteme, analoge soluțiilor, din substanțe practic insolubile în lichidul dat. Astfel, se cunoșteau soluții apoase, absolut clare și intens colorate, de aur, sulf, etc. Apoi se cunoșteau suspensiile și emulsiile multor substanțe, suspensii și emulsii care erau foarte stabile, care nu precipitau și care și ele se asemănau prin însușirile lor cu soluțiile.

Într-o serie de lucrări din sec. al XVIII-lea se pot găsi puncte de vedere juste cu privire la asemenea soluții de compuși anorganici. Astfel, în anul 1774, Marquet scria că tincturile de aur, care se întrebuințau în medicină, reprezintă aur divizat atât de fin, încât el pare că s'a transformat în lichid. M. Faraday considera, în anul 1857, soluția de aur metalic ca o suspensie foarte dispersă.

Începând din anul 1861, cu cercetarea acestor soluții s'a ocupat Graham. Determinând viteza de difuziune și difuziunea prin membrană, Graham a arătat că substanțele care difuzează ușor sunt acelea care cristalizează ușor, în timp ce acele substanțe care difuzează încet și nu străbat membranele animale, nu cristalizează. Prin metoda difuziunii prin membrane (dializă), a fost studiată sistematic o serie de soluții și substanțele care le compuneau au fost împărțite în două clase: acelea care difuzează ușor, nu sunt reținute de dializor și cristalizează au fost denumite cristaloizi iar substanțele care difuzează încet, sunt separabile prin dializă, nu cristalizează și se separă sub forma unei mase amorfe (cleioase), au fost denumite coloizi.

Soluțiile de aur, de sulf, de albastru de Berlin și de acid silicic, ca și un mare număr de substanțe organice (caseina, cleiul, amidonul ș. a.) au fost trecute la coloizi.

Graham explica diferența însușirilor acestor două clase de substanțe prin mărimea moleculelor — molecule foarte mari la coloizi și molecule de dimensiuni mult mai mici, care trec ușor prin porii dialectorului — la cristaloi.

Din exemplele citate reiese că însușirile coloidale sunt în legătură, fie cu un grad foarte înaintat de diviziune artificială — dispersiunea substanței, construită din molecule de formă obișnuită — fie cu structura macromoleculară a substanțelor proteice, cauciucul, amidonul ș. a., care sunt coloidale prin însăși structura lor.

După cum au arătat cercetările ulterioare, substanțele practic insolubile (metalele, oxizii metalelor grele ș. a.) dau în lichide la un grad înaintat de diviziune, sisteme care în aparență sunt analoge cu soluțiile, dar care se deosebesc de acestea prin stabilitatea lor redusă și prin variabilitatea lor cu timpul.

Asemenea soluții au fost denumite de Graham — soluri. Solurile pot fi obținute în diferite lichide, din diverse substanțe puternic dispersate, insolubile în aceste lichide. Acest lucru a fost menționat în anul 1905 de D. I. Mendeleev, iar mai târziu de Svedberg (în anul 1907). Astfel, clorura de sodiu dă în apă o soluție adevărată, iar în alcool absolut se poate obține din ea un sol — Na Cl.

Pentru a arăta în ce solvent — mediu de dispersiune se află substanța dispersată coloidal — faza dispersă — s'a propus să se pună înaintea cuvântului „sol” denumirea mediului. Astfel, soluția apoasă coloidală de hidroxid de fier se numește hidrosolul de hidroxid de fier (de la cuvântul grecesc hidro — apă); denumirea de eterosolul de aur arată că e vorba de o soluție eterică de aur metalic ș. a. m. d.

În afară de lichide, ca medii de dispersiune mai pot servi gazele și solidele. Cunoscutele aerosoluri ale metalelor sunt particule puternic dispersate de metale în aer. Sticlele colorate prezintă de multe ori un sol al unui metal într'un mediu de dispersiune solid — sticla.

Ca fază dispersă pot fi nu numai solidele, dar și gazele și lichidele.

Din cele expuse, rezultă că una din problemele cu care se ocupă chimia coloizilor este studiul proprietăților unei substanțe dispersate într'un mediu oarecare. Mai bine zis, nu se studiază substanțe coloidale, ci **sisteme coloidale**, compuse dintr'o fază dispersă și un mediu de dispersiune și din cel puțin doi componenți (substanța, din care se compune faza dispersă și substanța, din care se compune mediul de dispersiune).

În aceasta rezidă diferența între chimia coloizilor și chimia organică și anorganică, al căror obiect este studiul proprietăților substanțelor.

Afară de sistemele coloidale lichide se cunosc și **gelurile**. Acestea sunt sisteme asemănătoare gelatinei, de ex. gelul de acid silicic, de hidroxid de fier. Sistemele coloidale sub formă de geluri se compun deasemenea din două faze: faza dispersă, ale cărei particule nu se găsesc într-o stare liberă de suspensie, ca la soluri, ci sunt legate între ele și mediul de dispersiune care umple toate golurile între particulele imobile.

În afară de tipurile de sisteme coloidale cercetate mai sus, se cunosc multe substanțe care reprezintă soluri naturale și geluri, fără să li fost supuse niciunui fel de diviziune prealabilă. Din această grupă fac parte proteinele, amidonul, dextrina, cauciucul, esterii celulozei și mulți alți compuși. Caracteristica generală a acestor substanțe este structura lor complexă, macromoleculară. Aceste substanțe au greutatea moleculară atât de mari, încât acestea pot fi numai cu greu determinate prin metodele obișnuite ale chimiei fizice (coborârea presiunii de vapori a soluțiilor, crioscopia, ebulioscopia).

Compușii macromoleculari nu necesită o dispersiune prealabilă. Ei trec singuri în soluție, care la anumite concentrații posedă proprietățile solurilor sau gelurilor și care, pierzând solventul, formează o masă cu aspect amorf, necristalin.

În rezumat se poate spune că:

1. Obiectul chimiei coloizilor este studiul sistemelor: a) de soluții — soluri și b) sistemelor care posedă însușirile solidelor — geluri.

2. Solurile pot fi formate, fie din particule disperse de diverse substanțe insolubile într'un mediu dat, fie prin disolvarea directă a compușilor macromoleculari cu molecula foarte mare.

2. DISPERSIUNEA

Structura complexă a particulelor coloidale și volumul lor mare permit să se vorbească despre suprafața de separație între particule și mediu. În consecință, solurile și gelurile reprezintă sisteme **heterogene**, cu o mare suprafață de separație, pe care forțele de suprafață pot efectua un travaliu, adică pe suprafața de separație se manifestă o energie, denumită **energia superficială**. Prezența energiei superficiale la particulele coloidale este una din însușirile particulare ale sistemelor coloidale.

Mărimea energiei superficiale depinde de forța superficială și de mărimea suprafeței.

Să presupunem că avem V cm³ de substanță într-o porțiune a cărei suprafață este, S cm². E clar că divizând porțiunea în părțile mici, vom mări suprafața totală, fără să modificăm volumul substanței, și cu cât vor fi mai mici particulele, cu atât mai mare va fi mărimea totală a suprafeței S . Totuși, suprafața totală nu depinde numai de gradul de mărunțire — dispersiune — ci de cantitatea de substanță luată și de forma geometrică a particulelor. Pentru a se elimina influența cantității de substanță luată, se determină suprafața specifică S_0 , care este egală cu suprafața totală, împărțită la V — volumul substanței luate:

$$S_0 = \frac{S}{V} \quad (1)$$

sau, cu alte cuvinte, se determină mărimea suprafeței, corespunzătoare la 1 cm³ de substanță.

Pentru o particulă de formă cubică (muchia cubului = 1 cm) vom avea:

$$S_0 = 6$$

Pentru o particulă sferică având volumul de 1 cm³, suprafața specifică va fi egală cu:

$$S_0 = 4,86.$$

În acest din urmă caz, diametrul sferei este egal cu 1,24 cm.

Dacă un cub, care are volumul de 1 cm³ se sparge în cuburi cu muchia $a = \frac{1}{v}$ cm, atunci se obțin v^3 cuburi, a căror suprafață specifică este:

$$S_0 = 6 \left(\frac{1}{v} \right)^2 v^3 = 6v = \frac{6}{a}$$

Un calcul analog se poate face și pentru o sferă cu volumul de 1 cm³. La divizarea ei în particule, fiecare particulă se consideră ca fiind o sferă cu diametrul a și vom obține o suprafață specifică egală cu

$$S_0 = \frac{4,86}{a}$$

Aceste rezultate pot fi generalizate și pentru sistemele disperse, formate din particule de orice formă geometrică :

$$S_0 = \frac{S}{V} = K \frac{1}{a},$$

în care K este un coeficient, care depinde de forma geometrică a particulei, iar a --- dimensiunea particulei.

Din ecuațiile de mai sus rezultă că, la divizarea particulei, suprafața specifică S_0 crește direct proporțional cu mărimea $\frac{1}{a}$

Wo. Ostwald a propus ca raportul $\frac{S}{V}$ să fie denumit **grad de dispersiune** al sistemului. Totuși, e mai just a se socoti ca grad de dispersiune mărimea invers proporțională cu mărimea particulei, adică

$$\Delta = \frac{1}{a}.$$

Astfel, **gradul de dispersiune** al sistemului (în cele ce urmează vom spune pe scurt „dispersiunea“) este o mărime invers proporțională cu mărimea particulei, măsurată în centimetri. Noțiunea de „dimensiune a particulei“ are un sens bine definit numai pentru sferă. În acest caz ea va coincide cu diametrul. În cazul particulelor care au o formă oarecare, mărimea acestui parametru va depinde de direcția după care se măsoară. O asemenea particulă poate fi asimilată cu o sferă, dar această particulă sferică arbitrară trebuie să efectueze un travaliu identic cu travaliul particulei reale. În acest caz, diametrul particulei sferice arbitrare se numește diametru **echivalent**.

E clar că atunci când forma particulei diferă mult de forma sferică, diametrul ei echivalent va depinde de metoda lui de determinare.

Dimensiunea particulei se determină ușor, cercetând de pildă, iuțeala de sedimentare a particulei în lichid: iuțeala de sedimentare a unei particule sferice depinde de raza particulei, de greutatea ei și de viscozitatea mediului. Pentru o substanță dată, dispersată în lichid, iuțeala de sedimentare a particulelor sferice e cu atât mai mică, cu cât e mai mare gradul de dispersiune. În cazul unei particule neregulate, de pildă de formă lamelară, iuțeala de sedimentare depinde și de modul cum cade particula: pe lat sau pe muchie. În primul caz, iuțeala de sedimentare va fi mai mică și diametrul echivalent calculat va fi mai mic decât în cazul al doilea.

Pe baza noțiunilor despre dispersiune se poate spune că, în general, energia superficială a unui sistem dispers variază proporțional cu dispersiunea. În cazul particulelor de aceeași formă și când forma e pe cât posibil de simplă, mărimea particulei și dispersiunea sunt invers proporționale. Noțiunea de dispersiune ne dă posibilitatea de a clasifica, pe baza acestui considerent, o serie de sisteme în ordinea crescândă a dispersiunii lor.

Dispersiunea atomică și moleculară va fi de ordinul 10^8 dat fiind că dimensiunea moleculei $a = 10^{-8}$ cm. Dispersiunea cuprinsă între limitele dela 10^5 până la 10^8 face parte din dispersiunea microscopică, fiindcă particulele la care mărimea parametrului transversal e de ordinul $a = 10^{-5}$ până la 10^{-3} cm. se disting ușor la microscop. Domeniul de dispersiune cuprins între limitele dela 10^7 până la 10^8 face parte din dispersiunea coloidală.

Considerând sistemele din acest punct de vedere, nu se face o diferențiere netă între dispersiunea microscopică și cea moleculară și astfel devine posibilă a studia variația proprietăților sistemelor în funcție de dispersiunea părților lor componente.

Adaptarea în știință a termenului de „grad de dispersiune“, a permis să se studieze și să se coordoneze sistematic, din acest punct de vedere, un număr foarte mare de sisteme foarte diferite, care până atunci păreau că nu pot fi comparate (soluții, suspensii, turbureli, roce, aliaje, materiale poroase ș. a.).

3. RELAȚIA ÎNTRE GRADUL DE DISPERSIUNE ȘI INSUȘIRILE SISTEMULUI

Odată cu schimbarea gradului de dispersiune Δ se schimbă și proprietățile sistemului; pentru anumite intervale de dispersiune sunt caracteristice anumite însușiri ale materiei, corespunzătoare gradului de dispersiune considerat.

Să studiem câteva exemple.

Reprezentând grafic (fig. 1) variația mărimii σ a tensiunii superficiale a unei particule cu creșterea dispersiunii, vom obține curba 1, care arată că la un grad mic de dispersiune a sistemului tensiunea superficială e constantă, scăzând la o dispersiune mare și dispărând complet în cazul particulelor dispersate molecular.

În mod analog se poate reprezenta variația energiei superficiale a unui sistem dispers, egală cu $A_0 = S_0 \sigma$. În acest caz energia superficială (curba 2) crește la început cu creșterea dispersiunii, atâta timp cât tensiunea superficială rămâne constantă, iar când gradul de dispersiune se apropie de cel molecular — ea scade brusc. De aici rezultă clar că energia superficială specifică atinge

un maximum în sistemele coloidale, ceea ce este foarte caracteristic pentru aceste sisteme. Această dependență a fost găsită de autor ¹⁾ în anul 1913.

Mai târziu, Wo. Ostwald, ²⁾ a arătat că o serie de însușiri ale coloizilor sunt funcțiuni ale dispersiunii. Variația acestor proprietăți decurge fie monoton, (numai crescând sau numai descrescând) sau are un maximum sau un minimum, corespunzător unui anumit grad de dispersiune. Foarte des, aceste maxime și minime corespund unui grad de dispersiune coloidal.

Colorația hidrosolurilor metalice depinde de gradul de dispersiune: hidrosolurile coloidale de argint capătă pe măsura micșorării dimensiunii particulelor, colorații albastru-închis (indigo),

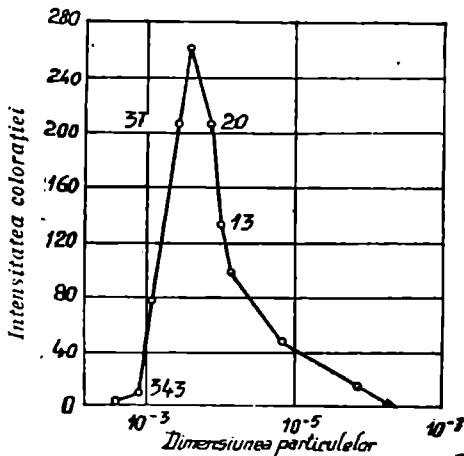


Fig. 2. - Intensitatea colorației aurului în funcție de gradul de dispersiune.

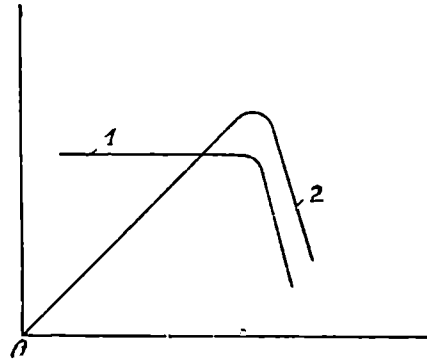


Fig. 1. - Relația între energia superficială și gradul de dispersiune.

1. Curbă variației tensiunii superficiale.
2. Curbă variației energiei superficiale.

ce ioni de argint în soluție sunt incolori. Hidrosolul de aur e și el de diverse culori, în funcție de mărimea particulelor: soluțiile roșii sunt puternic dispersate, soluțiile albastre au particule de dimensiuni mai mari. Colorația (la iluminare) a soluțiilor de aur are un maxim la un grad mediu de dispersiune coloidală (îg. 2).

Capacitatea de acoperire a coloranților depinde deasemenea de gradul de dispersiune ³⁾.

Toate exemplele citate fac parte din soluțiile coloidale, dar din particule dispersate coloidal

1) A. Dumanschi, Despre soluțiile coloidale, 8, Chiev, 1913.

2) Wo. Ostwald, Știința despre coloizi, electrotehnica și cataliza heterogenă (traducere), 16-38, L. 1932.

3) F. Hebler, K. Z. 41, (1927); R. Heiler u. H. Novack, K. Beih 13, 61 (1920).

se formează nu numai soluții lichide, ci și unele corpuri solide, ca de pildă aliajele.

Aliajul este un sistem complex de dispersiune, care se compune din grăunți cristalini de diferite mărimi. Se știe că rezistența aliajelor depinde de dispersiunea componentilor lui. Există un grad de dispersiune optim, la care aliajul posedă proprietăți optime — de ex. duritatea. În fig. 3 este reprezentată diagrama durității materialului, obținut din praf de carbon cu diferite grade de dispersiune. Duritatea maximă corespunde unei dispersiuni de 10^6 (dimensiunea particulei = 10^{-6} cm.) adică domeniului coloidal.

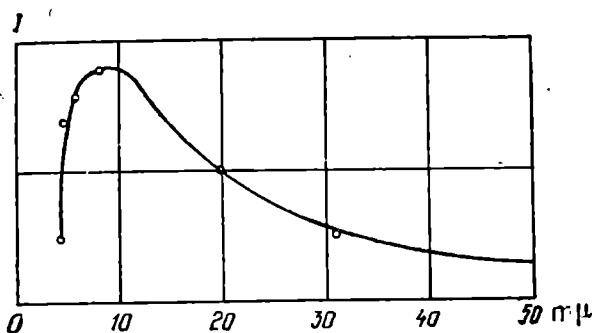


Fig. 3. — Variația durității materialului obținut din praf de cărbune în funcție de gradul de dispersiune al materialului.

Este interesantă cercetarea efectuată de Clark și Aborn¹⁾ asupra dependenței dintre activitatea unui catalizator de platină și gradul lui de dispersiune. Un catalizator heterogen influențează viteza de reacție prin suprafața sa; s'ar părea ca mărirea gradului de dispersiune ar trebui să influențeze necondiționat viteza reacției chimice. Totuși, experiențele au arătat că, în realitate viteza de reacție este limitată de o dimensiune optimă a particulelor. Și acest fapt este un exemplu, care ne arată că există o relație între gradul de dispersiune și proprietățile sistemului²⁾.

Din cele expuse, rezultă că, privind coloidul ca o substanță care se găsește la un anumit grad de dispersiune, vom obține un indiciu, nu întâmplător, ci complet real, asupra valorii maxime sau minime a diferitelor lui proprietăți. Acesta este motivul pentru care se vorbește despre dispersiunea coloidală, ca despre o stare caracterizată printr'o serie de proprietăți, care se eviden-

1) F. K. Mayer, *Reașări în chimie* (traducere) 2.569 (1933).

2) P. D. Dancov *JFH*, 4, 330 (1933); Taylor a. Rideal, *catalysis in Theory and Practice*, 383, L., 1926.

țiază mult mai slab sau lipsesc complet la sisteme cu un grad de dispersiune diferit.

Unui alt grad de dispersiune îi vor corespunde și alte proprietăți.

Sistemele cu dispersiune coloidală se află la limita între dispersiunea moleculară și sistemele cu un grad mare de dispersiune. O asemenea poziție determină și explică pe deplin formarea sistemelor dispersate coloidal la trecerea sistemelor omogene (dispersate molecular) în sisteme heterogene, lucru care se observă foarte bine la trecerea din starea gazoasă în starea lichidă sau la dizolvarea a două lichide nemiscibile, adică în momentul când sistemul omogen (gazul sau lichidul) se descompune în două faze, despărțite printr'o suprafață de separație (gaz-lichid, lichid-lichid). În apropierea temperaturii critice, la trecerea unui gaz în lichid (înainte de apariția meniscului), se obține un strat intermediar, care iese în evidență nu numai printr'o viscozitate mare, dar și prin însușiri elastice¹⁾. Este deasemenea cunoscut, că la temperatura critică se observă o turburență care indică prezența unui sistem dispersat coloidal²⁾.

În exemplul fenol-apă, la temperatura critică de dizolvare se poate observa nu numai o emulsie albă-lăptoasă, care se obține ușor la temperaturi joase, dar și o opalescență deosebită, caracteristică sistemelor coloidale — galbenă, în lumina care o străbate și albastră, în lumina reflectată; particulele acestui sistem sunt foarte mici, invizibile la microscop³⁾. Wo. Ostwald⁴⁾ a atras atenția asupra formării sistemelor coloidale în punctul critic.

La dizolvarea cristalelor, când sistemul heterogen cristale-lichid trece într'un sistem omogen-soluție, au fost observate la ultramicroscop particule coloidale care dispar repede. Acelaș lucru s'a observat și în procesul invers — cristalizarea. Aceasta înseamnă, că și în acest punct de trecere apare, ca stare intermediară, un sistem dispersat coloidal.

Foarte des, începătorii, aplicând principiul dispersiunii și cercetând proprietățile substanței în funcție de gradul ei de dispersiune, fac o greșală care constă în faptul că ei nu cercetează îndeajuns care este gradul de dispersiune al sistemului care se studiază. Astfel, cercetând starea coloidală, se studiază proprietățile obișnuite ale moleculelor care compun substanța, uitând că pe noi ne interesează nu proprietățile chimice obișnuite, caracteristice

1) P. Hein, Z. Phys. Ch. 86, 385 (1914).

2) A. Einstein, Ann. Phys, 33, 1275 (1910); M. Smoluchovschi. Ann. Phys. 25, 205 (1908).

3) Ch. Fùchtenbauer Z. Phys. Ch. 48, 552 (1904).

4) Wo. Ostwald K. Z., 1, 331 (1907), 63, 61 (1933).

moleculilor, ci însușirile corespunzătoare dispersiunii coloidale a substanței.

De aceea, cercetând o substanță în stare coloidală, trebuie îndreptată atenția asupra particularităților inerente dispersiunii coloidale. Nu trebuie uitat, însă, că în afară de aceasta, aici se vor studia și însușirile fizice și chimice obișnuite, inerente structurii moleculare a substanței.

În sistemele coloidale, gradul de dispersiune are aceeași importanță ca și greutatea moleculară în chimie: ca și greutatea moleculară, care, cu toată importanța ei în chimie nu poate determina toate însușirile substanței, așa și gradul de dispersiune al sistemelor coloidale nu poate determina toate însușirile sistemelor.

În cele ce urmează vom avea de-a face în special cu sisteme disperse, compuse dintr'o substanță dispersată, care se găsește într'un mediu oarecare (solid, lichid sau gazos). Să convenim a denumi faza mărunțită — fază dispersă, iar mediul în care se află — mediu de dispersiune. În tab. 1 e indicată clasificarea (după Freundlich) a sistemelor disperse. (În tabelă nu sunt menționate fumulurile, căci ele reprezintă un sistem mai complex — un amestec de ceață și praf).

Tabela 1

CLASIFICAREA SISTEMELOR DISPERSE (După Freundlich)

Mediul de dispersiune	Faza dispersă	Denumirea sistemului
gaz	lichid	ceață, aerosoli.
gaz	solid	praf, aerosoli.
lichid	gaz	spume, emulsii gazoase.
lichid	lichid	emulsii, liosoli.
solid	gaz	spume solide, corpuri poroase.
solid	lichid	emulsii solide, în parte liogeluri.
solid	solid	pirosoli, suspensii, solide, aliaje.

S'au cercetat mai sus cazurile, în care faza dispersă e despărțită în particule separate, a căror formă se apropie de forma sferei echivalente. Dar se poate imagina că substanța să se disperseze unidimensional, de ex. în direcția lățimii și grosimii, în timp ce în lungime ea păstrează dimensiunile inițiale. Un asemenea caz are loc când o porțiune de substanță se desface în fire. Firul este un sistem puțin dispersat în direcția lungimii și mult

dispersat în celelalte două direcții. Astfel de sisteme disperse sunt foarte multe la număr, exemplul cel mai răspândit este fibra, întrebuințată în industria textilă. Mai este posibil încă un caz de dispersiune unidimensională, când dispersiunea se face numai într-o singură direcție, obținându-se astfel plăci, pelicule. Făcând, de ex., un balon de săpun, noi dispersăm unidimensional soluția de săpun, transformând-o în peliculă.

Suprafața specifică se determină în aceste cazuri printr'un parametru care corespunde gradului maxim de dispersie și se raportează la unitatea de volum a fazei. Astfel, pentru fire, pe care ni le vom închipui în formă de cilindru de rază r și de lungime l vom avea :

$$S_o = \frac{2\pi rl}{\pi r^2 l} = \frac{2}{r}$$

Iar pentru pelicule :

$$S_o = \frac{2lp + 2lh + 2ph}{lph} = 2 \frac{lp + lh + ph}{lph}$$

în care l e lungimea, p lățimea și h grosimea peliculei.

Având în vedere că dispersiunea se face în direcția h , mărimea h va fi foarte mică în comparație cu mărimile l și p . De aceea, mărimile lh și ph se pot neglija față de mărimea lp ; atunci :

$$S_o = \frac{2lp}{lph} = \frac{2}{h}$$

Pornind dela noțiunea de dispersiune unidimensională, spunele se pot considera (și aceasta este mai just) ca un lichid dispersat în gaz sub formă de peliculă, iar nu ca un gaz dispersat în lichid, așa cum este indicat în tabloul I.

4. IMPORTANȚA CHIMIEI COLOIDALE

Acum 50 de ani, când a început să apară noțiunea despre o nouă disciplină științifică — chimia coloidală, care pentru mulți era pe atunci de neînțeles, D. I. Mendeleev, în cartea sa intitulată „Principiile chimiei“, arată că problemele puse de această știință trebuie considerate ca probleme importante și primordiale ale științelor naturale, ele fiind de mare importanță pentru toată fizica și chimia.

D. I. Mendeleev scria, că, dat fiind faptul că părțile cele mai importante ale organismului sunt constituite din coloizi, se poate

considera că multe latiri ale fenomenelor specifice care caracterizează organismul se vor lămurii odată cu dezvoltarea cunoștințelor despre colizi.

În acest fel a prevăzut însemnătatea științei care se năștea, mintea luminată a cercetătorului naturii D. I. Mendeleev, în timp ce mulți alții nu puteau înțelege importanța ei.

Într'adevăr, studiul sistemelor disperse a avut o influență hotărâtoare asupra lămuririi definitive a unei probleme atât de generale ca stabilirea teoriei cinetice a materiei.

Mișcarea cinetică a moleculelor putea fi numai prevăzută pe baza unei serii de fenomene și de considerente teoretice, dar această mișcare nu a putut fi observată direct.

Chimia coloidală a dat ultramicroscopul, care a permis vederea particulelor, nu cu mult mai mari decât moleculele mari și observarea mișcării lor cinetice — așa zisa mișcare browniană, în soluri. Studiul acestei mișcări a arătat că ea este analoagă cu mișcarea moleculară. Prin observarea ei a fost verificată valoarea constantei N , numărul lui Avogadro.

Inventarea supermicroscopului electronic a permis o pătrundere și mai adâncă în lumea moleculelor și chiar și observarea configurației moleculelor proteinelor.

Sistemele disperse posedă o mare suprafață de separație, cu o mare rezervă de energie superficială: a fost îndreptată o mare atenție către acest domeniu uitat al fizicii. Chimia coloidală a pretins un studiu detaliat al fenomenelor de adsorbție. Studiul energiei superficiale și al fenomenului de adsorbție, strâns legat de aceasta, s'a transformat în domenii mari, de sine stătătoare ale fizicii și chimiei. Lucrările importante ale lui Gibbs, Freundlich, Langmuir, Silov, Fajans, au apropiat fenomenele de adsorbție de fenomenele chimice.

În afară de metodele ultramicroscopiei, chimia coloidală a dat și alte metode noi, care au avut o mare importanță pentru dezvoltarea celorlalte științe. Astfel, metoda ultracentrifugării a permis rezolvarea problemei referitoare la greutatea moleculară a proteinelor, la configurația moleculelor lor, lucru pe care nu-l puteau face metodele clasice ale chimiei fizice.

Chimia colozilor are o importanță foarte mare în dezvoltarea științelor biologice, chiar prin însuși faptul că lichidele și țesuturile care compun organismul sunt sisteme coloidale. Procesele cele mai complexe, care sunt în legătură cu viața organismelor, decurg în sisteme coloidale.

Meteorologii studiază cețurile, norii, prafulile atmosferei ca aerosisteme disperse.

Geologii, având de-a-face cu un sistem dispers — rocele — au recunoscut încă de pe timpul lui van Bemmelen (1880) că este necesar de a se studia din punctul de vedere al chimiei coloidale, fenomenele care au loc în roce și acest studiu a însemnat un mare pas înainte în dezvoltarea științei solurilor (K. Gedreuz).

Insușirile mineralelor, ale materialelor de construcții și ale aliajelor se studiază din punct de vedere al dispersiunii.

Agronomia și medicina, având de-a-face în primul rând cu substanțe coloidale, utilizează actualmente, într'o mare măsură, studiile despre soluri și geluri.

Tehnica se interesează des de sistemele coloidale și, în general, de sistemele disperse.

La prelucrarea tehnologică se pot conferi diverselor materiale, prin schimbarea gradului de dispersiune, însușirile dorite, ca de ex. : cauciucului, pielei, celulozei ș. a.

Schimbarea gradului de dispersiune folosește deasemenea și la prepararea emulsiilor tehnice, a spumelor, a suspensiilor.

Când în produse se găsesc sisteme coloidale nedorite, acestea trebuie îndepărtate. Aceasta se face de pildă la rafinarea sucurilor din industria zahărului, la distrugerea emulsiilor din țifei, la curățarea de praf a gazelor din cuptoarele metalurgice ș. a.

Chimia coloidală găsește aplicații în tehnologia industriei alimentare, a cauciucului, a pielăriei, ca și la fabricarea lacurilor și coloranților, a ceramicii ș. a.

Meritul chimiei coloidale constă în faptul că a atras atenția asupra variației proprietăților substanțelor în funcție de dispersiunea lor și a arătat că sistemele cu un grad de dispersiune mai mic decât cel molecular și mai mare decât cel microscopic, posedă însușiri deosebite; lucrul acesta n'a fost observat înainte de către fizicieni și chimiști.

Wo. Ostwald¹⁾ a împreunat într'un mod foarte fericit toate aceste structuri ale gradului de dispersiune coloidal sub denumirea de metastructuri.

1) Wo. Ostwald, K. Beih. 42, 109, (1935) : traducere, Succesele chimiei 5, 687 (1936).

II. SISTEME MONODISPERSE

1. NOȚIUNI DESPRE DISPERSIUNEA SISTEMELOR

Având în vedere mărimea particulelor, sistemele disperse pot fi împărțite în următoarele categorii :

1. Suspensii și emulsii (pentru liosisteme): prafuri și cețuri (pentru aerosisteme), care au particule cu un diametru mai mare de $0,2 \mu$

2. Lio și aerosoluri, care au particule cu diametrul cuprins între $0,2$ și $0,001 \mu$

3. Moleculele cristalozilor în soluțiile adevărate, a căror particule au un diametru cuprins între $0,1$ și $1 m \mu$.

Există multe metode de determinare a dispersiunii. Cea mai răspândită este metoda bazată pe cercetarea vitezei de deplasare a unei particule sub influența unei forțe oarecare constante, ca de pildă: forța centrifugă sau a atracției universale. O serie de metode se bazează pe cercetarea fenomenelor optice și electronice (ultramicroscopia, electronoscopia), pe cercetarea fenomenelor cinetice, pe ultrafiltrare, etc.

La studiul dispersiunii nu trebuie uitat că faza dispersă poate fi formată fie din particule de aceeași mărime — sisteme monodisperse, fie din particule de diferite mărimi — sistem polidispers. Ultimul se întâlnește mult mai des.

2. SEDIMENTAREA SUB INFLUENȚA FORȚEI GRAVITAȚIEI. FORMULA LUI STOCKES

Ne vom opri în primul rând asupra metodelor bazate pe aplicarea formulei lui Stockes unor particule care se află într'un mediu vâcos și care se găsesc sub influența unei forțe, îndreptate într'o direcție anumită.

O particulă sferică de rază r care sedimentează sub acțiunea forței de gravitație cu accelerația g e supusă unei forțe motrice.

$$f_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta_K - \delta) g, \quad (2)$$

în care δ_K = densitatea particulei coloidale și δ = densitatea mediului de dispersiune.

Având în vedere că mișcarea particulei se produce într'un mediu vâscos (de viscozitate η), forța de frecare f_2 , egală după Stokes cu

$$f_2 = 6 \pi \eta r u \quad (3)$$

se va opune forței de atracție. Luțeala de sedimentare u care crește cu timpul, va produce o creștere a forței de frecare f_2 (care se opune mișcării), forța de gravitate f_1 , rămânând constantă. În momentul când cele două forțe se vor egala, va avea loc egalitatea:

$$\begin{aligned} f_1 = f_2 &= \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta_K - \delta) g = 6 \pi \eta r u; \\ 2 r^2 (\delta_K - \delta) g &= 9 \eta u \end{aligned} \quad (4)$$

După ce forțele se vor egala, particula va sedimenta cu o luțeală constantă u până când va atinge fundul vasului.

Egalitatea (3), dedusă de Stokes, împreună cu egalitatea (2) permite determinarea razei particulei sferice în funcție de viteza de sedimentare u . Într'adevăr, din ecuația (4) vom avea:

$$r = \sqrt{\frac{u}{2g}} \cdot \sqrt{\frac{u \eta}{\delta_K - \delta}}, \quad (5)$$

sau înlocuind pe g cu 981,

$$r = 0,06773 \sqrt{\frac{u \eta}{\delta_K - \delta}} \quad (5a)$$

Ecuația lui Stokes a fost dedusă pentru cazul unor sfere atât de mari, încât lichidul, în comparație cu ele, putea fi considerat ca un mediu continuu. Reinhanum (1910) și J. Perrin (1910) au arătat că această ecuație poate fi aplicată și în cazul sferelor de dimensiunile ce ne interesează.

Legea lui Stokes pretinde ca particulele să aibă forma sferică; totuși majoritatea sistemelor noastre disperse nu satisface această cerință esențială. Dacă emulsiile au particule sferice, atunci la suspensii e greu să ne așteptăm la forme absolut sferice. De pildă, argilele au particule în formă de lamele.

Particulele solurilor au o formă foarte variabilă : ea variază între forma sferică și forma de bastonașe. Apoi s'a mai observat că particulele pot avea nu numai o structură continuă, ci și spongioasă ; aceasta s'a observat mai ales la **particulele secundare**, adică la acelea care s'au format prin unirea a două particule primare, cu structură continuă.

În consecință, determinarea razei după formula lui Stokes (5) nu dă o valoare reală, ci o rază efectivă oarecare a unei particule de aceeași masă de substanță, care se deplasează cu aceeași viteză. O asemenea rază se numește rază echivalentă ; trebuie reținut că în multe cazuri, avem de-a-facere totmai cu această mărime.

Sub acțiunea gravitației, particulele mărunte sedimentează foarte încet (tab. 2 și 3), ceea ce arată că această metodă poate fi aplicată numai în cazul particulelor mari.

Tabela 2

Sedimentarea particulelor metalice în apă

$$\delta_K = 10; \eta = 0,015$$

r	u	$v_u = \tau_0$
10^{-3} cm = 10 μ	$1,706 \cdot 10^{-1}$ cm/sec.	5,86 sec.
10^{-4} " = 1 μ	$1,706 \cdot 10^{-3}$ "	9,8 min.
10^{-5} " = 100 m μ	$1,706 \cdot 10^{-5}$ "	16 ore
10^{-6} " = 10 m μ	$1,706 \cdot 10^{-7}$ "	68 zile
10^{-7} " = 1 m μ	$1,706 \cdot 10^{-9}$ "	19 ani

Tabela 3

Sedimentarea particulelor minerale în apă

$$\delta_K = 2,7; \eta = 0,015$$

r	u	$v_u = \tau_0$
10^{-3} cm = 10 μ	$3,223 \cdot 10^{-2}$ = cm/sec.	31,03 sec.
10^{-4} " = 1 μ	$3,223 \cdot 10^{-4}$ = "	51,7 min.
10^{-5} " = 100 m μ	$3,223 \cdot 10^{-6}$ = "	86,2 ore
10^{-6} " = 10 m μ	$3,223 \cdot 10^{-8}$ = "	359 zile
10^{-7} " = 1 m μ	$3,223 \cdot 10^{-10}$ = "	100 ani

În aceste tabele se dă mărimea $\frac{1}{u} = \tau_0$, care indică în ce timp

o particulă de rază dată se va cufunda la o adâncime de 1 cm. Acest timp se numește **timpul de sedimentare**. Din valorile indicate reiese că, în cazul particulelor grele ($\delta_K=10$) practic nu se pot determina prin metoda sedimentării (folosind gravitația) particule cu raza mai mică de 50 $m\mu$, iar în cazul particulelor ușoare se pot determina particule cu raza egală cu cca 100 $m\mu$. La particulele cu greutatea specifică mică, de pildă, ca cea a substanțelor organice (cca 1,5) determinarea devine și mai grea.

Se poate determina viteza de sedimentare a unei particule separate în funcție de mărimea ei, observând mișcarea particulei la microscop sau ultramicroscop. Asemenea cercetări au fost efectuate de Svedberg și Estrup¹⁾ asupra mercurului, dispersat electric în apă și asupra unor emulsii.

Pentru determinarea vitezei de sedimentare se poate observa mișcarea nu numai a unei singure particule, ci a întregii mase, ceea ce de multe ori e mult mai ușor, căci în acest caz observarea nu necesită întrebuițarea microscopului sau a ultramicroscopului, ci se poate face cu ochiul liber. Dacă avem de-a face cu sisteme monodisperse, atunci toate particulele sedimentează sub formă de coloană continuă, cu aceeași iuțeală, lăsând la suprafață mediul de dispersiune liber.

Să cercetăm în ce mod decurge fenomenul de sedimentare. Să presupunem că într'un cilindru (fig. 4) se găsește un sol (suspensie), a cărui înălțime e egală cu H . După un timp oarecare τ din cauza sedimentării particulelor, se formează deasupra solului care sedimentează un strat transparent de mediu de dispersiune, liber de particule, având înălțimea h .

Cunoscând h și τ , vom găsi iuțeala de sedimentare $u = \frac{h}{\tau}$; înlocuind pe u în formula (5), vom afla raza r .

Prin această metodă, J. Perrin²⁾ a determinat (1908-1910) gradul de dispersiune al unei soluții de cauciuc.

Autorul a determinat cu această metodă dispersiunea hidrosolului As_2S_3 ; experiența a durat 1534 zile (de la 6.XII.1911 până la 19.II.1916) iar viteza de sedimentare rămânea tot timpul con-

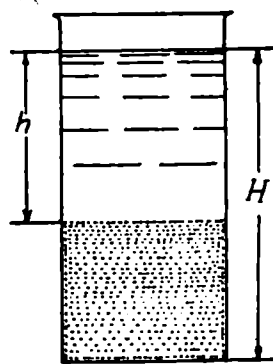


Fig. 4. — Sedimentarea particulelor unei suspensii.

1) Th. Svedberg u K. Estrup, K. Z. 9,259 (1911).

2) J. Perrin, K. Beih. 1, 221 (1910).

stantă, egală cu 0,030 cm. pe zi¹⁾). Această experiență arată că solurile pot păstra mult timp gradul lor de dispersiune invariabil.

Aplicând formula lui Stockes, trebuie reținut că în unele cazuri se observă abateri, și anume:

1. Particulele situate în apropierea pereților sedimentează neregulat; această sedimentare neregulată se observă (după Lorenz) la distanțe de ordinul câtorva zeci de microni;

2. Particulele care se depun sub formă de strat gros (nor) sedimentează, după cum a arătat Smoluchovski, cu o iuțeală diferită de iuțeala de sedimentare a unei particule izolate, care cade liber.

În loc de a determina viteza de sedimentare se poate determina viteza de formare a stratului de substanță ce sedimentează pe fundul vasului. Să presupunem că turnăm într'un cilindru un sol (o suspensie) până la o înălțime H de fund (vezi fig. 4) și, fie cantitatea de fază dispersă cuprinsă în acest volum, egală cu A . Sub influența forței de gravitație, particulele se vor depune la fund cu o iuțeală constantă u . Dacă vom nota cu p cantitatea de substanță care s'a depus la fund într'un timp τ , atunci, în fiecare unitate de timp, sedimentul se va mări cu o cantitate constantă egală cu

$$\frac{dp}{d\tau} = gr$$

Viteza de formare a sedimentului $\frac{dp}{d\tau}$ este direct proporțională cu viteza de sedimentare u , cu cantitatea de substanță dispersată A și invers proporțională cu înălțimea coloanei H , adică

$$\frac{dp}{d\tau} = k \frac{Au}{H} \text{ sau } dp = k \frac{Au}{H} d\tau$$

Integrând, vom obține cantitatea de sediment care s'a depus la fund într'un timp τ egală cu

$$p = k \frac{Au}{H} \tau \quad (6)$$

E ușor de dovedit că $k = 1$. Pentru aceasta vom considera cazul când particulele cele mai de sus se vor depune la fund. Aceasta se va întâmpla într'un interval de timp

1) A. Dumanschi, K. Z., 25, 98 (1925).

$$\tau_1 = \frac{H}{u}$$

E clar că atunci când $\tau = \tau_1$

$$\frac{dp}{d\tau} = 0 \text{ și } p = A$$

Înlocuind valorile lui p și τ_1 în ecuația (6) vom avea

$$A = k \frac{Au}{H} \cdot \frac{H}{u}, \text{ de unde } k = 1.$$

Determinând din ecuația (4) valoarea u și înlocuind-o în (6), vom avea :

$$p = \frac{2}{9} \cdot \frac{A}{H} \cdot \frac{\delta_K - \delta}{\eta} \cdot gr^2 \tau \quad (7)$$

de unde se poate determina ușor r , cunoscând cantitatea de substanță p , care s'a sedimentat într'un timp τ

$$r = \sqrt{\frac{9p}{2g\tau}} \cdot \sqrt{\frac{H\eta}{A(\delta_K - \delta)}} = 0,0677 \cdot \sqrt{\frac{H\eta}{A(\delta_K - \delta)} \cdot \frac{p}{\tau}} \quad (7a)$$

3. METODA CENTRIFUGĂRII

Dat fiind faptul că sedimentarea sub acțiunea forței de gravitație se face încet, ceea ce rezultă clar din tab. 2 și 3, și că din această cauză nu se aplică decât la particule relativ mari, autorul a propus încă din anul 1912¹⁾ utilizarea centrifugei.

Mai târziu, Svedberg²⁾ a construit (1923) așa numita ultra-centrifugă, care a permis determinarea mărimii particulelor coloidale cu un mare grad de dispersiune.

Construcția centrifugei lui Svedberg a permis să se fotografieze automat, în anumite momente cuva cu solul conținut în ea și să se observe pe fotografie iuțea de sedimentare a particulelor coloidale. Din fig. 5 se vede cum sedimentează particulele colorate de aur; stratul incolor și transparent al mediului de dispersiune e nehașurat. Înălțimea, variabilă cu timpul a acestui strat transparent, permite, ca și în cazul precedent, calcularea razei particulei care sedimentează.

1) Dumanschi, K. Z. 12, 6 (1913); Disertație, Chiev, 1913.

2) Th. Svedberg, Chimia coloizilor (traducere) M. 1930.

Prima centrifugă a lui Svedberg a permis determinarea particulelor de aur până la 20 m μ ; a doua, mai perfecționată, denumită ultracentrifugă, a permis să se lucreze cu particule de 2 m μ . Actualmente s'au cercetat cu ajutorul ultracentrifugei, hidrosolurile proteinelor¹⁾ și s'a determinat atât dimensiunea particulei, cât și greutatea moleculară a proteinelor și a sărurilor acizilor macromoleculari (săpunurilor²⁾).

Ultracentrifuga dă o accelerație de 100.000 ori mai mare decât accelerația gravitației terestre. În anul 1934, Svedberg a

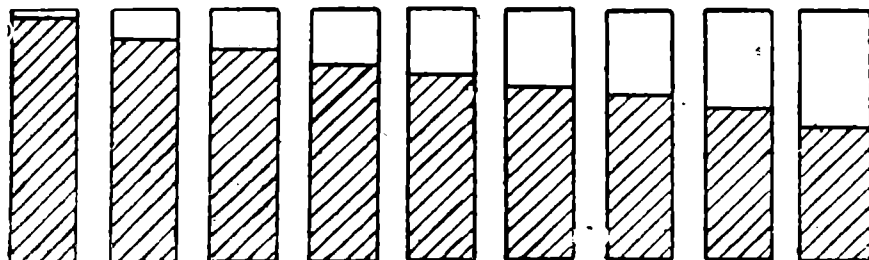


Fig. 5. — Sedimentarea consecutivă a solului de aur într'o cuvă.

construit o ultracentrifugă care dă o accelerație egală cu 900.000 g. Pentru ca să ne putem face o idee de câte ori micșorează ultracentrifuga timpul de sedimentare $\tau = \frac{1}{u}$, vom determina din formula (4) mărimea u . Vom avea :

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{\eta} g (\delta_K - \delta) \quad (8)$$

Înlocuind pe g cu valoarea 100.000 g = 9.800.000 vom găsi pentru mărimea u_1 valoarea :

$$u_1 = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{\eta} (\delta_K - \delta) \cdot 9.800.000 ;$$

de unde

$$\tau_1 = \frac{1}{u_1} = 0,00001 \frac{1}{u} \text{ sau } \tau_1 = \tau \cdot 10^{-5}$$

1) Th. Svedberg, J. Phys. et Radium, VII, 2, 227 (1931). Ch. Rev. 14, 1 (1934).

2) W. J. Mc. Bain a Laing, M. E. Mc. Bain, Proc. Roy. Soc. London (A) 139, 26 (1933).

În tabelele 2 și 3 este indicat că duratele de sedimentare pentru particulele de 1μ la $\delta_K = 10$, sunt de 19 ani, iar la $\delta_K = 2,7$ — de 100 ani. Prin întrebuințarea ultracentrifugei, timpul se micșorează de 100.000 ori. În afară de aceasta, construcția ultracentrifugei este de așa natură încât ea poate suporta o rotație îndelungată și uniformă; cuvele cu soluții se află la o temperatură constantă și există și un dispozitiv pentru fotografierea automată.

Deducerea formulei de care s'a folosit Svedberg e deasemenea bazată pe aplicarea formulei lui Stokes. Această formulă s'ar obține ușor din ecuația (2), prin înlocuirea accelerației gravitației g cu accelerația centrifugală. Totuși, nu ne putem limita la aceasta, căci distanța x a particulei care sedimentează, de axa de rotație yz , este o mărime variabilă (fig. 6). Din acest motiv, în acest caz, formula se deduce altfel.

Să presupunem că o particulă sferică de rază r se mișcă sub acțiunea orșei centrifuge, egală cu :

$$f_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta_K - \delta) \omega^2 x$$

unde ω = viteza unghiulară. Ințeala de mișcare a particulei este determinată de mărimea $\frac{dx}{d\tau}$; în consecință, forța de frecare va fi egală cu :

$$f_2 = 6 \pi \eta r \frac{dx}{d\tau} \quad (9)$$

Egalând f_1 cu f_2 vom determina $\frac{dx}{d\tau}$:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\delta_K - \delta)}{\eta} \omega^2 x$$

sau

$$\frac{dx}{x} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\delta_K - \delta)}{\eta} \cdot \omega^2 d\tau \quad (10)$$

Ecuația (10) e complet analoagă cu ecuația (8). Integrând între limitele x_1 (poziția particulei față de axa de rotație la începutul experienței) și x_2 (poziția după intervalul de timp τ), vom avea :

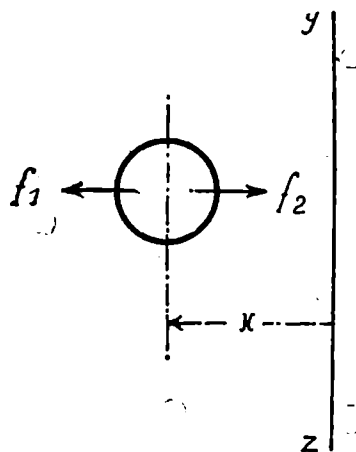


Fig. 6. — Schema mișcării unei particule sferice sub acțiunea forței centrifuge.

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2}{9} r^2 (\delta_K - \delta) \frac{\omega^2}{\eta} \tau$$

De aici se poate determina raza particulei :

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta}{(\delta_K - \delta) \omega^2 \tau} \cdot \ln \frac{x_2}{x_1}} = \frac{3,2193}{\omega} \sqrt{\frac{\eta}{(\delta_K - \delta) \tau} \cdot \lg \frac{x_2}{x_1}} \quad (11)$$

Dela viteza unghiulară se poate trece la numărul de rotații n , înlocuind valoarea $\omega = 2\pi n$ în ecuația (11):

$$r = \frac{3,2193}{2\pi n} \sqrt{\frac{\eta}{(\delta_K - \delta) \tau}} \cdot \sqrt{\lg \frac{x_2}{x_1}} \quad (11 a)$$

4. GREUTATEA MOLECULARĂ

Folosind ultracentrifuga, se poate determina greutatea micelară și greutatea moleculară a compușilor macromoleculari. Ea va trebui să fie egală cu greutatea unei particule, înmulțite cu $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ (numărul lui Avogadro).

Pentru a deduce formula greutateii moleculare M , să găsim forța f , cu care o moleculă-gram de coloid se mișcă în mediul de dispersiune sub acțiunea forței centrifuge. Această forță este egală cu:

$$f = M\omega^2 x - A,$$

unde x este distanța particulei de axa de rotație, A — pierderea în greutate, datorită deslocuirii unui volum de lichid prin cufundarea a N particule de substanță în mediul de dispersiune, mărimea A fiind egală cu $MV\delta\omega^2 x$, unde V e volumul specific al substanței (volumul ocupat de 1 g. de particule) și δ densitatea mediului.

De unde

$$f = M(1 - V\delta) \omega^2 x$$

Forța f trebuie să învingă forța de frecare, care conform ecuației (9) este egală cu

$$f_1 = 6\pi\eta r N \frac{dx}{d\tau}$$

unde r e raza particulei.

Dar, după cum va fi arătat ulterior (formula 54), are loc următoarea relație :

$$6 \pi \eta r N = \frac{RT}{D}$$

unde R e constanta gazelor, T temperatura absolută și D constanta de difuziune.

De unde

$$f_1 = \frac{RT}{D} \cdot \frac{dx}{d\tau}$$

Știind că $f_1 = f$ vom avea

$$M (1 - V\delta) \omega^2 x = \frac{RT}{D} \cdot \frac{dx}{d\tau}$$

Integrând, vom obține :

$$M (1 - V\delta) \omega^2 \int_0^\tau d\tau = \frac{RT}{D} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x}$$

De aici se poate calcula valoarea greutateii moleculare:

$$M = \frac{RT}{D (1 - V\delta) \omega^2 \tau} \cdot \ln \frac{x_2}{x_1} \quad (12)$$

Constanta de difuziune se determină printr'o experiență separată.

La particulele foarte mici, apropiate prin mărimea lor de moleculele mari (de ex. proteinele), trebuie luată în considerare încă o forță — forța de difuziune — care se opune sedimentării particulelor. Svedberg a dat modul de calcul și pentru acest caz.

Incepând din anul 1930 Svedberg și colaboratorii săi au întreprins cu ajutorul ultracentrifugei cercetarea greutateilor moleculare ale proteinelor și celulozei și au obținut valori mult mai probabile, decât cele ce au fost date de metodele fizico-chimice anterioare. In tab. 4 se indică unele din valorile găsite¹⁾.

1) Th. Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Theorie, Konstruktion und Ergebnisse (1940).

Tabela .

**Greutățile moleculare ale unor compuși macromoleculari
(după Svedberg)**

Substanța	Solventul	Greutatea moleculară
acetil celuloza	acetona	5.10 ⁴ – 25. 10 ⁴
nitroceluloza	”	10.10 ⁴ – 16. 10 ⁴
metilceluloza	apa	14.10 ⁵ – 38. 10 ⁵
celuloza	soluție amoniacală de cupru	2.10 ⁵ – 3. 10 ⁵
polistiroil	cloroform	3.10 ⁴ – 27. 10 ⁴
policloropren	clorură de butil cloroform	18. 10 ⁴ 10 – 10 ⁴
cauciuc	eter, benzen	4. 10 ⁵
amidon	soluție apoasă satu- rată de ZnCl ₂	3. 10 ⁶
pectina din mere, pere, prune	apa	25.10 ³ – 35. 10 ³
pectina din portocale	idem	40.10 ³ – 50. 10 ³
caseina, după Hammersten	” (pH = 6,8)	375256 ± 11.000
gaseina, după Van Slike	” (pH = 0,8)	7. 10 ⁴ ± 10. 10 ⁴
elobulina	” (pH = 5,5)	138. 10 ³
excelsina	” (pH = 4,2)	212. 000 ± 5000.

In tab. 5 sunt indicate greutatețile moleculare și razele moleculilor unor proteine.

Tabela 5

Greutățile moleculare și razele moleculelor substanțelor albuminoase

Substanța	Originea	Greutatea moleculară	Raza moleculei în m μ
proteina	păr	35. 000	2,18
albumina din ou	ouă de găină	34. 500	2,17
hemoglobina	sânge de cal	68. 000	moleculele nu sunt sferice
serum-albumina	idem	67. 500	idem
serum-glôbulina	idem	103. 800	molecule asimetrice
amandina	migdale	208. 000	3,94
edestina	idem	208. 000	3,94
legumina	vica	208. 000	3,96
hemoclanina	idem	2.000. 000	12,0

Una din dificultățile de construcție ale ultracentrifugei cu turație mare a fost înlăturarea frecării pieselor ce se rotesc și

a posibilității lor de încălzire. Aceasta limita mărirea ulterioară a turației.

În anul 1925, savanții francezi Henriot și Huguenard au dat principii noi pentru obținerea vitezelor mari de rotație, fără întrebuințarea lagărelor, care necesită ungere. Ei au arătat că rotorul centrifugei poate fi rotit cu mare viteză într'un vârtej de aer, obținut prin introducerea aerului comprimat în spațiul în care se găsește rotorul. Vârtejul obținut ridică rotorul, care astfel se găsește suspendat într'un curent de gaz și îl rotește cu o viteză enormă. În anul 1930 s'a construit pe acest principiu o ultracentrifugă, care dă 360.000 ture pe minut.

Înlocuind aerul cu hidrogen comprimat s'a reușit (1934) să se aducă viteza de rotație până la 1.200.000 ture pe minut.

Asemenea centrifuge au permis determinarea greutateii moleculare nu numai a substanțelor coloidale și macromoleculare în soluție, dar și a unor substanțe mult mai simple ca glicolul, clorura de sodiu și de litiu.

După cum vedem, întrebuințarea ultracentrifugei permite determinarea greutateilor moleculare în limite extrem de mari, începând dela moleculele gigantice ale virusurilor, a căror greutate moleculară atinge 15-20 milioane, până la moleculele mici de clorură de litiu.

III. SISTEME POLIDISPERSE

1. ANALIZA SISTEMELOR POLIDISPERSE

După cum s'a arătat mai sus, sistemele coloidale sunt foarte rareori monodisperse. Majoritatea suspensiilor, emulsiilor și solurilor, atât artificiale, cât și a celor ce se găsesc în natură, sunt polidisperse.

Dacă unui asemenea sistem polidispers i se va aplica o forță oarecare constantă (gravitația, forța centrifugă), atunci grupele de particule cu aceeași rază se vor depune cu aceeași iuțeală dar cel mai repede se vor depune grupele cu particule mari și mai încet — grupele cu particule mici. S'ar părea că sistemul se descompune într'o serie de sisteme monodisperse, care sedimentează după legile care ne sunt cunoscute. Din acest motiv, orice sistem polidispers poate fi considerat ca un amestec de mai multe sisteme monodisperse, cu particule care au o rază anumită. Asemenea sisteme monodisperse componente se numesc fracțiuni.

Analiza polidispersă permite analizarea sistemelor polidisperse și determinarea cantității fiecărei fracțiuni care intră în compoziția sistemului. În esență, analiza polidispersă constă din următoarele :

Să presupunem că greutatea fazei disperse a sistemului (greutatea suspensiei) este egală cu A și că ea se compune din greutățile fracțiunilor componente $F_1 F_2 F_3 \dots$ de raze $r_1 r_2 r_3 \dots$

Atunci se poate scrie :

$$A = F_1 + F_2 + F_3 + \dots \quad (13)$$

sau în procente:

$$100 = F_1\% + F_2\% + F_3\% + \dots$$

È mai comod de a se lua fracțiuni cu particule care să nu aibă o rază anumită, ci una cuprinsă în limitele de dispersiune între r_1 și r_2 alegând $r_2 - r_1 = \Delta r$, conform cu cerințele practice între limitele mai înguste sau mai largi. Este foarte comod de a reprezenta polidispersiunea în mod grafic. În acest caz (fig. 7)

se iau pe axa absciselor razele particulelor fracțiunii, iar pe axa ordonatei greutatea fiecărei fracțiuni, divizată prin Δr :

$$\frac{F}{\Delta r} = F(r). \quad (14)$$

Atunci cantitatea fiecărei fracțiuni, formată din particule cu raze cuprinse între r_1 și r_2 (după cum se vede din fig. 7) va fi reprezentată printr'o suprafață hașurată, egală cu :

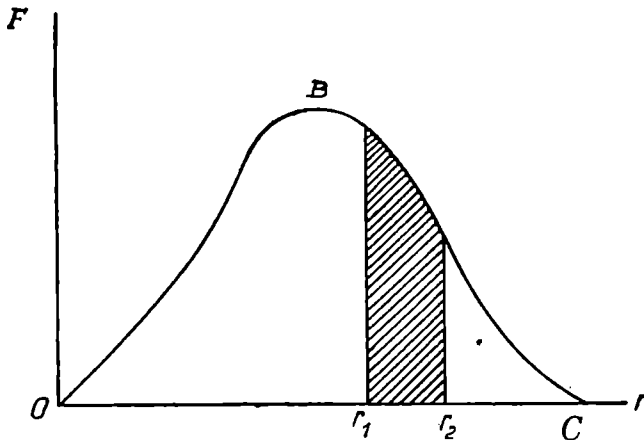


Fig. 7. — Curba de repartiție.

$$F(r) \Delta r = \frac{F}{\Delta r} \Delta r = F$$

Intreaga suprafață OBC este egală cu greutatea fazei disperse A, sau, dacă se calculează în procente, atunci suprafața OBC = 100%. Curba OBC se numește curbă de repartiție, care caracterizează polidispersiunea sistemului r .

Pentru a determina felul funcțiunii $F(r)$ și deci forma curbei de repartiție, se pot folosi diverse metode. Să cercetăm unele din ele, bazate pe aplicarea formulei lui Stockes.

Svedberg și Oden au cercetat foarte amănunțit aceste metode, atât teoretic cât și experimental.

Considerațiile teoretice se reduc, pe scurt, la următoarele:

Intr'un vas cilindric se găsește un sistem polidispers, care conține A grame de fază dispersă într'un mediul lichid. Sub acțiunea gravitației, fiecare din fracțiunile componente va sedimenta și se va depune la fundul vasului, conform ecuației (7) și anume :

$$p = \frac{2}{9} \cdot \frac{F}{H} \cdot \tau \frac{\delta_K - \delta}{\eta} g r^2$$

Cum pentru un sistem dat mărimile δ_K , δ , η și g sunt mărimi constante, atunci notând

$$\frac{2}{9} \cdot \frac{\delta_K - \delta}{\eta} \cdot g = C,$$

vom avea pentru cantitatea de substanță depusă, formula:

$$p = \frac{FCr^2 \tau}{H} \quad (15)$$

iar pentru viteza de sedimentare:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{FCr^2}{H} \quad (15a)$$

Din formulele (15) și (15a) se vede că atâta timp cât durează sedimentarea fracțiunii, mărimea p , egală cu cantitatea de substanță depusă a fracțiunii, va fi variabilă și va depinde de rază: aceasta are loc în cazul când timpul τ nu e suficient pentru sedimentarea completă a fracțiunii, adică atunci când

$$\tau < \frac{H}{u} \quad (16)$$

Pe baza ecuației (8), pe care o vom scrie sub forma

$$u = Cr^2$$

vom obține o altă expresie pentru această condiție:

$$\tau < \frac{H}{Cr^2} \text{ sau } r < \sqrt{\frac{H}{C\tau}} \quad (16a)$$

Când însă timpul τ va deveni atât de mare, încât fracțiunea cea mai puțin dispersată se va aduna toată pe fund, ceea ce are loc în cazul când

$$\tau \geq \frac{H}{u}; \tau \geq \frac{H}{Cr^2}; r \geq \sqrt{\frac{H}{C\tau}} \quad (17)$$

atunci mărimea p devine constantă. Aceasta este ușor de observat, dacă vom înlocui valoarea

$$\tau = \frac{H}{u} = \frac{H}{Cr^2}$$

în ecuația (15); atunci

$$p = \frac{FCr^2}{H} \tau = \frac{FCr^2}{H} \cdot \frac{H}{Cr^2},$$

deci

$$p = F$$

O mărire ulterioară a valorii τ nu mai influențează asupra variației mărimii p , care a atins deja limita $p = F$ și nu mai poate crește. E clar că dacă p devine constant, atunci

$$\frac{dp}{d\tau} = 0$$

Astfel, condițiile pentru sedimentarea completă a fracțiunii celei mai mari sunt:

$$\left. \begin{array}{l} p = F, \\ \frac{dp}{d\tau} = 0, \end{array} \right\} \quad (18)$$

unde F e cantitatea de substanță conținută în întreaga fază sedimentată. Cum însă sistemul se compune din mai multe fracțiuni

$$F_1 + F_2 + F_3 + \dots = A$$

cu particule de raze r_1, r_2, r_3, \dots , pentru fiecare fracțiune care sedimentează se poate scrie ecuația (15). Dacă vom nota cu $P\tau$, cantitatea de substanță, ce s'a depus la fund în timpul τ atunci viteza cu care substanța se va aduna la fund va fi:

$$\frac{dP\tau}{d\tau} = \frac{dp_1}{d\tau} + \frac{dp_2}{d\tau} + \dots + \frac{dp_n}{d\tau} = \Sigma \frac{dp}{d\tau}, \quad (19)$$

unde, conform condițiilor (16) și (17) și ecuațiilor (18) și (19) în expresia vitezelor $\Sigma \frac{dp}{d\tau}$ au intrat ca componente fracțiunile în sedimentare, care satisfac condițiile (16) și (16a).

Cantitatea de substanță $P\tau$, depusă la fund în intervalul de timp conform ecuației (15) va fi exprimată în modul următor:

$$\begin{aligned} P\tau = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_k + \dots + p_n = & \frac{C\tau}{H} F_1 r_1^2 + \\ & + \frac{C\tau}{H} F_2 r_2^2 + \dots + \frac{C\tau}{H} F_k r_k^2 + \dots + \frac{C\tau}{H} F_n r_n^2 \end{aligned} \quad (20)$$

Dacă pentru particulele unei fracțiuni oarecare F_k va fi îndeplinită condiția $r \geq \sqrt{\frac{H}{C\tau}}$, atunci membrul corespunzător al expresiei (20) va căpăta o valoare constantă și nu va depinde de timp, adică

$$\begin{aligned} P_\tau &= \frac{C\tau}{H} F_1 r_1^2 + \frac{C\tau}{H} F_2 r_2^2 + \dots + F_k + \dots + F_n = \\ &= \frac{C\tau}{H} F_1 r_1^2 + \frac{C\tau}{H} F_2 r_2^2 + \dots + S, \end{aligned} \quad (21)$$

sau :

$$P_\tau = \tau \Sigma \frac{dp}{d\tau} + S$$

Din ecuația (21) se vede că fracțiunile F_k și F_n , cu razele cele mai mari, egale, și mai mari decât r_k s'au depus complet la fund și au devenit mărimi constante, intrând în suma S , fracțiunile cu raze mai mici decât r_k s'au depus numai parțial. Funcția dată de ecuația (20) o vom denumi funcție de sedimentare, iar curba prin care se poate reprezenta această funcție în coordonate ρ și τ o vom denumi curba de sedimentare.

Funcțiunea de sedimentare nu depinde probabil de înălțimea H a lichidului introdus în cilindru și nici de concentrația lui.

Raționamentele indicate mai sus arată că, observând sedimentarea particulelor, putem să ne facem o idee despre fracțiunile componente.

Introducând în ecuația vitezelor (19) cu anumite intervale de timp τ_1, τ_2, \dots , vom observa că fiecărei valori a lui τ îi va corespunde o sedimentare completă a fracțiunii cu particule de raze r_1, r_2, \dots , conform condiției: $r_1 = \sqrt{\frac{H}{C\tau_1}}$ ș. a. m. d.

Din expresia vitezei generale de sedimentare $\Sigma \frac{dp}{d\tau_1}$ se vor elimina consecutiv expresiile pentru vitezele de sedimentare $\frac{dp_k}{d\tau} = 0, \frac{dp_n}{d\tau} = 0, \dots$ ale fracțiunilor separate F_k și F_n , de raze $r_k \dots r_n$. În ecuația care exprimă cantitatea de sediment (21), va începe, la rândul său, să crească partea constantă S , în care trec fracțiunile sedimentate complet.

Nu ne vom opri aici asupra rezolvării matematice complete a ecuațiilor (19) și (21) ¹⁾.

Sedimentarea particulelor poate fi observată prin diverse metode ²⁾: se poate măsura, de pildă, variația concentrației la o anumită adâncime în diferite momente de timp, sau se poate măsura simultan concentrația la diferite adâncimi.

Apoi se poate măsura variația presiunii hidrostatice, produsă de coloana de suspensie, care sedimentează și se determină cantitatea de sediment ce se formează.

Să analizăm ambele metode:

1) Determinarea cantității de sediment, ce se adună la fund în anumite intervale de timp;

2) Determinarea presiunii hidrostatice a coloanei de suspensie, ce sedimentează.

Rezolvarea ecuațiilor se face, pentru simplificare, prin metoda grafică.

2. METODA SEDIMENTĂRII

Suspensia de cercetat se introduce într'un cilindru (fig. 8); în apropierea fundului cilindrului, la înălțimea H de fund, se află talerul unei balanțe.

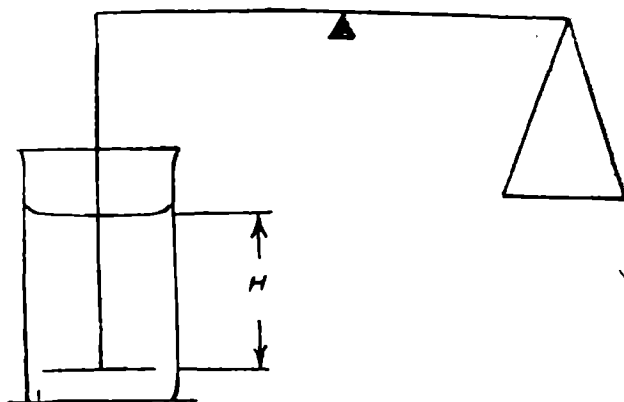


Fig. 8. — Schema balanței lui Oden.

Suspensia, care se găsește în vas, sedimentând, se adună pe taler. Pentru a menține balanța în echilibru pe toată durata ex-

1) Pentru completare, vezi A. V. Dumanschi, Metoda de determinare a dispersiunii solurilor, emulsiilor și suspensiilor. Nota Institutului agricol Vonorej, 11 (1928); I. Alexander Colloid Chemistry 1, 861 N. Y. 1926, articolul lui Sv. Oden.

2) F. V. Hahn, Anaiza dispersiunii (traducere), 1940; H. Gessner, Die Schlammanalyse, Leipzig, 1931.

perienței, se adaugă din când în când, pe celălalt taler, greutate.

Se notează momentul inițial, la care se introduce suspensia în cilindru. Apoi, înscriind intervalele de timp scurse se notează greutatea pusă pe taler pentru menținerea balanței în echilibru.

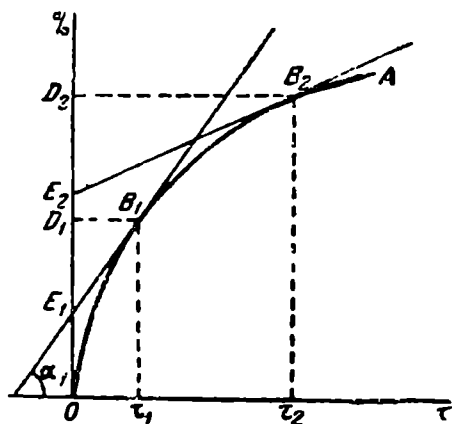


Fig. 9. — Curba de sedimentare.

Timpul și greutatea corespunzătoare se introduc în diagramă, punând în ordonată greutatea echivalentă cu cantitatea de suspensie sedimentată, iar în abscisă timpul corespunzător cantităților notate de sediment.

Se obține curba de sedimentare OA (fig. 9).

E mai comod de a exprima cantitatea de substanță sedimentată în procente, egalând întreaga cantitate de substanță depusă $A = 100$.

Să analizăm curba de sedimentare obținută.

Din cele spuse mai sus, se știe că după scurgerea timpului τ_1

dela începutul reacției, toată fracțiunea cu razele $r_1 \geq \sqrt{\frac{H}{C\tau}}$,

conform condiției (17), s'a depus complet la fund. Să ducem în punctul B_1 tangenta B_1E_1 și să notăm cu E_1 punctul de intersecție cu axa ordonateilor; din acelaș punct B_1 să ducem o perpendiculară B_1D_1 pe aceeași axă. Atunci, după cum rezultă din figură, $OD_1 = P_1$, care corespunde cu S_1 — adică, cantitatea de substanță conținută în fracțiunea F_1 ce s'a sedimentat în întregime și ale cărei particule au raza

$$r_1 \geq \sqrt{\frac{H}{C\tau_1}}$$

și cantității de fracțiuni, care sedimentează cu raza particulelor

$$r_1 < \sqrt{\frac{H}{C\tau_1}}$$

Astfel, cantitatea totală de substanță sedimentată

$$P_1 = F_1 + \sum \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1.$$

Din diagramă se determină ușor valoarea $\frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1$ din triunghiul $D_1 E_1 B_1$, știind că $\frac{dp}{d\tau}$ este egal cu panta tangentei

$$E_1 B_1 \frac{dp}{d\tau} = tg \alpha_1;$$

de unde :

$$D_1 E_1 = D_1 B_1 tg \alpha_1 = \sum \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1$$

Cantitatea totală de sediment este egală cu segmentul OD_1 , din care $D_1 E_1$ revine fracțiunilor în sedimentare ; cantitatea fracțiunilor ce s'au depus complet în limitele cuprinse între particulele cele mai mari (r max) și particulele de rază r_1 e figurată prin segmentul

$$OE_1 = OD_1 - D_1 E_1 = F_1.$$

În acest mod am determinat fracțiunea între limitele dela razele foarte mari până la r_1 prin segmentul $OE_1 = F_1$ (în procente).

Să considerăm acum următorul moment de timp τ_2 și să facem aceeași construcție. În mod analog obținem pe curbă punctul B_2 și tangenta $B_2 E_2$. Atunci segmentul

$$OD_2 = P_2 = S_2 + \sum \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_2,$$

și segmentul

$$D_2 E_2 = D_2 B_2 \cdot tg \alpha_2 = \sum \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_2$$

Partea de fracțiune sedimentată în întregime este egală cu

$$OD_2 - D_2 E_2 = OE_2 = F_1 + F_2 = S_2$$

dar

$$F_2 = S_2 - F_1$$

de unde

$$E_2 E_1 = OE_2 - OE_1 = F_2.$$

Astfel, segmentul E_2E_1 va da în procente partea de fracțiune cu raza particulelor dela r_1 la r_2 .

Analizând în acest fel toate punctele curbei de sedimentare, vom determina cantitatea de substanță în fiecare din fracțiunile componente.

După ce se determină cantitatea tuturor fracțiunilor între limitele lor se calculează valoarea $F(r) = \frac{F}{\Delta r}$ și se alcătuește tabela (6):

Tabela 6

Raza	Partea de fracțiune		$F(r)$
	in grame	in %	
$r_{max} - r_1$	F_1	$F'_1 \% = \hat{O}E$	$\frac{F'_1}{r_{max} - r_1}$
$r_1 - r_2$	F_2	$F'_2 \% = E_1E_2$	$\frac{F'_2}{r_1 - r_2}$
$r_2 - r_3$	F_3	$F'_3 \% = E_2E_3$	$\frac{F'_3}{r_2 - r_3}$
.....
	A	100 %	

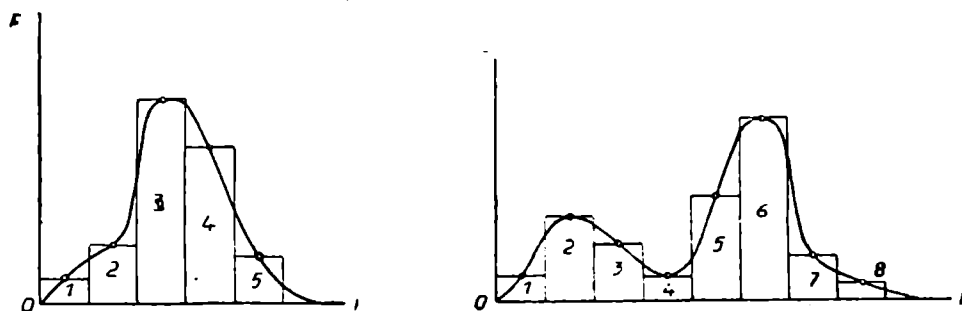


Fig. 10. Tipuri de curbe de repartiție:
A — cu un maxim, B — cu două maxime

Pentru exemplificare, pe baza datelor indicate în tab. 6 se construiesc curbele de repartiție, luând pe axa ordonatelor $F(r)$

iar pe axa absciselor valorile r , sau, pentru micșorarea dimensiunii diagramei, valorile lgr .

Pe diagramă se obține o curbă scarificată (fig. 10), formată din dreptunghiurile 1, 2, 3... ale căror suprafețe sunt egale cu cantitatea de substanță a fracțiunilor în limitele razelor particulelor :

$$r_{max} - r_1, r_1 - r_2, r_2 - r_3 \dots$$

Unind mijloacele părților superioare ale treptelor, obținem o curbă continuă. Curba de repartiție are de obicei un maxim, iar câteodată mai multe maxime.

S. Oden a construit o balanță care trasează automat curba de sedimentare. Analizând curba obținută, se obține curba de repartiție.

În ultimul timp N. A. Figurovski ¹⁾ a construit o balanță foarte simplă cu resort; această balanță permite să se facă determinări cu destulă exactitate.

3. METODA DETERMINĂRII PRESIUNII HIDROSTATICE

În tubul gros 1 al unor vase comunicante (fig. 11) se introduce o suspensie; în tubul subțire 2, se găsește un solvent. Tubul subțire servește drept manometru, care determină presiunea hi-

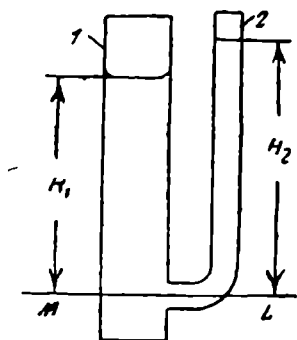


Fig. 11. Schema sedimentometrului.
1. Tubul gros; 2. tubul subțire manometric.

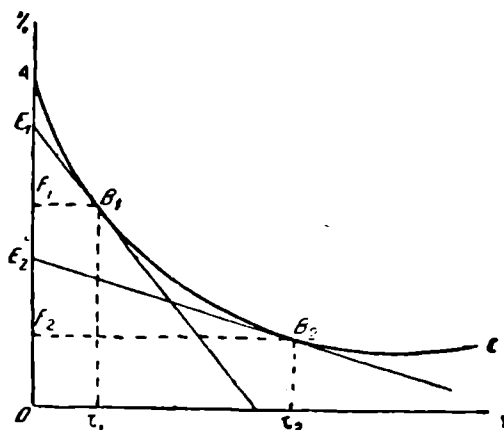


Fig. 12. Curba de sedimentare

drostatică în locul de legătură între tuburile 1 și 2. Dat fiind faptul că în lichid se găsesc particule în suspensie, a căror greutate

1) N. A. Figurovski, Metodele actuale de analiză prin sedimentare a suspensiilor și emulsiilor, 1939, Moscova.

specifică e mai mare decât a lichidului, densitatea soluției va fi mai mare decât densitatea mediului de dispersiune, [vezi ecuația (22)] de mai jos] și înălțimea lichidului în cotul 2 va fi mai mare decât în cotul 1; diferența $H_2 - H_1 = h$ determină cantitatea de substanță dispersată.

Pe măsura sedimentării, lichidul din cotul 1 devine mai ușor, nivelul lichidului în tubul manometric 2 scade și mărimea $H_2 - H_1 = h$ tinde către 0.

Mărimea H_1 poate fi considerată practic constantă, tubul al doilea fiind foarte îngust în comparație cu primul. Notând înălțimea lichidului în tubul manometric 2 la diferite timpuri și introducând într'un sistem de coordonate timpul τ și mărimea h , vom reprezenta în mod grafic dependența funcțională între cantitatea fazei disperse, rămasă în tubul 1 și timpul τ , adică vom obține curba de sedimentare sub altă formă. În fig. 12 e reprezentată o asemenea curbă AC.

Analiza curbei de repartiție se face în același mod ca și în cazul precedent.

Nu este greu de găsit relația între mărimea h și cantitatea de substanță sedimentată.

Se știe că dacă avem două vase comunicante (vezi fig. 11) și că dacă într'unul din ele (2) se toarnă un lichid cu densitate δ (în cazul nostru mediul de dispersiune), iar în celălalt (1) un lichid cu densitate δ_s (în cazul nostru suspensia), se stabilește următoarea relație între înălțimile nivelelor:

$$H_2 : H_1 = \delta_s : \delta = \text{constantă} \quad (22)$$

unde H_2 este înălțimea coloanei de lichid în manometru, $H_1 =$ înălțimea coloanei de suspensie.

Proporția (22) poate fi scrisă sub forma următoare:

$$\frac{H_2 - H_1}{H_1} = \frac{\delta_s - \delta}{\delta},$$

sau

$$H_2 - H_1 = \frac{\delta_s - \delta}{\delta} \cdot H_1$$

Dar înălțimea lichidului H_1 în cotul 1, este o mărime constantă. La rândul său $\frac{\delta_s - \delta}{\delta}$ este proporțional cu cantitatea de substanță în suspensie [ecuația (30)]. De unde

$$H_2 - H_1 = h = K_p \quad (23)$$

adică diferența înălțimilor h este proporțională cu cantitatea de substanță în suspensie din cotul 1. Dacă vom lua pe axa ordonatelor mărimea h , iar pe axa absciselor timpul, vom obține diagrama reprezentată în fig. 12.

Punctul $A = 100\%$ se determină prin mărimea h_2 în momentul inițial al experienței și marchează prezența tuturor fracțiunilor sistemului, adică 100% substanță dispersă. După timpul τ_1 , o parte din substanță se depune și cantitatea de suspensie rămasă va fi exprimată conform condițiilor (16) și (16a), prin ordonata AF_1 . Segmentul AF_1 (în procente) corespunde cantității de substanță depusă atât a fracțiunilor care au sedimentat complet sub linia LM (vezi fig. 11), cât și a acelor care se găsesc încă în cotul 1, deasupra acestei linii. Să ducem în punctul B_1 (fig. 12), tangenta E_1B_1 și să însemnăm punctul de intersecție cu E_1 ; atunci $F_1E_1 = \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1$, ceea ce reprezintă cantitatea de substanță depusă a fracțiunii, care se află încă în sedimentare. Astfel, cantitatea de substanță a fracțiunii sedimentate va fi egală cu:

$$AE_1 = AF_1 - \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1 = F_1;$$

AE_1 exprimă (în procente) cantitatea în greutate a fracțiunii, ale cărei particule au razele cuprinse între r_{max} și r_1 , când $r_1 \cong \sqrt{\frac{H}{C\tau_1}}$.

Să considerăm momentul τ_2 și să efectuăm aceeași construcție. Vom obține punctul B_2 , prin care ducem tangenta la curbă, până la intersecția ei cu ordonata în punctul E_2 . Segmentul AE_2 reprezintă în procente cantitatea de substanță a fracțiunilor sedimentate complet, cuprinse între două limite: dela r_{max} la r_1 și dela r_1 la r_2 .

Cum segmentul AE_1 reprezintă cantitatea de substanță a fracțiunii complet sedimentată în momentul τ_1 , cu particule cuprinse între limitele dela r_{max} la r_1 , iar segmentul AE_2 — fracțiunea cu particulele cuprinse între limitele dela r_{max} la r_2 , segmentul

$$E_1E_2 = AE_2 - AE_1 = F_2$$

va da mărimea fracțiunii cu razele cuprinse între r_1 și r_2 . Continuând să procedăm în același mod, vom obține cantitatea fiecăreia din fracțiunile componente.

Bazându-se pe principiul expus, G. Wiegner¹⁾ (1918) a construit un aparat pentru analiza de dispersiune a rocilor, argilelor, ș. a.

Metodele descrise au o mare importanță practică pentru determinarea dispersiunii pulberilor. Cu aceste metode se studiază dispersiunea rocilor, argilelor, cretei, grafitului ș. a.

Toate aceste aparate, bazate pe sedimentarea sub acțiunea gravitației, permit să se analizeze numai sistemele disperse cu particule relativ mari — suspensiile. Svedberg a propus întrebuințarea ultracentrifugei pentru analiza sistemelor polidisperse. În acest caz se pot analiza și sistemele cu un grad înalt de dispersiune.

La folosirea sedimentometrelor trebuie avut în vedere, că concentrația suspensiei trebuie să fie mică, căci, în primul rând, ecuația lui Stokes se aplică unei sfere în cădere liberă, iar în al doilea rând, sedimentarea trebuie să fie atât de înceată, încât să nu se observe în lichid nicio mișcare turbulentă.

Foarte des, în timpul lucrului cu sedimentometrele, aceste condiții nu se iau în seamă și se obțin valori care corespund foarte puțin realității.

1) G. Wiegner, Landw. Versuchsstat ; 91, 41 (1918).

IV. STRUCTURA PARTICULEI COLOIDALE

I. STAREA AMORFĂ ȘI STAREA CRISTALINĂ

În decursul unei perioade destul de îndelungate, structura particulelor coloidale a fost considerată amorfă, iar noțiunile de coloid și amorf se socoteau sinonime. Știm că această părere a fost susținută și de Graham.

În anul 1906, P. Weimarn a exprimat părerea că, în general, nu există materie amorfă; materia are întotdeauna o structură cristalină, dar câteodată cristalele sunt atât de mici, încât structura pare amorfă. Mai târziu, el subliniază net că studiul materiei amorfe este, în general, o inducere în eroare ¹⁾. Un șir de fapte confirmă acest punct de vedere. Multe însușiri ale solurilor metalice vorbesc pentru structura cristalină a particulelor coloidale metalice.

Drept o ilustrare foarte bună a structurii cristaline a particulelor coloidale de aur, poate servi așa numita **metodă germinativă**, de obținere a solurilor de aur, elaborată de Zsigmondy ²⁾.

Această metodă constă în aceea, că la început se pregătește așa numita soluție de germeni, reducând soluția de $AuCl_3$ cu o soluție de fosfor în eter; prin aceasta se obțin particule extrem de mărunte de metal. Dacă unei asemenea soluții de germeni i se mai adaugă $AuCl_3$ și reductor, atunci moleculele de aur, care se obțin acum prin reducere, grație solubilității lor extrem de mici în apă, formează instantaneu o soluție suprasaturată, din care aurul cristalizează pe germenii aflători în soluție; se obține un sol care conține un număr de particule egal cu numărul germenilor din soluția de germeni. În funcție de cantitatea de $AuCl_3$ adăugată soluției de germeni, se pot pregăti particule cu un grad de dispersiune diferit, dezvoltând particule de dimensiuni mai mari sau mai mici. Din aceasta se vede că particulele germinative, extrem de mărunte, cu dimensiunea de cca 1 mp

1) P. P. Weimarn, JRFH O. 38, 268 (1906) Japan J. Ch. 3 Nr. 1 (1926) Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes, 2. Aufl. 1925.

2) R. Zsigmondy u. P. A. Thissen. Das kolloidale Gold. 1925.

sunt cristaline; sunt deasemenea cristaline și particulele mai mari, obținute prin depunerea aurului metalic pe germeri.

În mod analog se poate dovedi structura cristalină a argintului și a altor metale. Totuși, punctul de vedere al lui Weimarn a necesitat un control ulterior și dovedirea structurii cristaline a materiei coloidale. O mare importanță în rezolvarea acestei probleme a avut-o analiza roentgenografică, care a căpătat o largă răspândire, în urma lucrărilor lui Laue ¹⁾ și Bregg ²⁾.

Razele Roentgen sunt analoge razelor de lumină, dar lungimea lor de undă e de 1.000-10.000 ori mai mică. Grație unei lungimi atât de mici a undelor, acestora le sunt caracteristice difracția și interferența prin rețeaua cristalină, a cărei distanță între noduri este de ordinul lungimii de undă (10^{-8} cm.).

2. ANALIZA ROENTGENOGRAFICA

Să presupunem că MM' este o placă metalică (fig. 13), pe care cade un fascicol S de raze Roentgen monocromatice.

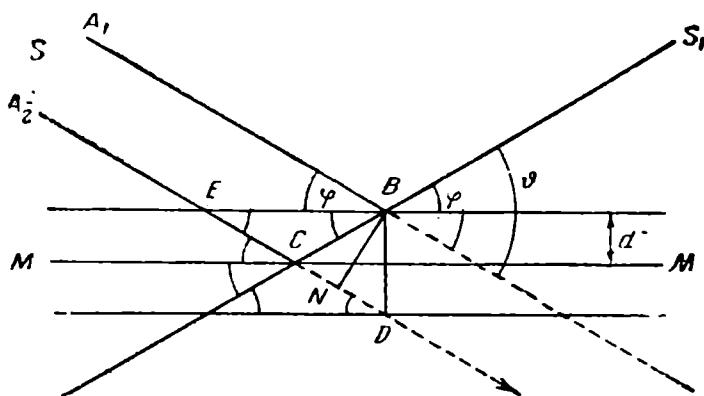


Fig. 13. Reflecția fascicolului de raze Roentgen pe suprafața rețelei cristaline.

Liniile paralele reprezintă o serie de rețele plane care formează rețeaua spațială a cristalului nostru. Să notăm distanța între rețelele plane cu d ; atunci fascicolul monocromatic de raze Roentgen cu lungime de undă λ , care cade pe placă sub un unghi φ va fi reflectat de fiecare rețea plană. Razele reflectate,

1) M. von Laue, Sitzungsber. München, 303 (1912).

2) W. H. și W. L. Bregg, Razele Roentgen și structura cristalelor (traducere), M. L. 1929; W. Bregg, Introducere în analiza cristalelor (traducere) M. L. 1930.

combinându-se, vor da un fascicol total de reflecție S_1 . Diferența de drum a razelor A_1 și A_2 , care au ajuns după reflecție în punctul B va fi egală, după cum se vede din figură, cu $BC-CN$.

$$\text{Dacă } BC - CN = n\lambda = ND$$

unde $n =$ număr întreg de unde, $\lambda =$ lungimea de undă, atunci în direcția S_1 se va produce o întărire a luminii cu condiția ca

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \varphi = ND \quad (24)$$

În aceste condiții se produce mărirea intensității razei reflectate. La cele mai mici variații ale lui λ , d și φ condiția nu se mai menține și nu se mai observă reflecție ¹⁾.

Este ușor de obținut o ecuație pentru reflecția de ordinul 1, 2, etc., dacă se ia $n = 1, 2, 3, \text{ etc.}$; unghiurile de reflecție vor fi respectiv $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \text{ etc.}$ Odată cu creșterea ordinului de reflecție, intensitatea reflecției va scădea repede. În locul unghiului φ se poate măsura unghiul θ format de raza incidentă cu cea reflectată. E clar că

$$\theta = 2\varphi$$

Să luăm o placă cristalină AB (fig. 14), pe care cade o rază Roentgen monocromatică S. Conform celor precedente, ea se va reflecta sub un unghi θ . Să începem a roti placa AB în jurul razei considerată ca axă, păstrând invariabilă înclinarea plăcii față de direcția razei S. Atunci raza reflectată S_1 va trasa pe ecranul E_1 situat perpendicular pe raza S, o circumferință, reprezentată punctat pe figură.

Să presupunem că avem în locul unui cristal, situat într-o direcție anumită, mai multe cristale mici; atunci toate cristalele mici, care au întâmplător acelaș unghi de înclinare φ față de raza incidentă, o vor reflecta după un acelaș unghi θ .

Cum sunt foarte multe cristale, multe dintre ele se vor găsi în pozițiile ocupate consecutiv de placa în rotație; grație acestui fapt, lumina reflectată de praful cristalin va da pe ecran aceeași circumferință. Dacă sub unghiul φ a avut loc o reflecție de ordinul I, atunci sub unghiul φ_1 se va observa o reflecție mai slabă,

1) Deducerea formulei (24) e dată în cursurile de chimie fizică. A. I. Brodschi, vol. I, pag. 156; A. V. Racovschi, pag. 207 (1939).

de ordinul II, etc. Este destul de ușor a observa razele reflectate pe ecran. Dacă pe acesta se situează o placă fotografică, atunci, după dezvoltare, vom vedea o serie de cercuri întunecate concentrice.

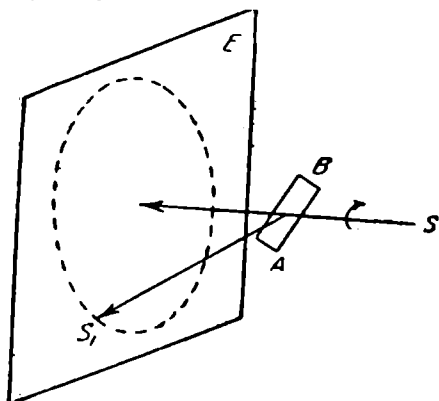


Fig. 14. Reflecția unui fascicol de raze Roentgen pe un cristal în rotație.

cercuri concentrice, care vor corespunde seriei de rețele plane cu distanțe d_2 . Când distanțele d_2 sunt foarte mici, intensitatea luminii e de asemenea foarte mică, și în acest caz nu vom obține nicio imagine pe ecran. Reflecțiile pe rețelele plane dau, însumate, o idee despre rețeaua spațială, corespunzătoare unui anumit sistem cristalografic.

Metoda descrisă e foarte comodă. Aici, cristalele nu trebuie orientate într'un anumit fel. În masa de cristale mărunte, situate desordonat, în drumul razei se va găsi întotdeauna o cantitate suficientă de cristale, orientate sub un unghi anumit, care vor reflecta razele și vor da o roentgenogramă (fig. 16), după care se va putea determina sistemul cristalografic al prafului cristalin.

Dacă punctul de întâlnire al razei incidente S cu cristalul se ia ca centru și se construiește în jurul lui un ecran în formă de cilindru EE (fig. 17), atunci pe suprafața interioară a cilindrului se obține o imagine a razelor reflectate sub forma liniilor aa, bb, etc. corespunzătoare fostelor cercuri concentrice.

Plasând în cilindru o placă fotografică, după expunere și dezvoltare vom obține o roentgenogramă reprezentată în fig. 18.

Măsurând distanța dela centru la fâșii (linii) se poate rezolva problema sistemului cristalografic al substanței în formă de praf.

Metoda lui M. Laue dă roentgenograme de alt tip, care se compun din pete întunecoase, dispuse simetric.

Am studiat până acum reflecția razelor pe o serie de rețele plane, paralele, situate la o distanță d una de alta; dar prin aceleași puncte se pot duce și alte rețele plane paralele, situate unele de altele, de data aceasta la o distanță d_2 (fig. 15) și pe aceste rețele plane se poate reflecta raza și să dea imagini de ordinul I, II etc.

Aceste imagini se vor plasa în cercuri concentrice pe ecranul nostru. Astfel, vom obține pe placa fotografică o serie de

Scherrer și Debye ¹⁾ au aplicat această metodă a fărâmelor cristaline, orientate desordonat, pentru obținerea roentgenogramelor substanțelor în stare coloidală ; coloidul, în formă de praf

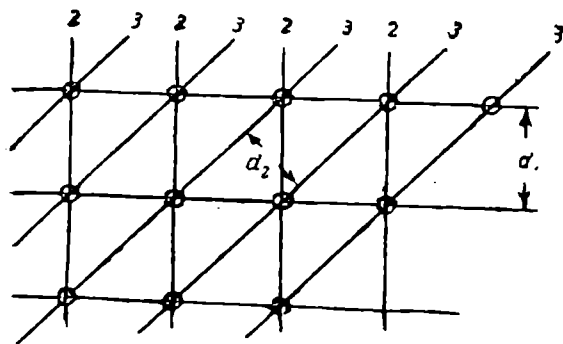


Fig. 15. Rețeaua cristalină.

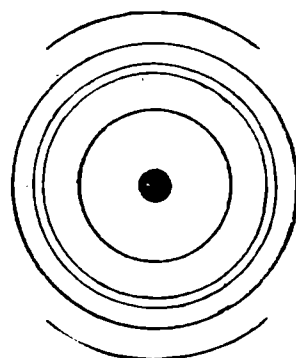


Fig. 16. Schema roentgenogramelor.

sau de sol concentrat, se introducea în camerele cilindrice și se lumina cu raze Roentgen monocromatice.

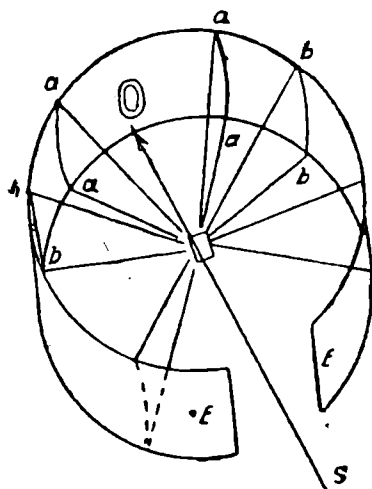


Fig 17. Drumul razelor în camera lui Debye.

Cu această metodă au fost studiați mulți coloizi și a fost găsită structura lor cristalină, analogă cu structura unei bucăți masive din această substanță. De ex., particulele de aur sunt cristaline. Sistemul căruia aparțin cristalele lor este același ca și al unei bucăți de metal (cubic). Din coloizii net cristalini, fac parte și alte soluri metalice (*Ag, Cu, Bi*).

Cercetări roentgenografice serioase au fost efectuate de Gutbier ²⁾ și elevii săi; ei au cercetat hidrosolurile acizilor stanic și titanici și au ajuns la concluzia că asemenea acizi nu există, ci

1) P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Z. 17, 277 (1916); R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3 Aufl. 387; F. K. Mayer. Realizările chimiei, 2, 551 (1933) A. C. Trapeznîcov. Bazele roentgenografiei, M. 1933.

2) A. Gutbier și colab. Ber. 50, 1232 (1926); Z. anorg. Chemie. 162, 87 (1927).

există numai anhidridele $Sn O_2$ și $Ti O_2$. Preparate proaspăt obținute aveau structura amorfă, și numai cu timpul au dat roentgenogramele corespunzătoare oxizilor metalici $Sn O_2$ și $Ti O_2$.

O asemenea variație a sistemului cu timpul, se numește **îmbătrânire**. Forster¹⁾ a confirmat structura cristalină a gelului de $Sn O_2$. Conform cercetărilor lui Böhm²⁾ particulele de $Al_2 O_3$ și $Fe_2 O_3$ sunt de asemenea cristaline, iar solu. obținut după Krum constă din diferite feluri de miceli, din care o parte dau un spectru slab al bauxitei $AlO(OH)$ iar majoritatea e amorfă și nu dă spectru liniar. Oxidul de fier dă, în stare coloidală, o roentgenogramă analoagă cu a goetitului. În hidrosolii de CeO_2 , ZrO_2 și $Th O_2$ particulele nu dau roentgenograme, deci sunt amorfe³⁾.

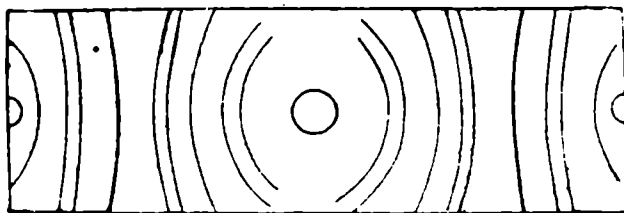


Fig. 18. Schema roentgenogramei după Debye (Debye-gramă)

Probabil că aici există o relație între vitezele a două procese, care decurg simultan: procesul agregării particulei coloidale și procesul construcției rețelei cristaline. La o viteză mare a primului proces și o viteză mică a celui de-al doilea, sistemul rămâne mult timp în stare amorfă. La o relație inversă a vitezelor se observă numai structura cristalină. Deaceia, particulele soluțiilor obținute din soluții diluate, la temperaturi obișnuite, când viteza de reacție e mică, sunt de obicei cristaline [de ex. $Sc(OH)_3$, $Be(OH)_3$, $Er(OH)_3$, $La(OH)_3$, $Nd(OH)_3$, $Fe(OH)_3$]. Gelurile hidroxizilor care se obțin cu viteză mare la concentrațiile mari ale soluțiilor, sunt de obicei amorfe; de ex.: gelurile de argilă, fier, scandiu, beriliu, erbiu, neodim.

Încălzirea favorizează formarea agregatelor cristaline, iar temperaturile joase favorizează formarea agregatelor amorfe.

Haber³⁾ arată că există o anumită regularitate la obținerea

1) R. Forster, Phys. Z. 28, 151 (1927).

2) I. Boehm, Z. anorg. Chemie, 149, 203 (1927) K. Z. 42, 276 (1927).

3) F. Haber, Ber. 55, 1717 (1922); J. Boehm u. H. Niclassen, Z. anorg. Chemie 132, 1 (1923).

solurilor și gelurilor de structură amorfă sau cristalină. Moleculele care au o structură net dipolică dau, de preferință, particule cu structură cristalină atât în soluri cât și în geluri, de ex. *HgS*, *ZnS*, *CdS*, halogenurile de argint, ș. a.

Moleculele hidroxizilor polivalenți, pe care ni le putem închipui ca multipolare, nu se orientează atât de repede, căci în jurul lor se formează un câmp de forțe destul de uniform. Aceasta favorizează formarea solurilor și gelurilor cu particule de structură amorfă.

Claritatea benzilor spectrului Roentgen depinde de: a) mărimea cristalelor (cristalele foarte mici dau benzi șterse, cristalele mai mari — benzi nete); b) de numărul de ordine al elementului din care e compusă particula (intensitatea e cu atât mai mare, cu cât e mai mare numărul de ordine). De exemplu: pentru obținerea spectrului roentgenografic al sistemelor disperse de compuși organici (numărul de ordine $C=6$ și $O=8$) sunt necesare concentrații până la 50%, în timp ce pentru solurile de *AgCl* (numărul de ordine al $Ag=47$), *HgS* (numărul de ordine al $Hg=80$) ș. a., e necesară o concentrație foarte mică pentru obținerea acestorași efecte.

3. DETERMINAREA DISPERSIUNII

Debye a studiat dependența gradului de lărgire a liniilor spectrului de mărimea cristalului.

Distanța între rețelele plane cristaline se exprimă printr'o mărime de ordinul 10^{-8} cm. Deaceea, la o dispersiune a cristalului de 10^6 sau 10^5 (dispersiune, care corespunde domeniului coloidal) în el se vor găsi încă atât de multe rețele plane, încât reflecția și difracția razelor pe rețele vor da linii nete, cu un maxim pronunțat.

La o mărire continuă a dispersiunii, claritatea benzilor se micșorează, benzile devin foarte difuze, iar la o dispersiune, care se apropie de 10^8 , ele se confundă cu fondul inconjurător. Asemenea benzi difuze corespund structurii amorse.

Debye a dat următoarea relație între dimensiunea particulei a și lățimea B a liniei spectrului. Lățimea se determină prin distanța între două puncte, situate simetric față de maximum intensității liniei spectrului, unde intensitatea e egală cu jumătatea maximumului:

$$B = 0,940 \cdot \frac{\lambda}{a} \cdot \frac{\lambda}{2 \cos \theta} \quad (25)$$

unde λ = lungimea de undă a razei Roentgen monocromatică.

Pe baza relației (25), și cunoscând din experiență valorile B , λ și θ se calculează mărimea cristalului a , egală cu :

$$a = 0,940 \cdot \frac{\lambda}{B} \cdot \sec \frac{\theta}{2}$$

Astfel, cercetarea roentgenogramei hidrosolului de aur, obținut de Zsigmondy, a arătat că cristalele de aur aparțin sistemului cubic; dimensiunea lor este egală cu $1,86 \text{ m}\mu$.

O asemenea particulă conține numai 380 atomi de aur. Determinarea presiunii osmotice a acestui sol a dat dimensiunea particulelor egală cu $1,6 \text{ }\mu\text{m}$ de unde se vede că particula de aur în sol constă dintr'un singur cristal. O asemenea coincidență nu se obține la soluții, care conțin particule secundare și de ordine superioare. În acest caz, analiza roentgenografică va da dimensiuni mult mai mici decât metoda de sedimentare.

Sistemele coloidale sunt de obicei sisteme în dezechilibru. În ele se petrec procese de îmbătrânire, legate de fenomenele de cristalizare, fără o schimbare a gradului de dispersiune. Câteodată are loc procesul de îmbătrânire, iar creșterea cristalelor decurge altfel; în urma acestui fapt, mărimea a crește și particulele solului devin mai mari. O asemenea mărire a particulelor solului de aur a fost observată de Kruyt¹⁾. Solul proaspăt preparat era compus din cristale cu dimensiuni de cca $5 \text{ m}\mu$, iar după o ședere de 60-70 ore, ele s'au mărit până la $10,0$ — $10,8 \text{ m}\mu$. Cercetarea unui asemenea sol, care a stat 70 ore, prin metoda sedimentării a arătat că mărimea particulelor a crescut până la 70 și $100 \text{ m}\mu$. Faptul că valorile obținute prin aceste două metode nu coincid, arată că în timp ce metoda roentgenografică dă dimensiunile cristalelor separate, metoda de sedimentare determină dimensiunea agregatelor.

Prin această metodă se studiază actualmente dispersiunea grăunților metalici, care alcătuiesc aliajele metalice. S'a găsit de ex. că mărimea particulelor de martensită este de ordinul 1 — $20 \text{ m}\mu$. Asemenea cercetări au o mare importanță practică pentru metalografie.

M. Laue²⁾ a găsit și el pentru roentgenogramele lui, o metodă de determinare a mărimii cristalelor.

Astfel, vedem că în stare coloidală substanța are de obicei

1) H. R. Kruyt et J. G. Vogel, K. Beih, 52, 87 (1940).

2) M. Laue, Z. Krist, 64, 115 (1926).

o structură cristalină, care nu se deosebește mult de structura pe care o are această substanță în stare net cristalină. Într'o serie de cazuri s'a observat formarea de materie amorfă, care însă nu este stabilă și care cu timpul, de multe ori foarte încet, capătă structură cristalină.

Analiza roentgenografică s'a arătat a fi un mijloc foarte bun de cercetare a structurii materiei și a căpătat o mare aplicare într'o serie de probleme practice ¹⁾.

De pildă, cimentul Portland e amorf, dar după priză, roentgenograma arată o structură net cristalină ²⁾. Deaceea, procesul de priză al cimentului e considerat ca un proces chimico-coloidal.

4. ELECTRONOGRAFIA

În anul 1924, de Broglie a pus bazele mecanicii ondulatorii. El a exprimat ideea că fiecare particulă în mișcare, de masă m posedă însușiri ondulatorii. Mișcarea ei poate fi reprezentată sub forma unei unde de lungime λ , care se propagă cu viteza u :

$$\lambda = \frac{h}{mu}$$

unde $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ (cifra lui Plank).

Cunoscând masa electronului $m = 8,98 \cdot 10^{-28}$ și dependența vitezei electronului de tensiunea în tuburile de descărcare, nu e greu de arătat, că utilizând tuburile obișnuite de descărcare până la 10^4 volți, se pot obține unde cu lungimi de cca $0,5 \text{ \AA}$ cece corespunde lungimilor razelor Roentgen. Iar de aici decurge, ca o consecință, că fluxul electronic trebuie să se reflecteze pe rețeaua cristalină și să dea o difracție analoagă cu cea a razelor Roentgen.

T. Thomson (1928) a arătat experimental veracitatea acestor presupuneri și a obținut fotografiile unui fascicol de electroni de pe straturi de metale analoage cu roentgenogramele lui Debye și Scherrer.

1) A. C. Trapeznikov, Bazele roentgenografiei, M. 1933; D. Eggert și E. Schöbold, Tehnica roentgenografică și încercarea materialelor (traducere). L. 1933; J. Trillat, Realizările fizicei 13, 612 (1933).

2) Weber, Zement, 12 (1926).

Ulterior, electronografia¹⁾ s'a dezvoltat și s'a răspândit repede, prezentând o serie de avantagii : necesită un timp scurt de expunere, dă fascicole net monocromatice și necesită putere (electrică) mai mică pentru aparatură.

Diferența între roentgenogramă și electronogramă constă în aceea că difracția razelor Roentgen are loc într'un volum mare de cristal, dând o imagine asupra structurii lui spațiale ; difracția electronilor se produce numai în straturi subțiri și deaceia ea este foarte importantă pentru cercetarea straturilor superficiale.

1) Z. G. Piñsker, *Realizările chimiei*, 11, 63 (1942) vezi lucrările din K. Z. 69, ed. III-a (1933) dedicate roentgeno și electronografiei sistemelor coloidale.

V. PROPRIETĂȚI OPTICE

Studiul proprietăților optice ale sistemelor coloidale ne permite să ne dăm seama de influența dispersiunii asupra însușirilor materiei. În afară de aceasta, proprietățile optice ale sistemelor dispersate coloidal au o extrem de mare importanță teoretică și practică.

1. REFRACTIA LUMINII

La trecerea luminii printr'un sistem dispers se observă trei fenomene: refracția, difuziunea și absorbția luminii.

Dacă dimensiunea particulei este cu mult mai mică decât lungimea undei de lumină, atunci lumina se refractă absolut normal și sistemul posedă indici de refracție determinați; în acest caz pentru soluri se aplică formula lui Landolt pentru soluțiile moleculare:

$$R_s = R(1 - c_1) + R_K c_1 \quad (26)$$

unde R_K , R și R_s sunt respectiv valorile refracției solului, solventului și a substanței dizolvate, iar c_1 — cantitatea în grame de substanță coloidală, la $1 - c_1$ grame solvent.

Refracția este o mărime caracteristică a unei substanțe date, conform experiențelor lui Gladstone și Dahl,

$$R = \frac{n - 1}{\delta}$$

unde n = indicele de refracție, iar δ = densitatea substanței.

L. Lorenz (Copenhaga) și G. A. Lorenz (Leyda) au dedus teoretic o altă formulă pentru refracție.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\delta}$$

Formula Lorenz e mai precisă. Dar având în vedere că formula lui Gladstone e mult mai simplă și că valorile obținute

coincid cu datele experimentale, vom folosi în cazul nostru această formulă. Înlocuind în ecuația (26) mărimile R , vom obține :

$$\frac{n_s - 1}{\delta_s} = \frac{n - 1}{\delta} (1 - c_1) + \frac{n_K - 1}{\delta_K} \cdot c_1 \quad (27)$$

unde n_s = indicele de refracție al solului n — al solventului, n_K — al substanței coloidale, δ_s — densitatea solului (soluției), δ — cea a solventului, și δ_K — a substanței coloidale. De obicei, concentrația se exprimă în grame de substanță, care se găsesc într'un cm^3 de soluție. Să notăm această concentrație cu c . E c'ar, că cele două concentrații sunt legate între ele prin relația :

$$c_1 = \frac{c}{\delta_s}$$

Înlocuind în ecuația (27) valoarea c_1 cu valoarea c obținem:

$$n_s - 1 = \frac{n - 1}{\delta} (\delta_s - c) + \frac{n_K - 1}{\delta_K} \cdot c \quad (28)$$

O serie de cercetători au observat că indicele de refracție al solurilor variază liniar în funcție de concentrație. Aceasta se explică prin faptul că în soluțiile coloidale, contractarea e foarte mică. Soluțiile se formează din faza dispersă și mediul de dispersiune aproape fără schimbare de volum.

Pe baza aceasta, P. Holodnâi¹⁾ (1903) a propus formula :

$$\delta_s = \delta + c - \frac{c\delta}{\delta_K}$$

sau

$$\delta_s = \delta + c \cdot \frac{\delta_K - \delta}{\delta_K} \quad (30)$$

care exprimă relația liniară între c și δ_s .

Folosind această formulă, P. Holodnâi a determinat densitatea Ag și Se coloidală, A. Dumanschi — densitatea SiO_2 , iar S. Oden — a sulfului. Toți au confirmat exactitatea formulei. Aceeași formulă a fost propusă în 1909 de J. Perrin.

Dacă vom determina din ecuația (29) valoarea $(\delta_s - c)$ (pentru sisteme cu dispersiunea apropiată de cea moleculară, formula

1) P. Holodnâi, J.R.F.H.O. 36, II, 385 (1903); 38, II, 427 (1906); A. Dumanschi și B. Pucicovschi, J.R.F.H.O 61, 1301 (1929); A. Dumanschi și B. Tarasov 49, 186, (1917).

nu e aplicabilă) și o vom înlocui în ecuația (28), atunci vom obține formula propusă de Dumanschi¹⁾ :

$$n_s = n + c \frac{n_K - n}{\delta_K} \quad (31)$$

care arată relația liniară între concentrație și indicele de refracție.

Formula (31), propusă în anul 1915 de Dumanschi și Tarasov²⁾ a fost mai târziu dedusă din nou de Wiegner³⁾ și în anul 1931 controlată de Ermolenco⁴⁾. În tabela 7 sunt indicate datele care arată cât de satisfăcător coincid valorile n_K , calculate după formula (31) cu cele observate direct.

E clar că formula (31) e aplicabilă numai în acele cazuri în care e aplicabilă și formula (30).

Tabela 7

Indicii de refracție
(după datele lui A. Dumanschi, B. Tarasov și B. Pucicovschi)

Substanța	n_K (calculat)	n_K (experimental)
caseina	1,50	1,57
gumă arabică	1,54	1,49
albumină din ou	1,53	1,57
dextrina	1,54	1,56
gelatină	1,54	1,54
taninul	1,66	1,67

Marea asemănare a valorilor indicilor de refracție la o serie de substanțe organice permite determinarea directă, cu ajutorul refractometrului, a concentrației de substanță uscată într'una sau alta din soluțiile complexe care se întâlnesc în practică.

2. OPALESCENȚA

Dacă o rază de lumină trece printr'un sistem dispers, atunci, începând dela un anumit grad de dispersiune și dacă există o dife-

1) A. Dumanschi și B. C. Tarasov, Notele Institutului Agricol, Voronej 1 (1915).

2) A. Dumanschi și B. C. Tarasov, Notele Institutului Agricol, Voronej 1 (1925).

3) G. Wiegner, K. Z. 20, 7 (1917).

4) N. F. Ermolenco, J. O. H., 1, 2: (1931).

rență între indicele de refracție al mediului și cel al fazei disperse, se observă o difuzare laterală a luminii, putându-se astfel observa fascicolul de lumină care trece prin mediu sub forma unei benzi opalescente. La o mărire ulterioară a gradului de dispersiune, difuziunea luminii crește, atinge un maxim și începe să scadă, ajungând la o valoare foarte mică, când gradul de dispersiune al sistemului devine molecular.

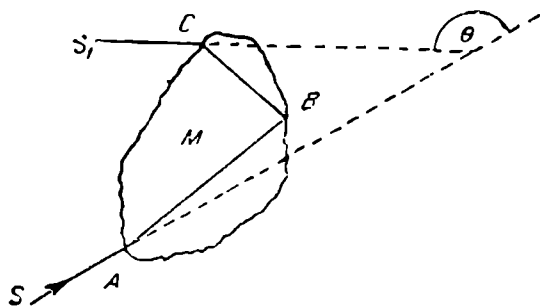


Fig. 19. — Difuziunea luminii de particulele suspensiei.

Dacă particulele sunt mai mari decât lungimea undei de lumină, atunci difuziunea luminii se datorește următoarelor cauze: 1) refracției, 2) reflecției luminii de către particule și 3) reflecției totale interioare.

Din figura 19 se poate vedea cum se produce devierea razei de lumină la difuziune; această figură reprezintă o difuziune însumată, datorată refracției și reflecției totale interioare. Săgeata S arată direcția razei, care a suferit la întâlnirea cu particula M o refracție în punctul A, o reflecție totală în punctul B și încă o refracție în C. Ca rezultat a avut loc o deviere a razei cu un unghi θ .

Razele de lumină, difuzate de particulă, se împrăștie în toate direcțiile, se întâlnesc cu particulele vecine și sunt din nou difuzate. Cercetarea fenomenului de difuziune a luminii pentru diferite mărimi de particule a fost făcută de Blumer¹⁾ și Pocrovski²⁾. În tab. 8 sunt indicate datele care caracterizează probabilitatea difuziunii luminii.

Sistemele care dau difuziune se numesc **medii opalescente** (optic neomogene), iar cele care nu dau opalescență se numesc **medii optic goale** (omogene).

Opalescența se explică prin difuziunea razei de lumină, ceea ce poate avea loc din diverse motive, în funcție de gradul de dis-

1) H. Blumer, Z. Phys, 32, 119 (1925); 38, 304 (1926).

2) G. Pocrovski ș. a., Z. Phys, 35, 633 (1926); 43, 769 (1927).

Tabela 8

Probabilitatea difuziunii luminii ¹⁾

Difuziunea la	Substanța (în pulberi)			
	mica	praf de sticlă	cretă	talc
reflecție	1	1	1	1
refracție	0	1	1	1
reflecție totală internă . . .	0	0,5	0,5	0,5
difracție	0	1	0	0

Din această tabelă se vede că probabilitatea difuziunii de către pulberi este aceeași la reflecție ca și la refracție; probabilitatea difuziunii la reflecție totală este de două ori mai mică. E interesant de relevat că mica dă numai o singură difuzare la reflecție, ceea ce se explică prin forma de plăci a particulelor. De aici rezultă, că cercetarea difuziunii luminii ne poate da un indiciu asupra formei particulelor disperse. Lumina difuză este parțial polarizată²⁾.

Dacă considerăm două medii opalescente, cu particule de aceeași formă și aceleași dimensiuni, dar de diferite concentrații, atunci intensitatea luminii difuze (opalescenței) va fi direct proporțională cu concentrația, dacă concentrația nu variază prea mult. Pe acest principiu, se bazează construcția aparatelor, numite **nefelometre**, care permit compararea opalescenței a două medii și determinarea raportului concentrațiilor a două suspensii. Vom cita ca exemplu nefelometrul lui Kleiman (fig. 20). Aparatul se bazează pe următoarele: Eprubeta 1 cu mediul opalescent de cercetat, se plasează în spatele ecranului 2, prevăzut cu o deschidere, în a cărei parte superioară este fixată

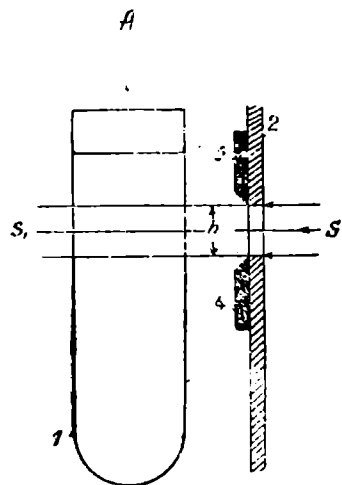


Fig. 20.

1) G. Pocrovski, K. Z. 45, I (1928).

2) Vezi de ex. G. Pocrovski, Z. Phys., 41, 493 (1927).

o placă imobilă 3, iar în partea inferioară — o placă mobilă 4, care poate fi ridicată și coborâtă printr'o cremalieră.

Datorită mobilității plăcii 4, se poate obține o deschidere mai mare sau mai mică. În fața deschiderii se plasează o sursă de lumină S, care trimite un fascicol de raze SS₁ care luminează mediul din eprubeta 1. Intensitatea luminozității soluției opalescente de grosime h se observă din punctul A. Gradul acestei intensități se compară cu intensitatea luminozității unei soluții opalescente, pregătite dinainte și care se găsește într'o eprubetă asemănătoare situată (alături de eprubeta 1) în fața deschiderii de lățime h_1 luminată de aceeași sursă de lumină. Valorile h și h_1 , se schimbă cu ajutorul cremalierelor, până când, observând din punctul A, vom obține aceeași intensitate a celor două opalescențe; atunci

$$h:h_1 = c:x$$

unde h = lățimea deschiderii din fața soluției opalescente de concentrație necunoscută și h_1 = lățimea deschiderii din fața soluției de concentrație cunoscută c .

Cu nefelometrul e foarte ușor de determinat cantități mici de substanțe, care se obțin lesne sub formă de opalescențe uniforme. Actualmente, această metodă se răspândește din ce în ce mai mult ¹⁾.

3. FENOMENUL LUI TYNDALL

Difuziunea luminii are loc și atunci când particulele sunt mai mici decât lungimea undei luminoase, dar cauza fenomenului e alta. În cazul de față nu există reflecție sau refracție în adevăratul sens al cuvântului, ci are loc difracția luminii, care întâlnește în drumul său particule coloidale. Fenomenul de difuziune a luminii, obținut în acest caz, poartă numele de fenomenul lui Tyndall, în onoarea renumitului fizician Tyndall, care l-a descoperit în anul 1869. Acest fenomen a fost observat pentru prima dată de Faraday în anul 1857. Teoria fenomenului a fost dată mai târziu de Rayleigh.

Fenomenul lui Tyndall se observă ușor în felul următor: într'o cameră întunecoasă se toarnă într'o cuvă I (fig. 21) cu pereți plani paraleli, apă distilată curată, lipsită de praf; în fața cuvei, la o distanță oarecare, se plasează o lampă cu arc voltaic,

1) J. H. Joe, Analiza chimică fotometrică, vol. II, Nefelometria (traducere) 1936.

cu un condensator 2, care trimite un fascicol puternic de lumină în cuvă. Trecând prin apă, raza nu dă o bandă luminoasă — un con de lumină, ceea ce înseamnă că avem de a face cu un **mediu optic gol**.

Dacă acestei ape i se adaugă o cantitate mică de soluție alcoolică de ceară sau cauciuc cu scopul de a obține un sol, atunci raza care trece va deveni vizibilă — se va obține un con luminos cu luminiscentă albăstruie — **conul lui Tyndall**.

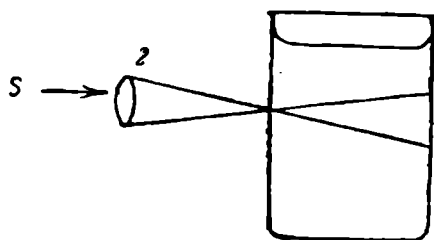


Fig. 21. — Observarea fenomenului lui Tyndall.
1. cuvă; 2. condensatorul.

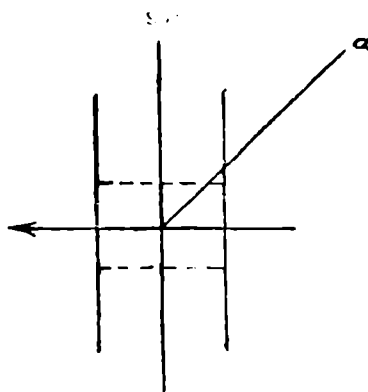


Fig. 22. — Fenomenul lui Tyndall.

Dacă asupra unei particule sferice de volum v se îndreaptă o rază albă polarizată linear, de intensitate I_0 și de lungime de undă λ , atunci intensitatea I a luminii difuze, observabile în direcția care formează cu raza incidentă unghiul α (fig. 22) va fi exprimată prin următoarea ecuație:

$$I = K I_0 \frac{v^2}{\lambda^4 x^2} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \sin^2 \alpha \quad (32)$$

unde n_1 = indicele de refracție al particulei disperse,

n_2 = indicele de refracție al mediului,

K = coeficient numeric,

x = distanța particulei de observator.

Când $\alpha = 90^\circ$ (adică perpendicular pe raza incidentă) intensitatea e egală cu :

$$I = K I_0 \frac{v^2}{\lambda^4 x^2} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \quad (33)$$

Valoarea difuziunii totale a luminii de către particulă se obține din ecuația (32), integrând-o după suprafața sferei de rază x .

Dacă într-o unitate de volum se găsește nu una, ci ν particule, atunci la $x = 1$ valoarea difuziunii totale a sistemului este egală cu :

$$H^2 = K_1 I_0 \frac{\nu v^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 2n_2^2} \right)^2 \quad (34)$$

Pe baza acestei ecuații a lui Rayleigh, dedusă pentru cazul particulelor neconducătoare (dielectrice) se pot trage următoarele concluzii: Cantitatea de lumină difuzată crește repede cu micșorarea dispersiunii (proporțional cu v^2 sau cu ν^6); apoi, dacă lumina incidentă este albă, atunci în fascicolul de lumină dispersată se vor găsi mai cu seamă raze de lungimi de undă mai mici (în dependență invers proporțională de λ^4). Deaceia conul lui Tyndall al solurilor incolore are o colorație albăstruiie, iar lumina care trece, o colorație galben roșiatică, de ex. la hidrosolul cerii. În cazul când fenomenul Tyndall provine dela o rază monocromatică, atunci lumina difuzată va avea aceeași lungime de undă ca și lumina incidentă.

Prin aceasta, fenomenul lui Tyndall se deosebește de lumina de fluorescență, a cărei lungime de undă este întotdeauna mai mare decât a luminii incidente.

Dependența lui H de ν și ν permite de a se determina cu ajutorul dispersiunii luminii, atât concentrația fazei disperse (numărul de particule e proporțional cu concentrația), cât și volumul particulei, adică dispersiunea ei (Meklenburg¹). Inafară de aceasta, efectul Tyndall este cu atât mai intens, cu cât e mai mare diferența între indicii de refracție n_1 și n_2 . De ex., efectul la solul de albumină este mult mai mic decât la solul de $As_2 S_3$ de aceeași concentrație și dispersiune (Freundlich).

Influența inegalității indicilor de refracție asupra valorii opalescenței unui sistem dispers, poate fi foarte bine observată pe emulsii. Emulsiile sunt de obicei foarte opalescente, dar dacă lichidul se alege în așa fel, încât să existe o egalitate între indicii de refracție, atunci se obține o emulsie complet clară, neopalescentă. O astfel de emulsie dă, de pildă, glicerina în tetraclorură de carbon, în prezența oleatului de calciu²).

Acum e clar de ce hidrosolii combinațiilor anorganice dau un efect Tyndall net, pe când la combinațiile organice cu acelaș grad de dispersiune, acest efect e mult mai puțin clar.

1) W. Meklenburg, K. Z. 16, 97 (1915).

2) Holms, Ghid de laborator pentru lucrări de chimie coloidală (traducere) 103, L. 1930.

Aceasta înseamnă că o simplă comparație a clarității luminii difuze nu poate fi un indiciu pentru mărimea gradului de dispersiune.

O serie de autori (Meklenburg, Kamenling-Ones ș. a.) au construit aparate care permit să se compare intensitatea efectului Tyndall H cu intensitatea luminii incidente I_0 :

$$H = K_2 I_0 \frac{\nu \nu^2}{\lambda^4} \quad (34 a)$$

Aceste aparate au fost denumite **tindalometre**¹⁾; ele permit să ne dăm seama despre dispersiunea sistemului.

Toate comparațiile descrise se pot face la sistemele mono-disperse. La sistemele polidisperse, prezența chiar a unui mic număr de particule cu dispersiune mică (cu ν mare) poate denatura complet rezultatele observației, prin faptul că lumina puternică difuzată de un număr mic de particule mari va absorbi complet lumina slabă a celor mici și din observație se va putea trage o concluzie falsă asupra dispersiunii sistemului.

Dacă lumina incidentă nu e polarizată, atunci se face polarizarea razei difuzate. Cantitatea de lumină polarizată la difuziune, depinde în acest caz de unghiul α , sub care se observă fenomenul și de mărimea particulelor. La particule mici, sferice, lumina, a cărei direcție la difuziune este perpendiculară pe direcția razei incidente, este **total polarizată**, iar planul oscilațiilor razei polarizate este strict perpendicular pe planul în care se găsește raza incidentă și raza difuzată, care merge spre observator, adică perpendicular pe planul figurii. La toate celelalte valori ale unghiului α , cantitatea de lumină polarizată e mai mică. La creșterea mărimii ν a particulei, cantitatea de lumină polarizată se micșorează, iar în direcție perpendiculară o parte din lumină rămâne nepolarizată.

De aceea, studiind gradul de polarizare al luminii difuze putem să ne facem o imagine despre dispersiunea sistemului (G. Pocrovski²⁾, Mie³⁾, Herzog⁴⁾).

Pe baza teoriei electromagnetice a luminii, Mie a dat o formulă pentru difuziunea luminii, aplicabilă la particule de orice dimensiuni. Ecuația lui Mie se deosebește de ecuația lui Rayleigh prin prezența unui membru auxiliari, care la $r = 50 m \mu$ și

1) Ann. Phys. 43, 1145 (1913); Z. Anorg. Chemie 74, 239 (1912); K. Z. 14, 172, 15, 149 (1914); 16, 97 (1915).

2) G. Pocrovski, Z. Phys. (1926-1928).

3) G. Mie, Ann. Phys., 25, 377 (1908).

4) R. Herzog u. B. Lange. Ber., 62, 2628 (1929).

mai puțin, capătă valori atât de mici, încât ele se pot neglija și atunci ecuația lui Mie se transformă în ecuația lui Rayleigh.

Conform experiențelor lui Meklenburg, formula teoretică a lui Rayleigh e aplicabilă la particule a căror rază nu trece de 47 m μ .

Theorell ¹⁾ a micșorat, în lucrările sale, această limită până la 20—30 m μ . Pentru particule mai mari decât dimensiunile indicate se observă abateri dela formula lui Rayleigh, iar la scăderea dispersiunii, intensitatea luminii difuzate I , începe să varieze, nu invers proporțional cu puterea a patra a lui λ , ci cu o putere mai mică. De ex., pentru particule cu $r > 47$ m μ se obțin mai întâi valori invers proporționale cu λ^3 , apoi cu λ^2 , și în sfârșit cu λ . Când particulele devin într'atât de mari, încât raza de lumină se reflectă pe suprafața lor, atunci indicele n devine egal cu zero și formula lui Rayleigh nu se mai poate aplica. În acest caz, difuziunea luminii provine din cauzele arătate mai sus.

Ecuația a fost dedusă pentru particule sferice. Pentru particulele de altă formă se obțin relații mai complicate.

Formula lui Rayleigh se referă la soluri incolore, ale căror particule nu conduc curentul electric. Fenomenul va fi mai complicat, când e vorba de particule metalice. Acest caz a fost studiat de Mie, Müller ²⁾ și Gans. Complicația fenomenului o constituie faptul că, în conformitate cu formula lui Rayleigh, variația intensității luminii difuze trebuie să scadă treptat odată cu scăderea volumului particulelor (dispersiunii), în timp ce pentru solurile metalice intensitatea trece printr'un maxim net (vezi fig. 2).

Fenomenul lui Tyndall trebuie să se manifeste și în sistemele cu dispersie moleculară. Astfel, Rayleigh ³⁾ explică culoarea albastră a cerului prin difuziunea Tyndall a luminii solare de către moleculele aerului. Există o serie de încercări de a determina efectul Tyndall la soluțiile compușilor macromoleculari.

Gans ⁴⁾ a cercetat efectul Tyndall la soluțiile de zahăr, în care caz raza difuză a fost complet polarizată, ceea ce era de așteptat la un asemenea grad de dispersiune. E posibil ca și înseși moleculele de apă să dea acest efect, în special dacă se folosește lumina ultravioletă ⁵⁾.

1) T. Theorell, K. Z. 53, 322 (1930); 54, 150 (1931); L. I. Smirnov, J. Col. 1, 80 (1935).

2) E. Müller, Ann. Phys. (4), 35, 500 (1911).

3) Rayleigh, Phil. Mag. 47, 375 (1899).

4) R. Gans, Phys. Z. 24, 65 (1923).

5) H. Schade u. H. Lohfert, K. Z. 51, 65 (1930).

N. N. Andreev ¹⁾ a folosit fotoelementul pentru a face determinări tindalmetrice.

Acest aparat e ușor de folosit când are loc efectul Tyndall și când difuziunea se produce din cauza reflecției pe suprafață.

În primul caz, fenomenul se produce conform formulei $I = K \nu \nu^2$, iar în al doilea caz — conform formulei $I = K_1 \nu S$, unde $S =$ suprafața particulei.

Analizând constantele $K = \frac{I}{\nu \nu^2}$ și $K_1 = \frac{I}{\nu S}$ găsim, că pentru particule mici (mai mici decât lungimea de undă) constanta este K , iar pentru particule mai mari decât lungimea de undă, constanta e K_1 .

Găsind valoarea I și folosind formula (34a) se poate determina dispersiunea sistemului.

4. ABSORBȚIA LUMINII (COLORAȚIA)

Solurile au colorații diferite, iar foarte des această culoare nu este caracteristică pentru substanța care intră în sistemul dispers, ci este în funcție de gradul de dispersiune. De ex., hidrosolurile de aur puternic dispersate, care se compun din particule primare, au o culoare roșie-rubinie, cele formate din particule secundare și de grad superior, au o colorație violetă sau indigo; tot indigo sunt și solurile puternic dispersate de sulf. Solurile de argint au o colorație roșie și verde. Intensitatea colorației solurilor este foarte mare și adesea întrece intensitatea colorației coloranților cristalini. Intensitatea colorației depinde de dispersiunea particulelor. Mie și Svedberg au studiat maximum de colorație pentru aur la un grad mediu de dispersiune coloidală (vezi fig. 2).

Dependența dintre colorație și gradul de dispersiune se vede foarte bine la pelicule subțiri, care sunt sisteme cu un grad de dispersiune unidimensional. Acest fenomen se observă la peliculele de uleiuri, întinse pe suprafața apei, care pelicule apar colorate în toate culorile, la peliculele băoanelor de săpun și la colorația oțelului călit, din cauza formării pe suprafața acestuia a unor straturi foarte subțiri de oxizi. Este ușor de făcut o experiență care să arate că, colorația peliculei depinde de grosimea ei. Pentru aceasta se culundă un inel de sârmă într'o soluție de săpun, și, plasându-l în așa fel încât lichidul să se poată scurge,

1) N. Andreev, J.R.F.H.O. 62, 2091 (1930); K. Z. 43, 14 (1927); 52, 184 (1930) J. O. H. 1, 817 (1931).

se obține pe inel o peliculă care se subțiază treptat în direcția de jos în sus, pe măsură ce lichidul se scurge. Observând pelicula, se poate vedea că, colorația se schimbă treptat; ea capătă culori foarte vii, iar la o peliculă foarte subțire de cca 6μ — devine complet neagră. Asemenea colorații sunt ușor de observat la peliculele baloanelor de săpun. Colorația depinde de diferența razelor reflectate de pe suprafața exterioară și interioară a peliculei. Un alt exemplu sunt emulsiile colorate, în lichide absolut incolore, care se pot colora în toate culorile spectrului, emulsionând, de pildă, glicerina în acetat de amid cu nitroceluloză în prezența benzenului. Variind cantitatea de benzen, se pot varia colorațiile emulsiei ¹⁾. Avem de-a-face aici cu cazul unui sistem puțin dispersat. Colorația se obține din cauza unei diferențe convenabile între indicele de refracție al fazei disperse și cel al mediului. Un sistem colorat analog, se poate obține și pentru un mediu lichid și o fază dispersă solidă și colorată (sticla).

Lumina care trece prin sol este absorbită din următoarele cauze: 1) ca o urmare a absorbției, care poate fi selectivă; în acest caz solul sau suspensia sunt colorate în lumina care le străbate; 2) din cauza difuziunii luminii, din motivele indicate mai sus; în acest caz, solul e colorat în lumină reflectată și colorația e diferită de aceea pe care o are în lumina care-l străbate.

Absorbția luminii, datorată primei cauze se supune legii lui Lambert Beer, exprimată prin formula:

$$I = I_0 \cdot e^{-kx} \quad (35)$$

unde x = grosimea stratului absorbant de lichid și $e = 2,718$. Formula a fost dedusă pornind de la considerentul că fiecare strat de soluție, de grosime dx absoarbe o parte din lumină, care pătrunde în el, egală cu $\frac{dI}{I}$. Să aplicăm legea lui Beer soluțiilor moleculare. Formula poate fi întrucâtva schimbată, introducând concentrația c a substanței dizolvate:

$$I = I_0 \cdot e^{-kxc} \quad (35a)$$

unde k este coeficientul de absorbție a luminii pentru o anumită lungime de undă.

Pentru a cerceta absorbția luminii, raza albă se trece printr-un mediu colorat, obținându-se un spectru de absorbție și se cercetează intensitatea I a razelor de diverse lungimi de undă.

1) H. Holms a Cameron, J. Am. Ch. Soc. 44, 71 (1922); H. Holms, Ghid de laborator (traducere) 106, 1930.

Asemenea determinări se fac cu spectrografe sau cu spectrofotometre ¹⁾.

Pentru comparații mai simple de soluții la fel colorate servesc fotometrele, de ex. fotometrul de tip Dubeaux. Principiul construcției fotometrului se bazează pe măsurarea înălțimilor a două straturi de soluție colorată, care trebuie să fie astfel aleasă, încât dacă vom privi în lungul înălțimii straturilor A și B (fig. 23) ecranul luminos I—I, să putem observa o colorație de egală intensitate. Atunci, în baza ecuației (35a) vom obține relația $cd = c_1 d_1$, care permite determinarea concentrației căutate c a soluției.

Legea lui Lambert-Beer a fost dedusă pentru soluțiile obișnuite; pentru a putea fi aplicată la soluri ²⁾ trebuia dovedit că constanta k nu depinde nici de concentrația c , nici de grosimea stratului. Cercetarea influenței concentrației a arătat că legea nu poate fi aplicată solurilor metalice cu particule mari, cu care a lucrat Scarpa ³⁾; solurile foarte disperse ale metalelor, cu care a lucrat Svedberg ⁴⁾ se supun legii absorbției și constanta k nu depinde de diluție.

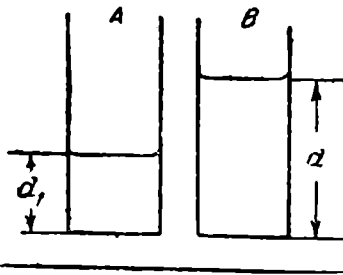


Fig. 23. — Schema colorimetrului (fotometrului) Dubeaux I-I ecran.

La cercetarea hidrosolurilor nemetalice s'au observat abateri dela legea lui Lambert-Beer la variații mari ale concentrațiilor. După Theorell ⁵⁾, grosimea stratului absorbant poate să varieze considerabil, legea rămânând valabilă. Studiul influenței concentrației (diluției) a arătat că în această direcție, trebuie multă atenție căci la diferențe considerabile de concentrații ale soluțiilor comparabile (soli) proporționalitatea nu se mai menține. Abaterile sunt deosebit de mari la gelatine și la soluri anatoage.

Având în vedere, că la luminarea solurilor incolore are loc fenomenul Tyndall și că o parte din lumină se dispersează, trebuie

1) P. Rona, Lucrări practice de chimie fizică (trad.) 1930; D. Iou, Colorimetria (trad.), 1935; F. Weigert, Metode optice în chimie (trad.), 10-255 (1933).

2) Wo. Ostwald, Licht und Farbe, 312-340 (1924).

3) O. Scarpa, K. Z. suppl. II, 50 (1908).

4) Th. Svedberg, Arkiv. Kem.; 3 Nr. 20 (1909); 4, Nr. 12 (1911); Z. phys. Ch. 66, 758 (1909).

5) Theorell, K. Z. 53, 322 (1930).

să ne așteptăm ca o cantitate corespunzătoare de lumină să fie absorbită. Deaceia Tyndall sfătuiește ca, la determinarea concentrației cu spectrofotometrul, la concentrații mici ale solului, să se folosească de preferință raze cu lungimi de undă mici, iar la concentrații mari, din cauza mării lor puteri de absorbție — partea roșie a spectrului.

Având în vedere că la iluminarea cu lumină albă, așa cum rezultă din formula lui Rayleigh, se dispersează raze cu lungime de undă mică, solurile incolore și albe dau prin transparență o colorație portocalie, care nu este o colorație proprie a substanței solului, ci provine din difuziunea luminii. O asemenea colorație se observă bine la cețuri și fumuri; fumul albastrui indică o dispersiune mare.

Pornind de la aceasta, Theorell, combinând ecuațiile lui Rayleigh și ecuația (35), ajunge la următoarea relație:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \frac{\nu \nu^2 d}{\lambda^4}} \quad (36)$$

Ecuația (36) dă relația între intensitatea luminii incidente și a luminii care a traversat mediul, în funcție de numărul ν a particulelor coloidale din sol (adică concentrația), în funcție de volumului lor ν , de grosimea stratului de sol d și de lungimea de undă λ a luminii dispersate. După cum lumina, dispersată de un sol incolor are o colorație anume, tot așa și raza albă, care a trecut prin sol, devine și ea colorată și în lumina care a traversat mediul, soluț pare colorat. Ne este deja cunoscut că indicele lungimii de undă rămâne egal cu patru numai la un anumit grad de dispersiune. Când însă dimensiunea particulelor trece de 20-30 $m\mu$, indicele scade la 3,2 și în fine la 0. Folosind acest fapt, Theorell ¹⁾ a dat o metodă de determinare a dispersiunii solurilor incolore, cercetând absorbția luminii. La început, curba de absorbție urcă, atinge un maxim, iar la o mărire ulterioară a dimensiunii particulelor, coboară.

1) T. Theorell, K. Z. 53, 322 (1930); 54, 58 (1931); L. B. Smirnov, Bul. științ. inst. chim. col. Nr. 1, 79 (1934).

VI. ULTRA- ȘI ELECTRONOMICROSCOPIA

1. ULTRAMICROSCOPUL

Conform cercetărilor lui Rayleigh, la fenomenul Tyndall lumina este dispersată de fiecare particulă. Astfel, fiecare particulă este un centru luminos, iar intensitatea luminii difuzate, este direct proporțională cu v^2 sau r^6 .

Dacă deasupra conului luminos al lui Tyndall s'ar plasa un microscop, cu ajutorul căruia să se poată distinge particulele separate, care se găsesc la o oarecare distanță una de alta, atunci, în câmpul de vedere al microscopului, vom vedea puncte luminoase.

Microscopul construit în acest fel poartă denumirea de **ultramicroscop**.

Ultramicroscopul se deosebește de cel obișnuit prin aceea că la microscopul obișnuit obiectul se luminează fie de jos (observație în lumina incidentă), fie de sus (observație în lumina reflectată).

La observația cu ultramicroscopul, luminarea obiectului se face **lateral**, iar pe fondul negru, neluminat, se văd particulele care sunt luminoase datorită luminii difuzate.

În fig. 24 este arătată direcția fascicolului de iluminare S, emis de lam-pa cu arc, poziția microscopului 1, a căruia axă optică este dispusă perpendicular pe direcția razei S și poziția cuvei 2, cu pereți paraleli, umplută cu sol.

Ultramicroscopul a fost construit în anul 1903 de Siedentopf

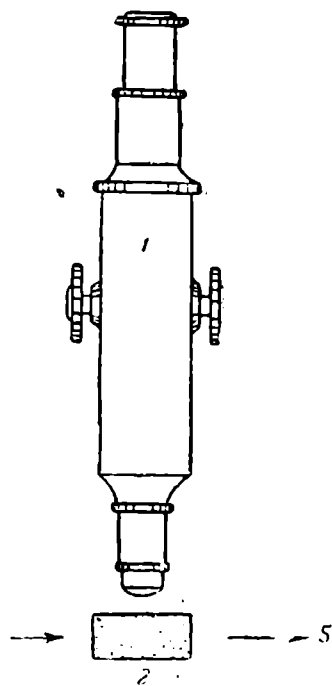


Fig. 24. — Observarea obiectului la microscop, la o iluminare laterală.

1. microscop; 2. cuva.

și Zsigmondy ¹⁾. El poartă denumirea de **ultramicroscop cu fantă** și are următoarea construcție (fig. 25). O lampă puternică cu arc 3, care se găsește într'o cutie metalică, trimite prin fanta 4, un fascicol de lumină pe lentila 5. Aceasta din urmă dă imaginea craterului cărbunelui în fanta 6, de secțiune dreptunghiulară. Secțiunea dreptunghiulară a fantei 6, puternic luminată, este proiec-

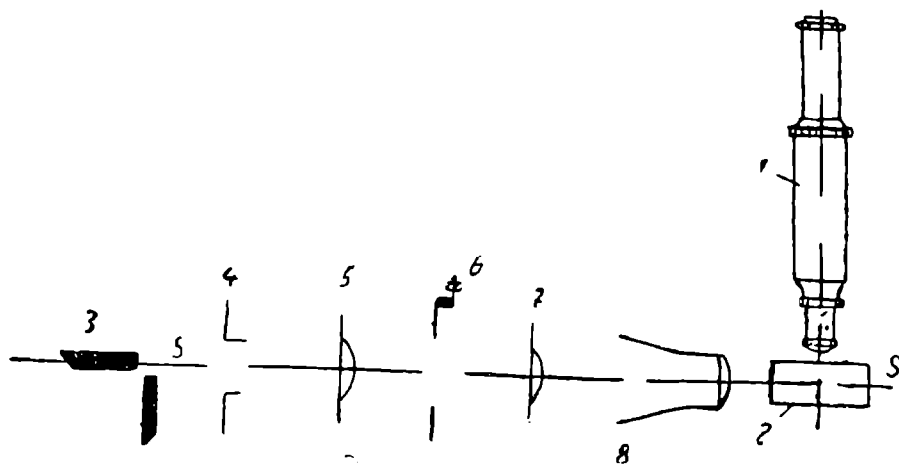


Fig. 25. Schema ultramicroscopului cu fantă,
1. Microscopul; 2. cuva; 3. lampa cu arc; 4. fanta; 5, 7 și 8 lentile; 6. fanta

tată cu ajutorul lentilelor 7 și 8 sub forma unei raze fine a secțiunii dreptunghiulare în cuva 2, în care se introduce solul de cercetat. (La ultramicroscopul de construcție recentă, lentila 7 lipsește). Particulele solului, luminate de o rază puternică de lumină, dau fenomenul Tyndall și fiecare particulă devine centru luminos. De cuva 2 este legat microscopul 1, cu ajutorul căruia se observă particulele luminoase.

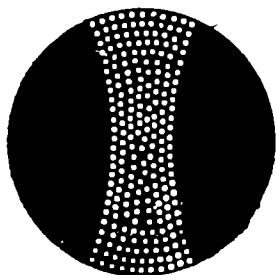


Fig. 26. — Imaginea unui sol, observat cu ultramicroscopul cu fantă.

. În fig 26 se arată imaginea unui sol observat cu ultramicroscopul cu fantă; ea reprezintă un con, în care se văd particule luminoase.

Particulele mici dau foarte puțină lumină dispersă; ele nu sunt vizibile separat și numai în număr mare dau un câmp luminos comun. Asemenea particule se numesc **amicroni**; de obicei ele sunt mai mici de 2 μ . Particulele mai mari

1) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy. Ann. Phys. (4), 10, 1 (1903).

de $2 \text{ m}\mu$ și care se văd bine la ultramicroscop, se numesc **sub-microni**.

În soluri, particulele nu se găsesc în repaus, ci se mișcă energetic; această mișcare poartă denumirea de mișcare **browniană**.

Particulele care se observă la ultramicroscop, sunt de obicei colorate. De multe ori unul și același sol are particule de diferite culori. Colorația diferită a particulelor e în legătură în primul rând, cu dispersiunea lor.

Cu ajutorul ultramicroscopului cu fantă se poate determina mărimea particulelor. Pentru aceasta, se delimitează în lichidul din cuva 2 (vezi fig. 25) luminat cu lumină laterală, un volum determinat w , în care se numără cantitatea de particule v . Atunci volumul unei particule va fi:

$$v = \frac{w c}{v \delta_K} \quad (37)$$

unde c = concentrația, δ_K = densitatea substanței. Cunoscându-se forma geometrică a particulelor, se pot determina dimensiunile lor. Pentru o particulă sferică, vom determina raza în felul următor:

$$v = \frac{w c}{v \delta_K} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \pi} \frac{w c}{v \delta_K}} \quad (38)$$

Vom presupune că particulele sunt sferice, ceea ce e aproape de realitate; totuși se cunosc cazuri de existență a particulelor care au și alte forme, de ex.: forma de elipsă, forma unui elipsoid de rotație, de bastonașe, de plăci.

În tehnica numărării particulelor este foarte importantă măsurarea volumului delimitat pentru număratul particulelor (volumul de calcul).

Pentru aceasta servește construcția specială a fantei optice. Pe discul 1 (fig. 27), prevăzut la mijloc cu o deschidere, e fixată imobil o placă 2, iar deasupra ei, o placă mobilă 3, legată prin șurubul micrometric 4. Rotind șurubul micrometric, se poate deplasa placa 3 în sus și în jos, lărgind sau îngustând distanța h între plăcile 2 și 3. Lateral, este fixată placa 6 și placa mobilă 7, legată prin șurubul micrometric 5, care permite apropierea și depăr-

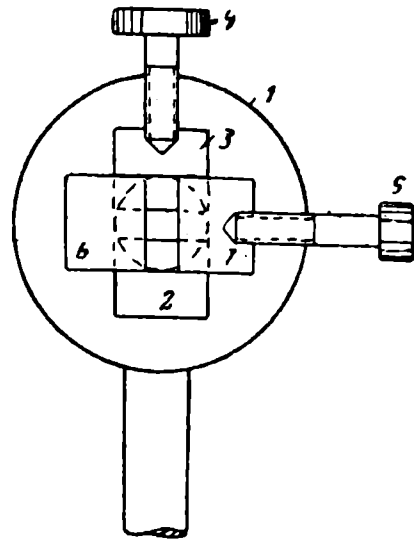


Fig. 27. — Schema construcției fantei optice.
1. disc; 2 și 6. plăci fixe; 3 și 7. plăci mobile; 4, 5. șuruburi micrometrice.

tarea plăcii 7 de placa 6, variind astfel lățimea deschiderii. Cu ajutorul sistemului optic, în câmpul de vedere al microscopului se obține un fascicol de lumină dreptunghiulară (fig. 28). Lățimea fascicolului de lumină l_1 și adâncimea, h_1 se găsesc în următoarea relație :

$$\frac{h_1}{l_1} = \frac{h}{l}$$

Lățimea l_1 se vede la microscop sub forma unei benzi luminoase și poate fi măsurată în centimetri cu ajutorul micrometrului ocular (o riglă

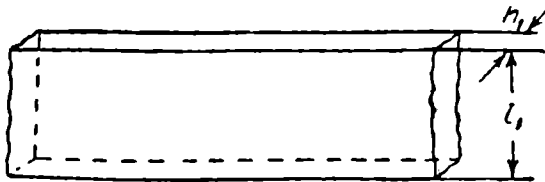
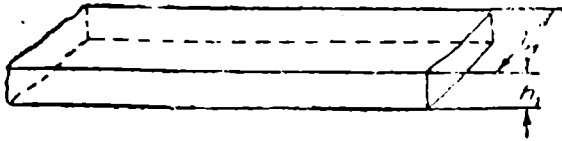


Fig. 28. — Secțiunea fascicolului de lumină în câmpul ultramicroscopului.

pătrată, care, proiectându-se în câmpul de vedere al microscopului, delimitează o anumită suprafață $q \text{ cm}^2$. Atunci volumul observat la microscop, va fi egal cu $h_1 = wcm^3$. Adâncimea h_1 trebuie să fie mai mică decât adâncimea câmpului de vedere al microscopului, pentru ca toate particulele care se găsesc în volumul de calcul să fie văzute la fel de clar.

După ce s'au numărat particulele cuprinse în volumul de calcul, se fac calculele ulterioare după formula (38).

O numărătoare mai mult sau mai puțin precisă a particulelor, este posibilă la solurile monodisperse sau la cele polidisperse, la care nu există diferențe prea mari între dimensiunile particulelor. În toate celelalte cazuri nu se va obține o dimensiune reală a particulelor, ci una medie. Când însă diferența între dispersiunea particulelor separate este considerabilă, atunci ochiul nostru observă, de obicei, numai particulele mai mari, foarte luminoase și omite particulele mici, puțin luminoase, ceea ce duce la erori mari. În acest caz, noi nu suntem în stare de a determina nici măcar mărimea medie a particulelor. Metoda numărătorii nu este aplicabilă, când în sol există simultan submicroni și amicroni,

situată în ocular). Adâncimea se măsoară rotind discul fantei optice în jurul axei (care este și axă optică) cu 90° . La o astfel de rotație cu 90° , adâncimea h_1 devine lățime pentru fascicolul de lumină de secțiune dreptunghiulară (fig. 28) și se poate măsura ușor cu ajutorul aceluiaș micrometru ocular. Măsurând în acest fel adâncimea, fanta se rotește înapoi cu 90° în jurul axei și lățimea măsurată a razei devine adâncime. Acum, în ocularul microscopului se introduce o diafragmă, care are o deschidere circulară

căci aceștia din urmă nu pot fi numărați din cauza slabei lor luminozități.

Pentru o determinare precisă a numărului de particule (la un sol aproximativ monodispers) este necesar de a se face numărători în diferite porțiuni ale solului, pentru care scop cuva se construiește în așa fel, încât să fie comod de a deplasa lichidul. O astfel de cuvă a fost propusă de Biltz. (fig. 29).

Un tub pătrat de sticlă, șlefuit — 1, înnegrit în partea centrală, are două ferestreuici de cuarț: una la partea superioară, deasupra căreia se află obiectivul microscopului 2, și cealaltă lateral, prin care pătrunde raza de lumină. La una din părțile tubului este sudată o pâlnie 3, în care se toarnă solul, iar de partea cealaltă — un tub îndoit 4, cu o clemă. Cuvă se fixează cu un dispozitiv special de obiectivul microscopului; între obiectiv și ferestruică se introduce o picătură de imersiune apoasă. Apoi se toarnă solul în pâlnia 3, se desface cleva, și solul umple tot tubul. Acum putem face observații ultramicroscopice asupra lichidului, care se găsește la microscop. Deschizând cleva, se pot introduce la microscop noi porțiuni de sol pentru cercetare.

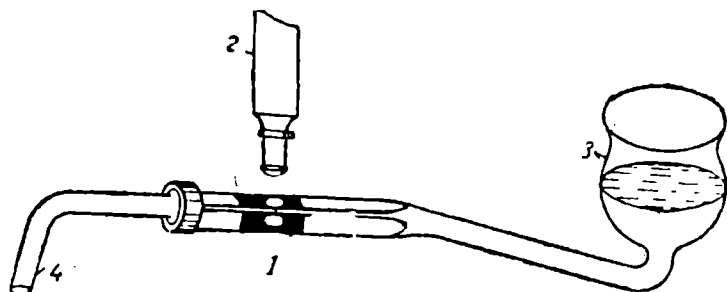


Fig. 29. — Cuvă lui Biltz.
1. Tub șlefuit; 2. Microscop; 3. Cuvă; 4. Tub îndoit.

Perrin a arătat că la numărătoare se poate diminua eroarea la mai puțin de 1%, făcând mii de numărători și luând media lor. La o sută de numărători, eroarea atinge 5%.

În afară de numărătoria directă a particulelor, cu ochiul, se poate măsura cu ajutorul micrometrului ocular distanța medie între două particule vecine și de aici se poate determina numărul mediu de particule într'un cm^3 . Fie distanța medie (obținută din mai multe determinări) egală cu l , atunci o particulă se va găsi într'un volum l^3 . De unde, într'un cm^3 se vor găsi $n = \frac{1}{l^3}$ particule.

Lucrări ultramicroscopice mari au fost efectuate de Zsigmondy, Perrin și Svëdberg, iar mai târziu de Wiegner ¹⁾.

Cu ajutorul ultramicroscopului se pot observa nu numai particulele dintr'un mediu lichid sau gazos, ci și dintr'unul solid. Pentru aceasta, în locul cuvei se pun bucățele șlefuite de corp solid. În acest fel au fost cercetate sticlele colorate a căror colorație depindea de substanțe puternic dispersate. De ex. colorația roșie depinde de prezența particulelor coloidale de aur sau cupru.

În afară de ultramicroscopul clasic cu fantă, există și așa numitul **ultramicroscop cu imersiune** al lui Zsigmondy ²⁾. Acest sistem dă o iluminare foarte puternică, ceea ce permite vederea particulelor separate de 2 $m\mu$, în timp ce ultramicroscopul obișnuit face vizibile numai particulele de 5 $m\mu$.

În afară de tipurile de microscop expuse mai sus, au mai fost construite și **condensoare**. Construcția lor constă în aceea că lumina este reflectată de oglinda de iluminare a microscopului și pătrunde într'un sistem optic special, deasupra căruia se află lichidul de cercetat. Sistemul optic al condensorului este astfel construit încât raza de lumină, trecând prin el, traversează sistemul în direcție laterală, dă efectul Tyndall, fără să pătrundă el însuși în obiectivul microscopului.

Primul ultramicroscop — condensor a fost construit de savanții francezi Cotton și Mouton ³⁾ în acelaș an (1903) în care a fost inventat și ultramicroscopul cu fantă.

Condensorul lui Cotton și Mouton reprezintă o bucată de sticlă, șlefuită în formă de paralelipiped (2, fig. 30). Un fascicol puternic de lumină cade pe muchia oblică CD a paralelipipedului, situat pe măsura microscopului și suferă o reflecție totală pe muchia inferioară BD a paralelipipedului. Raza reflectată intră în picătura de lichid acoperită cu sticlă și, fiind supusă pe sticlă unei reflexii totale, la granița cu aerul trece din nou în lichid. Se produce o iluminare laterală a lichidului și a particulelor coloidale care se găsesc în el. Deasupra se plasează microscopul 1, prin care se și observă particulele luminoase. Aparatul e foarte simplu și ne poate lămuri asupra principiului de construcție al condensorului.

Ca exemplu de condensor perfecționat, vom descrie **condensorul cardioid**, al lui Siedentopf. Acest condensor (fig. 31) se com-

1) G. Wiegner u. W. Russel, K. Z. 52, 1, 189 (1930).

2) R. Zsigmondy u. W. Bachmann, K. Z. 14, 281 (1914).

3) A. Cotton et H. Mouton, C. r. 136, 1657 (1903); A. Cotton et H. Mouton, Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques, Paris 1906.

pune din două sticle optice 1 și 2. Suprafața sticlelor este o **cardioidă**, adică o suprafață de rotație, a cărei secțiune meridiană este o curbă **cardioidă**.

Raza, trecând prin deschiderea inelară a diafragmei 3, situată

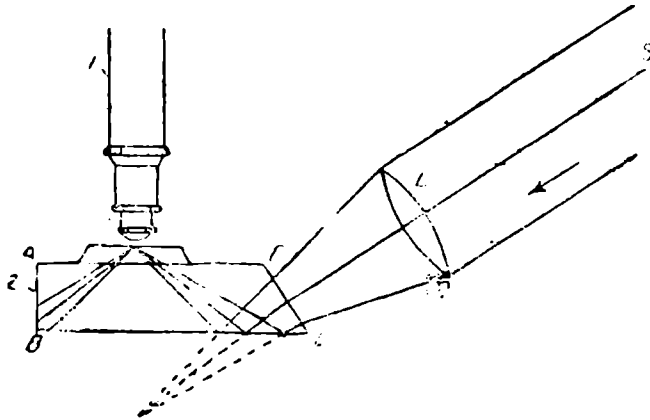


Fig. 30. — Paralelipipedul lui Cotton și Mouton.
1. microscopul; 2. paralelipipedul.

la partea inferioară, pătrunde în sticla optică 1, unde suferă o reflecție totală și intră în sticla optică 2. Aici, raza suferă o reflecție totală, trece prin lichidul 4, pe care-l luminează lateral. Trecând mai departe, raza ajunge la suprafața sticlei acoperitoare unde suferă din nou o reflecție totală și se întoarce în sticla optică 2, apoi în sticla 1 și iese din condensor. S'au ales sticle cu suprafața cardioidă pentru ca la reflecțiile repetate ale razei pe această suprafață să nu se producă pierderi de lumină — prin ieșirea razelor prin părțile laterale — și astfel, pentru luminarea obiectului se folosește toată lumina care a intrat în cardioidă.

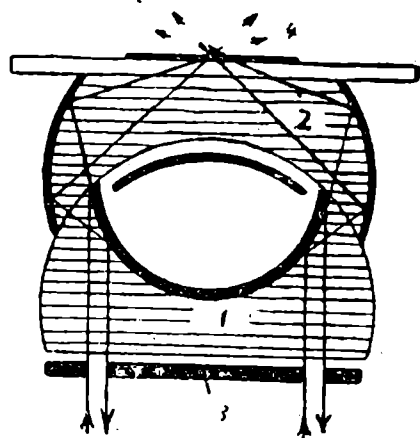


Fig. 31. — Condensorul cardioid al lui Siedentopf.
1, 2 sticle optice; 3 diafragma;
4 stratul de lichid.

Pentru a înțelege ce este cardioida, să cercetăm următoarea construcție geometrică (fig. 32). Pe cercul închis A, lăsam să se rostogolească cercul B, de aceeași rază ca și primul și notăm drumul pe care-l parcurge punctul C de pe cercul în rostogolire.

Se obține o curbă în formă de inimă C D E F C, care se numește **cardioidă**. Dacă vom roti cardioida în jurul axei C A E, vom obține o suprafață, identică cu forma ce se dă sticlelor condensorului cardioid.

La partea superioară a condensorului cardioid se plasează o cameră de cuarț specială, în care se introduce o picătură de lichid de cercetat, care se acoperă cu o placă, deasemenea de cuarț.

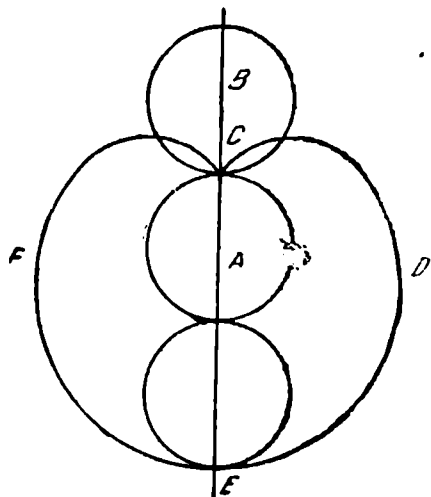


Fig. 32. — Cardioida.

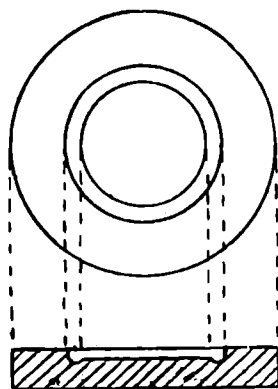


Fig. 33. — Camera de cuarț pentru condensorul cardioid.

Între condensor și camera de cuarț se introduce o picătură de apă. Camera de cuarț reprezintă o placă rotundă de cuarț (fig. 33) cu un jghiab circular. Planul plăcii, limitat de jghiab, are o suprafață perfect șlefuită, care se găsește cu 1μ mai jos decât marginea plăcii și astfel, la închiderea cu placa de acoperire, grosimea stratului de lichid este de 1μ .

Pentru ușurință, placa se înșurubează într'o armătură specială și se plasează pe masa microscopului, care are în loc de luminător, un condensor cardioid. Iluminarea se face cu o mică lampă cu arc cu condensor, a cărei lumină se îndreaptă pe oglinda microscopului, de unde, reflectându-se, ea pătrunde în condensorul cardioid.

Există multe sisteme de condensori, propuse de diferiți autori. Ușurința utilizării lor constă în aceea că acești condensori nu necesită un sistem optic complicat de iluminare, așa cum este nevoie la ultramicroscopul cu fantă, și nu necesită o mare putere a luminii. Numărătoarea particulelor se face prin diafragmele oculare, după cum a fost indicat mai sus. În condensorul cardioid, adâncimea se determină prin șliful camerei de cuarț. La

alte condensoare, la care adâncimea e necunoscută, numărătoarea particulelor se efectuează, determinând distanța l între particulele învecinate, iar apoi se determină numărul particulelor dintr'un centimetru cub după formula :

$$n = \frac{1}{l^3}$$

Vizibilitatea la microscop depinde de puterea sursei de iluminare. Din acest motiv au fost construite aparate pentru folosirea luminii solare. Complexitatea și utilizarea limitată a acestei surse de lumină, n'au permis unor asemenea ultramicroscope de a intra în uzul laboratoarelor.

În anul 1938 a fost propusă pentru iluminare lampa cu mercur la presiune înaltă, care dă o intensitate de lumină egală cu cea solară. La folosirea unei asemenea lămpi, intensitatea luminii particulelor se mărește într'atât de mult, încât se pot efectua fotografiile instantanee cu o expunere de $1/5$ până la $1/20$ secundă ¹⁾.

O altă încercare de a mări intensitatea luminii difuze, constă în utilizarea surselor de iluminare cu mică lungime de undă (vezi formula 34). Pentru aceasta se folosea lumina ultravioletă ²⁾.

Este interesant de menționat că principiul observării la microscop prin iluminarea laterală pe fond închis, a fost cunoscut ³⁾ cu 50 de ani înainte de descoperirea lui Zsigmondy — Siedentopf. Tot atunci se știa că la iluminare laterală se pot vedea obiecte care nu pot fi observate la microscopul obișnuit.

2. SUPERMICROSCOPUL ELECTRONIC

Spre deosebire de ultramicroscop, supermicroscopul electronic este bazat pe principiul microscopului obișnuit. În el se obține o imagine reală și mărită a obiectului, ca rezultat al luminării obiectului cu un fascicol de electroni mobili.

Pe baza teoriei microscopului, dată de Abbe și Helmholtz, capacitatea de mărire a microscopului crește cu scăderea lungimii de undă. Astfel, lungimea limită vizibilă la iluminarea cu cele mai scurte raze vizibile (violet) este egală cu cca. $4 \cdot 10^{-5}$ cm. și nu e mai mică de $1,5 \cdot 10^{-5}$ cm.

1) K. Hoffmann, K. Z. 83, 9 (1938).

2) P. P. Weimarn, K. Z. 2, 175 (1907).

3) H. Siedentopf, Z. wiss. Mikroskopie, 24, 382 (1908).

Lungimea undelor electronice este determinată de viteza electronilor, care depinde de tensiunea V în tubul catodic :

$$\lambda = \frac{h}{mu} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

unde $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$, $m = 9,04 \cdot 10^{-28}$, g și $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ unități electro-stactice.

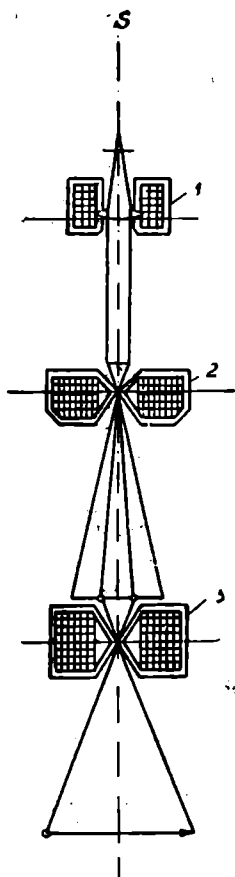


Fig. 34. — Schema supermicroscopului electronic.

1, 2, 3; bobine electromagnetice.



Fig. 35. — Fotografia preparatului de sol de argint.

Mărind tensiunea V (până la 10^4 v) obținem o undă fază de $5 \cdot 10^{-8}$ cm. prin a cărei iluminare vor fi vizibile conturile particulelor de aproximativ aceeași dimensiune de $5 \cdot 10^{-8}$ cm., adică de dimensiunea moleculelor mari.

Un asemenea microscop (fig. 34) a fost construit în anul 1934 de Ruska, Borries și Ardenne ¹⁾.

Drept lentile servesc puternice bobine electro-magnetice 1-3. Prima bobină condensează fascicolul de electroni și îl trimite pe obiectiv. Aici fluxul suferă o difracție și ajunge la a doua bobină cu curent — **obiectivul magnetic**. Trecând prin al doilea câmp de forțe, razele electronice converg, dând prima imagine reală a obiectivului. Mergând mai departe, fluxul ajunge în câmpul de forțe al celei de-a treia lentile magnetice și dă o imagine mărită și reală pe placa fotografică. Ceva mai târziu s'a dat construcția unui microscop cu lentile electrostatice ²⁾.

Vom menționa că la aceste microscopae se obțin mărimi foarte mari, de 15.000, 75.000 și chiar 500.000 ori. În fig. 35 este reprezentată fotografia unui preparat de sol de argint (dimensiunea particulelor este de 15-30 $m\mu$), obținut la o mărire de 95.000 ori. Pe fotografie se vede bine forma particulelor coloidale.

La studiul compușilor macromoleculari se pot observa și moleculele separate. De ex. la cercetarea cauciucului ³⁾, s'au observat fire lungi cu noduri dispuse pe ele. S'a mai observat și o altă imagine și anume că moleculele lungi formează rețele foarte ramificate cu ochiuri încâlcite. Aceasta confirmă presupunerea relativă la structura filiformă a moleculelor multor compuși înalt polimeri. Există cercetări și asupra altor substanțe, de ex. albuminele.

1) E. Ruska, Z. Phys. 87, 580 (1934); B. v. Borries u. E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens Werken, 17, 91 (1938); M. Ardenne, Z. Phys. 115, 339 (1940); B. V. Ilin, Succesele chimiei, 9, 522 (1940); H. O. Müller u. E. Ruska, K. Z. 95, 21 (1941).

2) H. Mahl, Naturwiss, 27, 417 (1939); Z. Techn. Phys. 20, 316 (1939); K. Z. 91, 105 (1940).

3) India Rubber J. 9/IX (1944).

VII. VIZCOZITATEA

1. NOȚIUNI DESPRE VIZCOZITATE

Viscozitatea solurilor are o mare importanță în chimia coloidelor, în special la studiul sistemelor coloidale ale compușilor macromoleculari.

Graham a întrebuințat metoda viscozimetrie de cercetare a sistemelor coloidale încă în anul 1864. Rezolvarea teoretică a dependenței viscozității de concentrația solurilor, a fost dată de Einstein ¹⁾ abia în anii 1906-1911.

Studiul viscozității a jucat un mare rol la stabilirea naturii sistemelor coloidale și anume la determinarea volumului ocupat de particulele disperse, la stabilirea relației lor cu mediul de dispersiune, a caracterului formei lor geometrice și a procesului de învechire a solurilor.

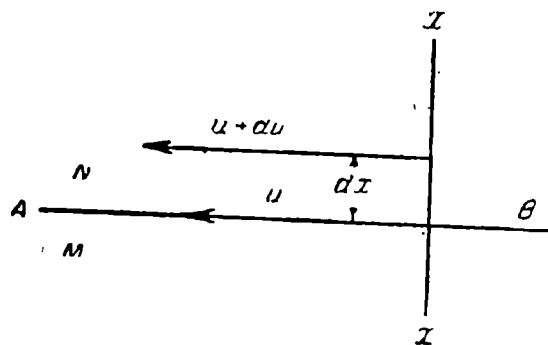


Fig. 36. — Schema procesului de frecare interioară a lichidului.

În fig. 36 este indicată schema procesului de frecare interioară a lichidului. Când straturile de lichid M și N, care sunt în atingere, se mișcă paralel cu planul AB (planul delimitării lor geometrice) cu viteze diferite, între ele se naște o forță de acțiune reciprocă. Aceasta încetinește mersul stratului ce se deplasează repede și accelerează mersul celui ce se deplasează încet. Această forță de frecare f este direct proporțională cu mărimea suprafeței de contact S și cu variația du a vitezei de deplasare a straturilor în funcție de distanța dx de planul de deli-

1) A. Einstein, Ann. Phys. (4) 19, (1906); 34, 591 (1911).

mitare AB, deci este proporțională cu derivată $\frac{du}{dx}$. In consecință

$$f = \eta S \frac{du}{dx}, \quad (39)$$

unde η este **coeficientul de viscozitate** sau **coeficientul de frecare inferioară**. Forța f se exprimă în ~~dyne pe~~ cm^2 de suprafață de frecare. Pe baza ecuației (39) nu este greu de formulat semnificația coeficientului η ; el este egal cu forța (în dyne) la o mărime a suprafeței de frecare $S = 1 \text{ cm}^2$, atunci când pe distanța de 1 cm viteza variază cu un centimetru pe secundă ($\frac{du}{dx} = 1$).

Binham a propus ca unitatea de viscozitate să fie denumită în cinstea lui Poiseuille — poise.

Ne putem închipui lichidul în mișcare ca fiind format dintr'un șir de straturi de grosime dx , care se deplasează cu viteze diferite. Dacă lichidul se mișcă pe un corp solid atunci după cum arată experiența, frecarea exterioară între lichid și suprafața corpului solid, este foarte mare. Aceasta înseamnă că stratul superficial al lichidului parcă s'ar fi lipit de suprafața solidului și că nu există **alunecare** între două faze. Stratul următor, care se găsește la o distanță dx de stratul lipit, imobil, se deplasează cu viteza du ; următorul după el — cu viteza $2 du$ ș. a. m. d. Astfel s'ar părea că lichidul în mișcare se descompune într'un șir de straturi de grosime dx , care se freacă unul de altul și determină valoarea frecării interioare. Deaceea, o asemenea frecare interioară se numește **laminară** (stratificată).

Pentru cazul fricțiunii laminare interne, Poiseuille a dat în anul 1842 o formulă care dă relația între mărimea volumului Q al lichidului, care **curge** printr'un tub cu lungimea de 1 cm și cu raza r cm și timpul de scurgere τ sub presiunea P :

$$Q = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l} \cdot \tau \quad (40)$$

Cu ajutorul formulei (40) și cunoscând Q , P , r și τ , se poate determina **frecarea internă a lichidului**:

$$\eta = \frac{\pi P r^4}{8 Q l} \cdot \tau$$

Multe sisteme lichide se supun ecuației lui Poiseuille la orice presiuni P , oricât de mic; pentru aceste sisteme există, în

acest fel, o relație direct proporțională între viteza de scurgere $\frac{Q}{\tau}$ și P .

Curgerea unor soluții nu începe însă decât după atingerea valorii limită a presiunii (punctul A pe fig. 37). În realitate nu există o trecere atât de bruscă în punctul A, ci se produce o variație treptată a vitezei în funcție de presiune, așa cum este reprezentat prin linia punctată pe fig. 37. În acest caz, mărimea η variază în funcție de P .

Binham (1922) denumește curgerea, care ascultă de legea lui Poiseuille — curgere viscoasă, iar curgerea care se face cu variația valorii η — curgere plastică, indicând că sistemele de tipul II posedă însușirile corpurilor solide.

Plasticitatea solurilor se explică prin faptul că particulele coloidului disolvat, împrăștiindu-se în lichid și atingându-se una de alta, dau o structură mecanică mai mult sau mai puțin aspră; de aceea o asemenea vâzozitate se numește structurală.

Determinarea coeficientului de vâzozitate η (coeficient absolut) este legată de multe dificultăți. De obicei se determină vâzozitatea relativă egală cu raportul între coeficientul de vâzozitate η al lichidului de cercetat și coeficientul de vâzozitate al unui lichid bine studiat — de ex. al apei; η_0 pentru apă este egal cu 1.009 centipoise.

Aparatul cel mai răspândit pentru determinarea vâzozității este vâzozimetrul lui Ostwald, care este un tub în formă de U (fig. 38). Brațul I este un tub capilar; el are o umflătură sferică 2, delimitată prin două semne ab și cd și care trece în capilarul 3, sudat de tubul gros, îndoit 4, care are o umflătură sferică 5. În tubul 4, se introduce un volum determinat de lichid de cercetat, după care lichidul se aspiră în tubul 1, deasupra semnului ab . Lăsând lichidul să curgă liber sub acțiunea forței gravitației, se notează cu un cronometru timpul de scurgere τ_s al volumului de lichid, cuprins în umflătura sferică 2 între semnele ab și cd . Apoi aparatul se umple prin tubul 4 cu acelaș volum de apă și se determină timpul de scurgere τ . Densitatea lichidului se determină cu picnometrul.

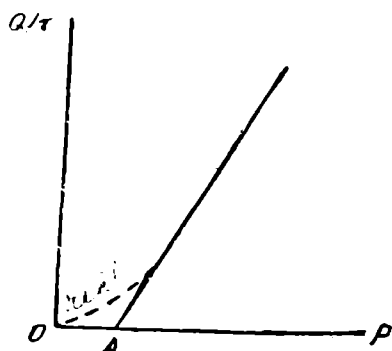


Fig. 37. — Relația între viteza de curgere Q/τ și presiune, la curgerea plastică a lichidului.

Determinarea viscozității relative se face după următoarea ecuație :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\delta_s \tau_s}{\delta \tau} \quad (41)$$

unde δ_s — densitatea solului, τ_s — timpul de scurgere a solului, δ — densitatea apei, τ — timp de scurgere a apei.

Această ecuație se deduce ușor din formula lui Poiseuille. Volumele identice Q a două lichide se scurg din capilare de aceeași lungime și de aceeași rază r sub presiunile P_0 și P_2 . Pe această bază se poate scrie :

$$Q = \frac{\pi P_0 r^4}{8 \eta_0 l} \cdot \tau = \frac{\pi P_s r^4}{8 \eta l} \cdot \tau_s$$

Simplificând, vom avea :

$$\frac{P_0 \tau}{\eta_0} = \frac{P_s \tau_s}{\eta}$$

sau

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{P_s \tau_s}{P_0 \tau} \quad (42)$$

Expresia (42) reprezintă o ecuație pentru viscosimetrul Ubbelode. Deoarece în viscosimetrul Ostwald presiunea sub care se face scurgerea se determină prin greutatea lichidului, atunci :

$$P_0 = v \delta \quad \text{și} \quad P_s = v \delta_s$$

Inlocuind valorile P_0 și P_s în ecuația (42), obținem ecuația (41).

În timpul din urmă a căpătat o mare răspândire viscosimetrul lui Ubbelode, construit în mod analog, care diferă însă de cel precedent prin faptul că curgerea lichidului nu este condiționată de greutatea lui ci de depresiunea atmosferică P_s și P_0 [ecuația (42)].

Deoarece viscozitatea depinde de temperatură, determinările se fac în termostat.

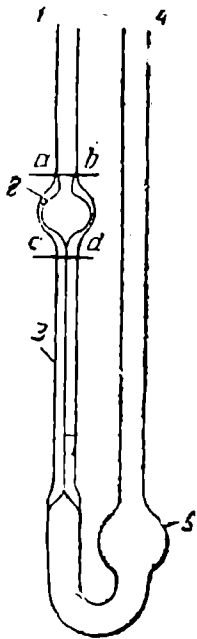


Fig. 38. — Schema viscosimetrului Ostwald. 1. braț îngust; 2, 5. umflături sferice; 3. capilar; 4. braț larg.

În tab. 9 sunt date viscozitățile câtorva lichide, iar în tab. 10 variația viscozității apei și a alcoolului etilic în funcție de temperatură.

Tabela 9

Viscozitatea unor substanțe

Substanța	Viscozitatea în centipoise	Temperatura în grade C
acetona	0,326	19,02
sulfură de carbon . . .	0,367	19,94
cloroform	0,563	20
alcool metilic	0,593	20
benzen	0,647	20
apă	1,009	20
alcool etilic	1,716	20

Tabela 10

Viscozitatea apei și a alcoolului etilic, în funcție de temperatură

Temperatura în grade C	Viscozitatea în centipoise	
	apă	alcool etilic
0	1,7938	1,790
10	1,3097	1,752
20	1,0087	1,716
30	0,8004	1,681
40	0,6536	1,647

Din datele indicate în tab. 10, se vede că, în general, viscozitatea lichidelor scade cu creșterea temperaturii.

În afară de viscozimetrul Ostwald, pe care l-am descris, există un mare număr de alte tipuri de viscozimeetre ¹⁾, a căror construcție e bazată nu numai pe principiul curgerii lichidelor prin capilare, ci și pe alte principii.

Una din metodele cele mai răspândite de determinare a viscozității a fost introdusă de Couette în anul 1890. Schema viscozimetrului lui Couette este dată în fig. 39.

În spațiul inelar dintre doi cilindri verticali, coaxiali 1 și 2, se introduce lichidul de cercetat până la nivelul *l*. Cilindrul exte-

1) E. Hatschek, Viscozitatea lichidelor (trad.) M. 1935.

rior, de rază R_2 se pune în mișcare cu o viteză unghiulară constantă ω . Din cauza viscozității, lichidul se pune în mișcare și antrenează după sine cilindrul interior R_1 , suspendat de firul 3.

El se rotește și răsucește firul, până când se va opri, după ce s'a rotit cu un oarecare unghi θ .

Atunci, după Poynting și Thomson ¹⁾, se poate scrie :

$$\eta = \frac{N\theta}{K\omega}$$

unde N este o constantă pentru firul dat, care se determină din experiență, iar K — constanta aparatului, egală cu :

$$K = 4Nl \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

Fig. 39.— Schema viscozimetruului lui Couette, 1, 2, cilindri; 3, fir.

Cunoscând viteza unghiulară de rotație ω a cilindrului exterior și unghiul θ de răsucire a firului, putem determina mărirea η .

Se poate determina viscozitatea relativă într'un mod analog cu cel descris pentru viscozimetruul Ostwald :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\theta \cdot \omega}{\theta_0 \cdot \omega_1}$$

sau atunci când $\omega = \omega_1$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\theta}{\theta_0}$$

Metoda cilindrilor coaxiali este importantă prin aceea că se pot cerceta cu ajutorul ei sisteme cu o gamă mare de viscozități, ceea ce nu este posibil la viscozimetrele capilare.

La viteze mari, curgerea laminară se distruge în lichid, se formează vârtējuri și formula lui Poiseuille devine inaplicabilă. În acest caz avem o mișcare turbulentă a lichidului.

1) E. Hatschek, Viscozitatea lichidelor, 41 (1935); Poynting a. Thomson, Properties of Matter, 1902.

2. VISCOZITATEA SOLURILOR

Viscozitatea soluțiilor de neelectroliți este de obicei mai mare decât viscozitatea solventului: la soluții se poate întâlni nu numai o mărire a viscozității, dar și o micșorare a ei (sărurile de amoniu, de potasiu). La soluri se cunoaște numai o mărire a viscozității odată cu mărirea concentrației fazei disperse.

Einstein, bazându-se pe legile hidrodinamice, a dat pentru solurile formate din particule sferice, nedeformabile, formula relației între coeficientul de viscozitate η al solului și mărimea părții de volum φ al sistemului, ocupat de faza dispersă; mărimea aceasta este independentă, dar numeric ea este egală cu volumul total de particule dintr'un cm^3 de sol. Formula lui Einstein este :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi) \quad (44)$$

unde η_0 = viscozitatea mediului.

Însemnând cu φ_0 volumul specific al substanței disperse, iar cu c concentrația, vom avea :

$$\varphi = c \varphi_0 = \frac{c}{\delta_K}$$

de unde

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi_0 c) = \eta_0 (1 + 2,5 \frac{c}{\delta_K})$$

sau

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 c \varphi_0 = 1 + 2,5 \frac{c}{\delta_K} \quad (45)$$

Formula lui Einstein se poate aplica numai la concentrații mici, când particulele nu se influențează una pe cealaltă și în cazul unei curgeri laminare.

Conform acestei formule, valoarea frecării interioare nu depinde de dimensiunea particulelor. Aceasta a fost confirmat prin experiențele făcute asupra suspensiilor de cauciuc¹⁾, care se compun din particule sferice cu diametrul de 0,3—0,4 μ și asupra suspensiilor de sticlă cu particulele de sticlă²⁾ cu dimensiunea de 50 și 200 μ .

S'au făcut totuși o serie de cercetări, care arată o depen-

1) M. Bancelîn, C. r. 152, 1582 (1911).

2) G. Broughton a. C. Windenbank, Ind. Eng. Chem. 30, 407 (1928).

dență netă a raportului $\frac{\eta}{\eta_0}$ de gradul de dispersiune. Astfel, Oden ¹⁾ a arătat că solurile mai disperse de sulf ($r=10 \text{ m}\mu$) au o frecare interioară mai mare decât cele mai puțin dispersate ($r=100 \text{ m}\mu$). Cercetarea suspensiilor monodisperse de cuarț cu diferite grade de dispersiune (de la 0,8 până la 14,7 μ) a arătat o dependență analoagă ²⁾.

O asemenea abatere a fost explicată prin formarea pe suprafața particulelor a unui înveliș apos rezistent, care se mișcă solidar cu particulele. Dimensiunile acestui înveliș față de dimensiunea particulei, sunt mai mari pentru particulele mai mici, decât pentru cele mai mari. Oden a determinat grosimea sferei apoase ca fiind de 0,8 $\text{m}\mu$.

Pe baza cercetării frecării interne, A. V. Dumanschi (1911), E. Hatschek (1912), Kruyt (1922) și o serie de alți autori, au ajuns la concluzia existenței unei sfere de lichid — liosferă — alături de particula dispersă, și legată solidar cu ea. Astfel, particula coloidă nu este o simplă particulă dispersă, care există înafara mediului de dispersiune, ci un sistem complex, compus dintr'un nucleu — particula dispersă — înconjurat cu un înveliș format din mediul de dispersiune. După propunerea lui Duclaux, un asemenea sistem se numește micel. În funcție de materia particulei disperse și cea a mediului de dispersiune, liosfera are diferite dimensiuni și rezistențe. Când forțele de atracție (intermoleculare) sunt mari, se obține o liosferă stabilă, de dimensiuni considerabile. Astfel de sisteme se numesc liofile. De ex. particulele hidrosolului de hidroxid de fier sunt mai hidrofile decât cele de As_2S_3 . S'a stabilit că particulele formate din molecule polare sunt liofile față de lichide polare.

Pe baza celor expuse, ecuația (44) poate fi scrisă sub forma :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5(\varphi_0 + v) c$$

unde v = volumul liosferei.

O asemenea legare a lichidului de particulă, se numește solvatare. Solurile, compuse din particule complexe, cu structură poroasă și formate din mai multe particule primare, rețin lichidul nu numai prin forțele de atracție, dar și prin forma lor geometrică. Deaceea, folosind formula lui Einstein la determinarea solvătării unor asemenea soluri, se obțin valori mărite.

1) Sv. Oden, ova Act. Reg. Soc. Sci. Upsala (4), 3. Nr. 4 (1913).

2) A. Buzagh u. E. Erenji, K. Z. 91, 279 (1940).

Un exemplu foarte caracteristic despre influența hidrofiliiei, asupra viscozității, este hidrosolul de bioxid de ceriu, care are viscozitate mare și care se gelifică la adăugarea unei mici cantități de electrolit. La încălzirea până la 100° el pierde marea lui viscozitate, iar apoi, din cauza adăugării de electrolit, nu dă un gel bogat în apă, ci un precipitat fin, puțin voluminos. Aceasta este în legătură cu faptul că, la temperatură ridicată, solul devine hidrofob și pierde capacitatea de a lega prin solvatare o mare cantitate de apă.

La concentrații mari, ecuația (44) nu se mai poate aplica cu bune rezultate. Fikentscher și Mark¹⁾ au dat pentru acest caz formula

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \frac{\varphi}{1-\varphi} \quad (45a)$$

Frecarea internă a lichidelor pure scade cu creșterea temperaturii: η scade și la soluții.

Totuși, la soluțiile de electroliți, coeficientul de temperatură este mai mic decât la apă; deaceia viscozitatea relativă a soluțiilor apoase, scade cu urcarea temperaturii. Pentru soluțiile de neelectroliți (zahăr) se observă o relație inversă.

La soluri, coeficientul de temperatură al viscozității este — în limitele erorilor de măsurare — aproape același ca și al mediului, numai în unele cazuri — (la solul de sulf) se observă o mică diferență.

Deaceia la solul de sulf $\frac{\eta}{\eta_0}$ crește întrucâtva cu temperatura.

La solurile coloizilor, care reprezintă compuși macromoleculari există, atât pentru η cât și pentru $\frac{\eta}{\eta_0}$ un coeficient pozitiv de temperatură mare.

După cum s'a mai arătat, sistemele coloidale nu sunt stabile — ele îmbătrânesc. Prin aceasta, materia particulei poate să treacă din starea amorfă în starea cristalină ceea ce influențează solvatarea. Variația solvătării provoacă o coborîre a viscozității. Asupra variației viscozității mai influențează și agregarea particulelor primare în particule secundare și mai complexe, ceea ce duce la creșterea puternică a lui η și $\frac{\eta}{\eta_0}$. Acesta este un fenomen foarte caracteristic. Deaceia studiul viscozității are o mare importanță la cercetarea variațiilor care se petrec în soluri.

1) H. Fikentscher u. H. Mark, K. Z. 49, 135 (1929).

VIII. FORMA PARTICULELOR

Studiind dimensiunile particulelor coloidale, noi considerăm particula sferică, sau, dacă forma ei se deosebea de cea a unei sfere, o asimilăm, după acțiunea efectuată, cu o particulă sferică echivalentă. În afară de aceasta, în toate cazurile s'a presupus că particula se compune exclusiv din materie dispersată ¹⁾. În capitolul de față vom cerceta atât forma exterioară a particulei, cât și structura ei internă. La particulele coloidale se întâmplă ca, sau tot spațiul să fie umplut cu substanța, care le compune, în stare solidă sau lichidă, sau ele au interspații, umplute cu mediu de dispersiune.

Pentru ca să ne facem o imagine mai clară asupra diferenței între structura acestor două tipuri de particule, reprezentăm figura 40.

În primul caz avem particule construite mai simplu („particule primare”). Din ele se poate obține prin agregare o structură mai complexă („particule secundare”). Aceste particule complexe amintesc bucăți foarte dispersate de substanță gelatinoasă sau împreunări de cristale.

Particulele sferice se pot forma dintr'o materie solidă sau gazoasă. Din materia solidă ele se pot forma numai în cazul când în solid nu există o orientare anumită a moleculelor (stare amorfă).

Particule de formă sferică se găsesc la emulsii (de uleiuri, de hidrocarburi), la bășicile mici de gaze, în suspensii de rășini

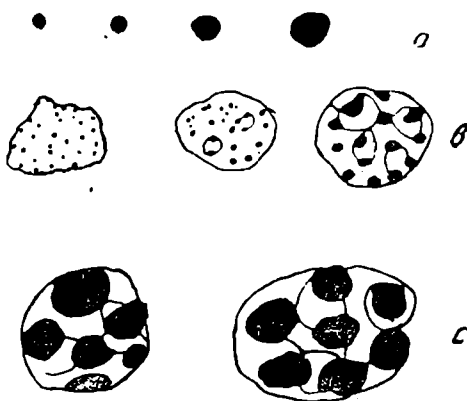


Fig. 40. — Tipuri de particule.
a—particule primare de dispersiune diferită. b și c—particule secundare.

1) H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie, 66 (1926); Usp. exp. biologie, 3, 29 (1929)

(cauciuc) câteodată la particule de metale, de oxizi sau hidrați. În celelalte cazuri particulele primare solide au o structură mai mult sau mai puțin cristalină, care face ca particula să nu fie sferică. Abaterea dela forma sferică poate fi considerabilă. Astfel, Zsigmondy ¹⁾ a observat particulele filiforme de săpun cu lungimi p. l. 100 μ . Hidrosolurile de antracen și fenantren, constau din amicroni în formă de foițe subțiri; hidrosolii antrachinonei au particule cristaline filiforme ²⁾.

Totuși, nu numai particulele cu structură cristalină pot avea forme neregulate, dar și particulele amorfe, construite din molecule foarte lungi, pot avea forme care se deosebesc foarte mult de cea a unei sfere ³⁾.

Particulele filiforme, în formă de pelicule și, în general, particulele cu formă neregulată, joacă un mare rol în construcția tesuturilor organismelor vii ⁴⁾.

Să cercetăm acum cum poate fi determinată forma particulei coloidale. Acestei chestiuni i-au fost dedicate multe lucrări, aparținând școlii lui H. Freundlich.

Observarea ultramicroscopică directă nu poate da o imagine despre forma reală a particulei coloidale, căci în ultramicroscop noi nu observăm decât locul unde se produce fenomenul de difracție. Indirect, totuși, cu ajutorul ultramicroscopului, putem să ne facem o imagine și despre formă. Intensitatea luminii difractate de o particulă în formă de bastonaș este mai mare, când ea este luminată de o rază de lumină care cade perpendicular pe lungimea ei. Observând la ultramicroscop o asemenea particulă, care se găsește în planul câmpului de vedere, vom obține dela ea o cantitate maximă de lumină, în cazul când ea se va plasa perpendicular pe raza incidentă și o cantitate minimă de lumină, când ea se va plasa de-a-lungul razei incidente. Cantitatea minimă de lumină difuzată se observă și în acel caz, când particula în formă de bastonaș se plasează perpendicular pe câmpul de vedere al microscopului.

Astfel, dacă solul este compus din particule în formă de bastonașe, dispuse în spațiu într'un mod neregulat, atunci aceste particule, cu toate că au dimensiuni identice, se vor vedea ca niște puncte cu luminozități diferite. Cum particulele se găsesc în sol în mișcare browniană, ele vor schimba încontinuu orientarea lor

1) R. Zsigmondy u. W. Bachmann, K. Z. 11, 150 (1912).

2) N. Weimarn, K. Z. 54, 296 (1931).

3) H. Staudinger, Usp. chim. (trad.) 3, 761 (1924).

4) F. Fischer, K. Z. 61, 265 (1932); R. O. Herzog K. Z. 61, 280 (1932).

față de raza de iluminare și față de planul câmpului de vedere și, uitându-ne în ultramicroscop, vom observa când stingerea, când aprinderea particulelor — **licărirea**.

O licărire analoagă vor da și particulele în formă de plăci. Astfel, particulele sferice emit lumină continuă, iar cele nesferice dau licărire. Fenomenul de licărire poate fi observat atât la microscopul cu fantă, cât și la condensor. În cazul din urmă, fenomenul poate fi observat mult mai bine, dacă lumina se îndreaptă pe particulele coloidale din partea dorită. Zsegvari ¹⁾ a construit pentru aceasta o diafragmă specială, care se fixează de jos la condensorul cardioid. Acest dispozitiv poartă denumirea de **diafragmă azimutală**.

Cercetând licărirea cu ajutorul diafragmei azimutale, a fost stabilită forma nesferică a hidrosolurilor de hidrat de aluminiu și de fier, de acid stanic, oxid de cupru, albastru de Berlin, ben-zopurpurină, chrisofenină, săpun.

Particulele în formă de bastonașe dau o cantitate maximă de lumină (licăririi), atunci când sunt dispuse perpendicular pe raza incidentă și se găsesc în planul câmpului vizual. Alte două poziții: 1) perpendicular pe rază și 2) paralel cu raza, fac particula cel mai puțin vizibilă. Particulele în formă de plăci au nu una, ci două poziții de vizibilitate maximă și anume, când placa e dispusă: 1) în planul câmpului vizual și 2) perpendicular pe raza incidentă; particula în formă de placă e cel mai puțin vizibilă, când este dispusă 1) perpendicular pe câmpul vizual și 2) de-a-lungul razei incidente.

Diesselhorst și Freundlich ²⁾ au construit pentru observarea licăririi o cuvă specială, cu ajutorul căreia se puteau deosebi particulele în formă de bastonașe de cele în formă de plăci, folosind fenomenul de licărire.

Cu ajutorul fumului de tutun se poate ușor demonstra fenomenul de licărire la ultramicroscop.

Într'un șiroi curgător, particulele sferice nu se orientează; particulele de formă neregulată, antrenate de fluxul de lichid și având o viteză întrucâtva mai mică decât fluxul, se dispun cu axele lor mari în lungul fluxului. Acest lucru se observă deosebit de bine la particulele în formă de bastonașe. O asemenea poziție orientată, conferă solului în curgere o serie de însușiri speciale; de ex. suspensiile formate din particule microscopice în formă de bastonașe sau plăci, prezintă un fenomen foarte carac-

1) A. Zsegvari, Phys. Z. 24, 91 (1923); Z. phys. Ch. 112, 277, 295 (1924).

2) H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Phys. Z. 17, 177 (1916).

teristic de șiroaie mătăsoase luminoase. Acest fenomen se observă dacă într'o eprubetă sau într'un pahar se toarnă sau se amestecă o asemenea suspensie; atunci, particulele se dispun cu axele lor lungi de-a-lungul șiroaielor de lichid obținut. La iluminare laterală particulele orientate din șiroaie reflectă sau dispersează puternic lumina, numai în cazul când ele sunt dispuse într'o direcție perpendiculară pe raza incidentă; atunci șiroaiele devin vizibile și asemănătoare unor fire de mătase strălucitoare. Acest fenomen poate fi ușor observat la suspensiile cristalelor de iodură de plumb, obținute prin răcirea unei soluții calde, saturate (atât timp cât cristalele nu se împreunează în fulgi mari) și la solul (cu particule mari) al acidului wolframic, la praful de talc, grafit, caolin, la suspensiile hidroxizilor de aluminiu și de fier, la sulfitul de bariu ș. a.

La trecerea dela particulele de o anumită formă la particule de altă formă, se schimbă într'un mod foarte caracteristic proprietățile lor optice. Wiener ¹⁾ a arătat, că particulele în formă de bastonașe sau plăci, care au indicele de refracție mai mare sau mai mic decât indicele de refracție al mediului și sunt orientate în lichid paralel cu axa lor, comunică mediului o dublă refracție a razei, analoagă unei plăci, tăiată dintr'un cristal monoax paralel cu axa lui, deși structura lor nu este cristalină.

Dublă refracție este negativă la particulele în formă de plăci și pozitivă la particulele în formă de bastonașe, cu condiția ca amândouă substanțele să fie transparente. Dacă însă colorația mediului este diferită de cea a fazei disperse, atunci dubla refracție se poate observa și atunci când indicii de refracție sunt egali ²⁾. Și mai ușor se observă acest fenomen, dacă forma alungită a particulelor solului este o consecință a structurii lui cristaline și dacă cristalul aparține unui sistem care arată o dublă refracție a luminii ³⁾.

Dublă refracție se observă ușor dacă particula se orientează între doi nicoli încrucișați 1 și 2 (fig. 41) în direcția arătată în fig. 41 prin săgeată.

Atunci, câmpul întunecat al nicolilor încrucișați devine luminos din cauza dublei refracții. Orientarea se poate obține, după cum s'a arătat mai sus, observând curgerea șiroiului de sol. Dacă

1) O. Wiener, Phys. Z. 5, 334 (1904).

1) O. Wiener, K. Beih. Ambronn Festschrift, 189 (1926).

3) H. Disselhorst, H. Freundlich u. A. Leonard, Elste.-Geitel Festschrift 453 (1915); H. Disselhorst u. H. Freundlich, Phys. Z. 16, 422 (1915); H. Freundlich, Z. Elektroch., 22, 27 (1916).

mișcarea șiroiului se oprește, atunci, din cauza mișcării browniene, orientarea se distruge și câmpul devine întunecos.

Este foarte comod de a observa fenomenul de luminare a câmpului întunecos al nicolilor încrucișați, la microscopul polarizor. Orientarea în șiroi se poate obține prin înclinarea sticlei obiectivului, pe care se găsește o picătură de sol de pentaoxid de vanadiu.

Zocher¹⁾ a construit un **polariscop** special, care permite observarea dublei refracții la lichidele în curgere. Cercetările teoretice ale dublei refracții într'un șiroi curgător de sol, ca și aparatura precisă pentru observații cantitative, au fost date de Haller²⁾ și Snellman³⁾. Orientarea micelilor și efectul optic, care e în legătură cu această orientare, depind de duritatea micelilor și de mișcarea browniană, care distruge orientarea. În mod analog se orientează moleculele lungi ale compușilor macromoleculari, care prin aceasta, adesea se deformează ușor (se alungesc). Particulele pot fi orientate și în câmpul electric și magnetic.

Încă în anul 1902, Majorano a observat că solurile de hidroxid de fier devin birefringente în câmpul magnetic. Acest fenomen se explică prin faptul că particulele în formă de plăci ale hidroxidului de fier (mai corect $\text{FeO} \cdot \text{OH}$) se orientează în câmpul de forțe magnetice.

Noi știm că lumina produsă de efectul lui Tyndall este polarizată. Pornind de la presupunerile teoretice ale lui Gans⁴⁾, Lange⁵⁾ a dat o metodă care permite ca pe baza stării de polarizație a luminii difuzate să se tragă concluzii asupra formei particulelor, atât ale solurilor, cât și ale gelurilor. Lucrul constă în aceea că particulele sferice sau cu dimensiuni mai mici decât lungimea de undă, difuzează lumină complet polarizată, pe când particulele nesferice sau mai mari decât lungimea de undă, dau lumină numai parțial polarizată.

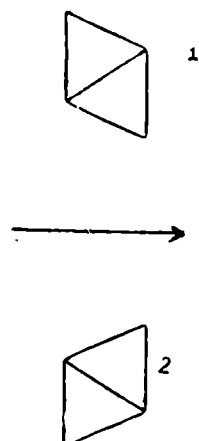


Fig. 41. Schema aparatului pentru observarea dublei refracții. 1, 2:— nicoli.

1) H. Zocher, Z. Phys. Ch. 98, 293 (1921); K. Z. 37, 336 (1925).

2) W. Haller, K. Z. 61, 26 (1932).

3) O. Snellman u. Y. Björstahl, K. Beih, 52, 403, 467 (1941).

4) R. Gans, Ann. Phys. (4) 65, 97 (1921); Z. Phys. 17, 353, (1923), 29, 231 (1924).

5) O. Lange, Z. Phys. Ch. 132, 1 (1928).

Cercetând raportul între mărimea intensității luminii nepolarizate I_2 și cantitatea totală de lumină I_1 difuzată de particule, se calculează depolarizarea egală cu :

$$\theta = \frac{I_2}{I_1 - I_2}$$

Pentru particule mici, sferice $\theta=0$, pentru particule mici, dar nesferice $\theta > 0$; mărimea θ servește pentru a măsura abaterea formei particulei dela forma sferică. Condiția $\theta > 0$ se observă la particule de toate formele, la o dimensiune mai mare decât lungimea undei de lumină.

Abaterea formei particulelor dela forma sferică, se mai poate constata, observând fenomenul de dicroism (Dieselhorst. Freundlich).

Absorbția luminii în cristalele birefringente depinde de direcția oscilațiilor și de lungimea de undă. Deaceia, culoarea razelor care au trecut prin cristal în direcții diferite nu este aceeași. Astfel, cristalul pare colorat diferit, în funcție de direcția în care se privește prin el. Acest fenomen de colorație diferită se numește **dicroism**.

Dacă particulele lunguiețe, orientate paralel cu axele lor lungi posedă însușirile unui cristal uniax, această analogie poate fi extinsă mai departe și se poate arăta că asemenea sisteme posedă dicroism. Wiener ¹⁾ a arătat că sistemele compuse anisotrop din elemente izotrope, prezintă fenomenul de dicroism.

Fenomenul de dicroism se observă la trecerea luminii printr'un strat de sol în curgere, când colorația se schimbă în funcție de unghiul între raza incidentă și direcția curgerii șiroiiului. Observații amănunțite au fost efectuate de Zocher ²⁾.

Solurile cu particule nesferice, foarte alungite, sunt capabile de a forma ușor particule secundare, cu structură foarte complicată. Fapt este că, particulele în formă de bastonașe ale unor soluri, dispunându-se paralel cu axele lor, dau agregate tactoide.

Solurile care posedă o asemenea însușire au fost denumite de Freundlich și Zocher ³⁾, **tactosoli** (de ex., soli de V_2O_5).

Cu timpul, tactoizii, fiind agregate relativ mari, se adună în apropierea fundului vasului, din care cauză aici concentrația

1) O. Wiener, K. Beih, Ambron Festschrift, 189 (1926).

2) H. Zocher, Naturwiss, 13, 1015 (1925).

3) H. Zocher u. K. Jacobson, K. Beih, 28, 167 (1929).

solului se mărește. Tactoizii separați sunt anisotropi și dau la microscopul polarizor o cruce neagră.

În afară de soluți de V_2O_5 , mai formează tactosoli, multe materii colorante, de ex. benzopurpurina, chrisofenina, albastrul de anilină.

Formațiunile din particule de formă alungită iau parte foarte activă la constituția țesuturilor organismelor vii, ¹⁾ ceea ce trebuie avut în vedere la studiul structurii țesuturilor organismelor.

1) H. Freundlich, Usp. chim. (trad.) 7, 768 (1938).

IX. MIȘCAREA BROWNIANĂ

1. NOȚIUNI DESPRE MIȘCAREA BROWNIANĂ

O observare cât de fugitivă a lio-sau aero-solului la ultra-microscop, arată că particulele se găsesc în mișcare continuă. Particulele se mișcă înainte și înapoi, se opresc pentru o clipă și încep din nou mișcarea lor foarte complicată în zig-zag. Atunci când particulele sunt destul de mari, mișcarea lor de înaintare

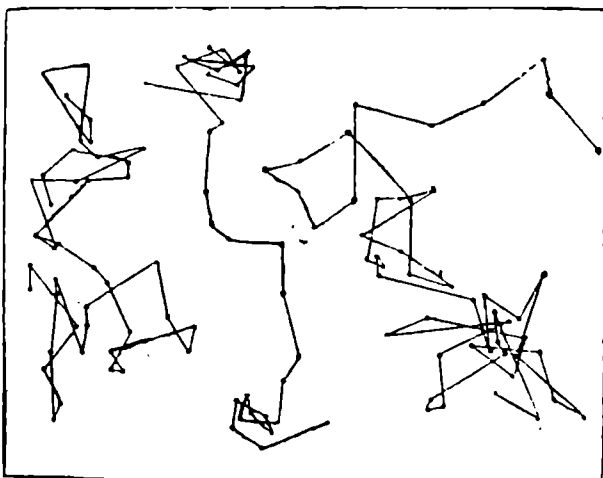


Fig. 42. — Drumurile a trei particule coloidale care se găsesc în mișcare browniană.

este mică și se pare că particulele tremură. Această mișcare are o oarecare asemănare cu mișcarea unui roi de musculițe printre razele soarelui care apune. O asemenea mișcare, caracteristică, pentru particulele mici (începând aproximativ dela 4μ) care se găsesc într'un mediu lichid sau gazos, se numește **mișcare browniană**, după numele botanistului Brown, care a observat pentru prima dată în anii 1827—1828, că particulele microscopice mici posedă o mișcare proprie.

Particulele coloidale care se găsesc în mișcare browniană, parcurg un drum destul de complicat (fig. 42).

Această mișcare a particulelor nu se oprește cu timpul. Cauzele acestei mișcări nu sunt curenții de convecțiune sau de difuziune, direcția razei de lumină sau în general surse externe de energie. Această mișcare s'a observat nu numai într'un mediu lichid, dar și într'un mediu gazos. Astfel, în anul 1881, Bodașevschi a observat mișcarea browniană la particulele de fum și ceață.

Wiener (1860) și Carbonell (1874) iar mai târziu Ramsay, considerau drept cauză a acestei mișcări, mișcarea moleculelor lichidului, condiționată de energia lor cinetică. Șocurile moleculelor au și fost considerate drept cauza mișcării particulelor mici¹⁾. Negeli n'a fost de acord cu o asemenea explicație (1879). El arăta că moleculele trebuie să împingă particula din toate părțile și deaceia, ea fiind ciocnită simultan și din toate părțile, n'ar trebui să se miște. Smoluchovschi a arătat că părerea lui Negeli nu este justă și că șocurile neregulate ale moleculelor lichidului înconjurător pot provoca o asemenea mișcare a particulelor.

Mișcarea browniană poate fi demonstrată foarte sugestiv pe scândura lui Halton (fig. 43). O asemenea scândură putem să construim ușor noi înșine.

Intr'o scândură de lemn, lată de 50 cm și înaltă de 110 cm se bat în șicană cuie de oțel, lungi de 5 cm. și groase de 1 cm, la distanța de 3 cm. unul de altul. În partea de jos, scândura e prevăzută cu un jghiab. Se ia o bilă cu diametrul de 2,5 cm, preferabil de fildeș, se poate lua însă și dintr'un alt material dur și elastic. Scândura se pune aproape vertical, și din mijlocul primului rând de cuie se dă drumul bilei cu mâna. Bila, căzând sub acțiunea forței gravitației, se lovește de cuiile de oțel, este respinsă și parcurge un drum lung și șerpuit, până când va cădea în jghiab. Drumul bilei, nu numai că amintește mișcarea browniană, dar se supune legii lui

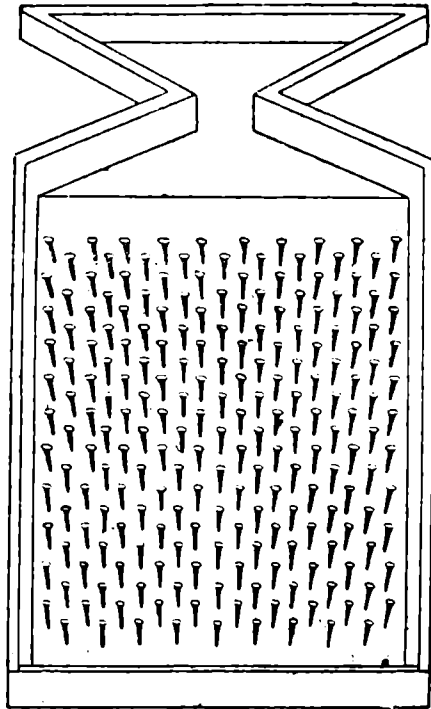


Fig. 43. — Scândura lui Halton.

1) R. Fürth, K. Z. 42, 197 (1927).

Einstein pentru mișcarea browniană: pătratul deplasării medii (atât a particulei cât și a bilei) este direct proporțional cu durata mișcării, după cum vom vedea mai departe [(formula 55)].

Prezentarea matematică a legilor mișcării browniene, a fost făcută de Einstein ¹⁾ și Smoluchovschi ²⁾, independent unul de altul; cercetările experimentale au fost efectuate de Zsigmondy, Perrin ³⁾ și Svedberg ⁴⁾.

Cercetările clasice ale lui Einstein, Smoluchovschi, Svedberg și Perrin, stau la baza tuturor lucrărilor ulterioare, referitoare la mișcarea browniană și la fenomenele în legătură cu dânsa.

Ca urmare a lucrărilor acestor savanți, a devenit clar că mișcarea browniană se supune legilor de mișcare a moleculelor, condiționată de energia lor cinetică; viteza ei este însă considerabil mai mică decât a mișcării moleculare pentru motivul că particulele coloidale sunt de obicei de zeci de mii de ori și câteodată de milioane de ori mai mari decât moleculele obișnuite.

2. TEORIA MIȘCĂRII BRŌWNIENE

Primii cercetători ai mișcării brōwniene, care au vrut s'c coreleze cu teoria cinetică a gazelor și soluțiilor, au întâmpinat mari greutăți la determinarea traectoriei și vitezei de deplasare a particulei coloidale. În anul 1900, Exner ⁵⁾ s'a străduit să determine direct drumul particulelor în mișcare ale unei emulsii de cauciuc în apă. Urmărind deplasarea unei particule cu dimensiunea de 0,4 μ , el a găsit pentru viteza de deplasare a particulei o valoare egală cu 0,0004 cm pe secundă. Folosind formula:

$$u = u_0 \sqrt{\frac{M_0}{M}}$$

unde u_0 = viteza particulei coloidale de greutate moleculară M_0 și viteza moleculei de greutate moleculară M nu este greu de calculat viteza moleculei cu dimensiunea de 0,4 μ . Greutatea particulei sferice de cauciuc este egală cu:

1) A. Einstein, Ann. Phys. (4) 17, 549 (1905); 19, 371 (1906).

2) M. Smoluchovschi, Ann. Phys. (4) 21, 756 (1906); 25, 205 (1908).
Culegere de articole sub redacția lui B. I. Davădov, Mișcarea browniană, A. Einstein și N. Smoluchovschi, ONTI 1935.

3) J. Perrin, Ann. chim. et phys. (8) 18, 1 (1909); K. Beih. 1, 221 (1910).

4) Th. Svedberg, Nova Acta Reg. Soc. Upsalensis (4), 2, Nr. 1. 134 (1907).

5) F. Exner, Ann. Phys. (4), 2, 842 (1900).

$$\frac{4}{3} \pi \cdot (0,2)^3 \cdot 10^{-12} \cdot 1,2$$

unde 1,2=densitatea cauciucului. De aici, greutatea ei moleculară arbitrară, este egală cu

$$\frac{4}{3} \pi \cdot 0,008 \cdot 6,06 \cdot 10^{11} = 2,8 \cdot 10^{10}$$

Dacă vom luat drept etalon de comparație molecula de apă cu $M=18$, având viteza $u=150$ m/sec, atunci viteza particulei de cauciuc va fi egală cu 0,4 cm/sec. După cum se vede, valoarea obținută din formulă diferă mult de viteza obținută de Exner. Asemenea diferență între vitezele obținute nu depinde de faptul că aceste considerații cinetice nu sunt aplicabile solurilor ci pentru că nu este posibil a urmări mișcarea complexă a particulei coloidale, care își schimbă drumul de zeci de milioane de ori în răstimp de o secundă.

Einstein și Smoluchovschi au reușit să arate că există o altă valoare, ușor de măsurat, care este în legătură cu mișcarea cinetică a particulei — așa numita **deplasare medie**. Este greu

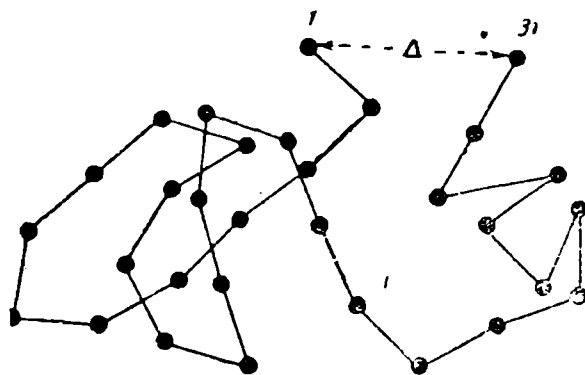


Fig. 44. — Traiectoria particulei și deplasarea.
1—31. Pozițiile consecutive ale particulei.

de cercetat întreg drumul parcurs de particulă, dar se poate determina deplasarea particulei într'un timp τ .

În fig. 44 se arată cum particula se mișcă consecutiv pe traiectoria ei frântă și se deplasează în decursul timpului τ din poziția 1-a în poziția 31 cu un fragment Δ . Deplasările Δ , observate în unul și același interval de timp τ , diferă foarte mult una de alta. Dacă însă se fac foarte multe observații și se

ia valoarea medie pe care o vom nota cu Δ , ea va determina complet mișcarea browniană.

Mărimea Δ este ușor de observat din experiență și cunoscând-o, se poate determina, după cum au arătat Einstein și Smoluchovski, atât viteza mișcării browniene, cât și dimensiunea particulei în mișcare.

Să deducem formula fundamentală a teoriei mișcării browniene (după Einstein¹).

Să ne imaginăm că am tăiat dintr'o soluție diluată un cilindru cu diametrul secțiunii transversale, egal cu unitatea (fig. 45). Fie concentrația soluției în unitatea de volum în porțiunea A a cilindrului egală cu c moli, iar în porțiunea B — cu c_1 moli, când $c > c_1$; fie presiunile osmotice, corespunzătoare concentrațiilor p și p_1 .

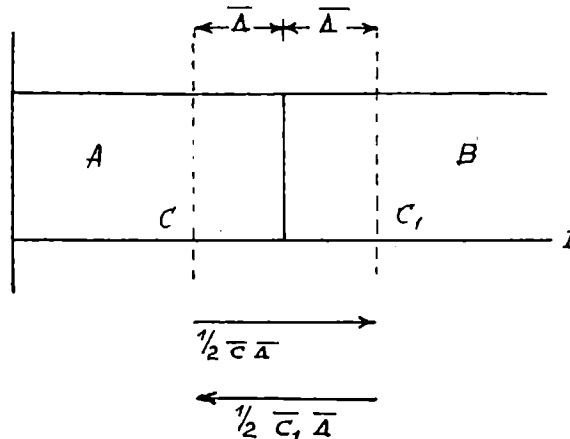


Fig. 45. — Deducerea formulei fundamentale a teoriei mișcării browniene, după Einstein.

Cum însă particulele se găsesc într'o continuă mișcare, atunci, în decursul unui oarecare mic interval de timp, particula se va deplasa în medie pe axa x (fig. 45) cu distanța Δ . Această deplasare poate fi după semn, pozitivă sau negativă. Să presupunem că vor fi tot atâtea deplasări pozitive cât și negative (aceasta și are loc în realitate, la un număr mare de deplasări) și că, înafară de aceasta, ele sunt toate egale ca mărime. Astfel, jumătate din particule, care se află la distanța Δ de limita dintre părțile A și B ale cilindrului, vor trece dela stânga la dreapta

1) A. Einstein, Z. Elektroch. 14, 235 (1908).

și vor transporta cu ele $\frac{1}{2}c \Delta$ moli de substanță. Din aceleași considerente vor trece dela dreapta la stânga $\frac{1}{2}c_1 \Delta$, moli de substanță, și în rezultat, vor trece din A în B:

$$S = \frac{1}{2} \bar{\Delta} (c - c_1) \quad (46)$$

Dar

$$\frac{c - c_1}{\bar{\Delta}} = - \frac{dc}{dx};$$

se pune semnul minus înaintea raportului $\frac{dc}{dx}$, fiindcă la creșterea lui x , mărimea c scade.

De unde

$$c - c_1 = - \frac{dc}{dx} \cdot \bar{\Delta} \quad (47)$$

Înlocuind acum (47) în (46), vom avea

$$S = - \frac{1}{2} \bar{\Delta}^2 \cdot \frac{dc}{dx} \quad (48)$$

După formula lui Fick pentru difuziune, avem:

$$S = - D q \cdot \frac{dc}{dx} \tau \quad (49)$$

unde S = cantitatea de substanță, transportată prin difuziune în timpul τ prin secțiunea transversală q și D = constantă de difuziune.

Egalând S din ecuațiile (48) și (49) și ținând seamă că $q=1$, obținem relația între valoarea deplasării medii și constanta de difuziune:

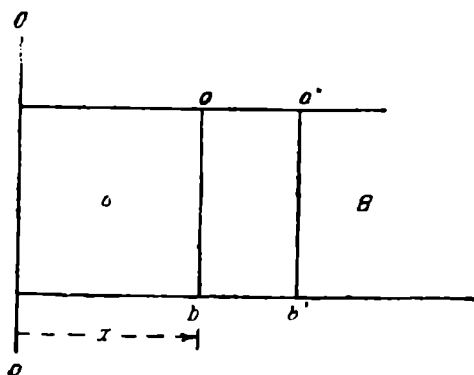
$$\bar{\Delta} = \sqrt{2 D \tau} \quad (50)$$

Pentru a obține relația între constanta de difuziune D și raza particulei r , să ne închipuim, că în porțiunile A și B ale cilindrului (fig. 46), corespunzător concentrațiilor c și c_1 vor fi presiunile osmotice p și p_1 . Să considerăm ca origină a coordonatelor secțiunea OO ; atunci poziția secțiunii $a b$ se determină

prin coordonata x . Să delimităm un volum infinit mic $abb'a'$, atunci poziția secțiunii $a'b'$ va fi determinată de coordonată $x + dx$.

Asupra volumului $abb'a'$ acționează din partea A presiunea osmotică p iar din partea B, presiunea osmotică p_1 . Din această cauză volumul $abb'a'$ se va găsi sub acțiunea forței $p - p_1$. Pe unitatea de volum, acțiunea acestei forțe va fi egală cu $\frac{p - p_1}{dx}$ sau

$$-\frac{p_1 - p}{dx} = F$$



Fie diferența concentrațiilor în A și B foarte mică; atunci :

$$-\frac{p_1 - p}{dx} = -\frac{dp}{dx} = F \quad (51)$$

Din ecuația lui Clapeyron avem :

$$p = RT \cdot c;$$

Diferențind această expresie, obținem :

$$dp = RT \, dc.$$

Inlocuind în ecuația (51) valoarea găsită pentru dp , avem :

$$F = -RT \frac{dc}{dx}.$$

Să calculăm cu ce forță f se mișcă o particulă de substanță disolvată. Dacă într'o moleculă-gram se găsesc N particule, atunci asupra unei particule acționează forța

$$f = \frac{F}{cN} = -\frac{RT}{cN} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (52)$$

Particula sferică de rază r , mișcându-se într'un lichid viscos, învinge forța de frecare, egală, după ecuația lui Stokes [vezi (3)] cu :

$$f_1 = 6\pi\eta r u$$

Deoarece viteza particulei este constantă la o temperatură dată, particula se mișcă fără accelerație și, în consecință, $f = f_1$.

Inlocuind valoarea f_1 în (52) vom avea :

$$6 \pi \eta r u = - \frac{RT}{cN} \cdot \frac{dc}{dx}$$

de unde

$$uc = - \frac{RT}{6 \pi \eta r N} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (53)$$

Inlocuind aici $uc = S$ din ecuația lui Fick (49) cu condiția ca $\tau = 1$ și $q = 1$, vom obține :

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r} \quad (54)$$

Inlocuind valoarea D în formula (50), obținem expresia pentru deplasarea medie $\bar{\Delta}$ a particulei în intervalul de timp τ :

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r} \cdot \tau} \quad (55)$$

În formula (55), expresia $6 \pi \eta r$, conform formulei lui Stokes, este egală cu forța de frecare, suferită de particulă, iar expresia $6 \pi \eta N r$ este egală cu forța de frecare pe care o învinge molecula-gram. De unde, însemnând cu f forța de frecare ce revine unei particule, iar cu F — forța de frecare, ce revine unei molecule-gram, vom avea :

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{2}{f} \cdot \tau} \quad (56)$$

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT}{F} \cdot \tau}$$

Știind că constanta gazelor $R = 8,319 \cdot 10^7$ și că numărul lui Avogadro $N = 6,06 \cdot 10^{23}$, vom avea :

$$\frac{R}{3 \pi N} = 1,456 \cdot 10^{-17}$$

adică

$$\bar{\Delta} = 3,82 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{T}{\eta r} \cdot \tau}$$

La aplicarea formulei lui Smoluchovschi-Einstein, trebuie reținut că mărimea $\bar{\Delta}$ nu reprezintă drumul parcurs de particulă

în timpul τ căci în acest caz ar exista o proporționalitate directă între aceste mărimi (viteza particulei e constantă), ci, conform formulei (55), Δ este direct proporțional cu rădăcina pătrată a timpului. Fapt este că $\bar{\Delta}$ nu reprezintă lungimea drumului șerpuit, complex parcurs de particulă (vezi fig. 44), ci deplasarea particulei în spațiu, după un oarecare interval de timp: de ex. distanța între punctele 1 și 31. Fiecare deplasare $\bar{\Delta}$ poate, în general, să difere foarte mult, deși $\bar{\Delta}$ va fi constant. Totuși, valoarea medie a lui $\bar{\Delta}$ obținută din mai multe observații, variază direct proporțional cu $\sqrt{\tau}$.

Studiul deplasării $\bar{\Delta}$ la mișcarea browniană poate folosi pentru determinarea razei particulei, iar de aici — pentru determinarea gradului de dispersiune a sistemului; pentru aceasta trebuie rezolvată ecuația (55) în raport cu

$$r = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta} \cdot \frac{\tau}{\Delta^2} = 1,456 \cdot 10^{-17} \frac{T}{\eta} \cdot \frac{\tau}{\Delta^2}$$

Formula (55) este aplicabilă particulelor de diferite grade de dispersiune; în cazul dispersiunii coloidale și inferioare, forța de frecare $f = 6\pi\eta r$, se determină după formula lui Stokes: la un grad de dispersiune mai mare formula lui Stokes devine neaplicabilă și valorile f și F trebuie determinate prin alte metode.

3. CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A MIȘCĂRII BROWNIENE

Primele încercări de a studia mișcarea browniană au fost nereușite, căci cercetătorii s'au străduit să determine drumul real al particulei, și, bineînțeles, nu puteau urmări toate inflexiunile lui. O asemenea încercare a făcut-o în anul 1900 Exner, urmărind la microscop drumul unei particule de cauciuc în apă și desenându-l cu ajutorul instrumentelor de desen. Determinări, pe care se putea pune bază au fost făcute, după ce, în anul 1905 a devenit cunoscută formula (55). O serie de autori au studiat fenomenul mișcării browniene. Astfel, în anul 1907 a apărut lucrarea lui Chaudesaignes, iar mai târziu a lui Perrin (1910) asupra cercetărilor suspensiilor de cauciuc.

Soddy a folosit pentru determinarea lui $\bar{\Delta}$ fotografierea, la intervale de 0,1 sec. El a cercetat variația mărimii $\bar{\Delta}$ în funcție de temperatură și a arătat că

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{T}{\eta}} \cdot \text{const};$$

Aceasta confirmă expresia (55). V. Henry a folosit cinematografierea la intervale de 1/20 sec. la o mărire de 600 ori. A fost studiată mișcarea browniană a particulelor cu dimensiunea de cca 1 μ.

Un număr mare de lucrări pentru studierea mișcării browniene au fost efectuate de Svedberg și elevii lui; ei au dovedit experimental justetea cercetărilor teoretice ale lui Smoluchovski și Einstein.

Datele din tab. 11, luate din experiențele lui Svedberg¹⁾, arată cât de apropiate sunt valorile observate ale lui Δ de cele teoretice

Tabela 11

Valorile mărimii Δ

Timpul în sec.	Δ în μ	
	observ t	calculat
1	4,3	4,1
2	5,8	5,8
3	6,6	7,6
4	8,3	8,2

A fost studiată la ultramicroscop mișcarea particulelor solu-lui de aur cu raza de 22 m μ. După formula lui Einstein (55), considerând N=6 · 10²³ a fost calculată valoarea Δ pentru particule de această rază.

La deducerea formulei (55) particulele coloidale s'au presupus sferice, ceea ce nu se observă întotdeauna în realitate. Pentru particulele nesferice se obține o abatere, ceea ce s'a observat la studiul mișcării particulelor mari de aur.

În cazul micelilor lungi, expresia (54) pentru D, capătă întrucâtva altă formă. Burgers²⁾ dă pentru cazul particulelor solide cilindrice:

$$D = \frac{3RT}{\pi N \eta l^3} \cdot \left(\ln \frac{l}{d} - 0,11 \right) \quad (57)$$

unde l = lungimea, d = diametrul cilindrului.

Pentru particule având forma unui elipsoid alungit de rotație,

$$D = \frac{3RT}{8\pi N \eta a^3} \cdot \left[\ln \frac{2a}{b} - 0,50 \right] \quad (58)$$

unde a și b sunt axele elipsoidului, a fiind > b.

1) Th. Svedberg, K. Z. 7, 1, (1910).

2) J. W. Burgers, Second Report on Viscosity, Amsterdam 113 (1938)

În afară de mișcarea rectilinie, particulele mai posedă și o mișcare de rotație, care este inerentă și moleculelor gazoase. Conform teoriei cinetice, cantitatea energiei de rotație a particulelor este, în medie, egală cu cantitatea energiei cinetice a mișcării de înaintare. Einstein¹⁾ dă pentru valoarea unghiului de rotație, următoarea formulă:

$$\omega = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{4\pi\eta r^3} \cdot \sqrt{\tau}} \quad (59)$$

unde ω este unghiul cu care s'a rotit particula în timpul τ .

Perrin²⁾ a controlat experimental aplicabilitatea acestei formule la particule mari sferice ale emulsiei de cauciuc. Pentru particulele sferice cu $2r=13\mu$, unghiul de rotație, a fost găsit egal cu 14° , într'o perioadă de timp de un minut, iar formula (59) dă $14,5^\circ$, deci se obține o bună concordanță.

4. EXPERIENȚELE LUI PERRIN

Lucrările lui Maxwell, Gibbs, Boltzmann, Langevin, au stabilit că, în medie, există o egalitate a rezervei de energie cinetică, atât a moleculelor, cât și a complexelor lor, care se găsesc în stare de echilibru termic. De aici rezultă că și particulele coloidale, găsindu-se printre moleculele în mișcare ale lichidului sau gazului, vor avea aceeași energie cinetică W .

Să presupunem că solul este supus acțiunii unei forțe constante, de ex. forței gravitației terestre. Sub acțiunea acestei forțe, particulele sedimentând, se vor concentra la fund, dar în acelaș timp, particulele posedând energie cinetică, vor tinde să se împrăștie în întreg volumul și să se opună concentrației arătate. La urma urmei, sistemul ajunge într'o stare de echilibru.

Perrin³⁾ a găsit relația între variația numărului de particule cu înălțimea h sub acțiunea forței gravitației.

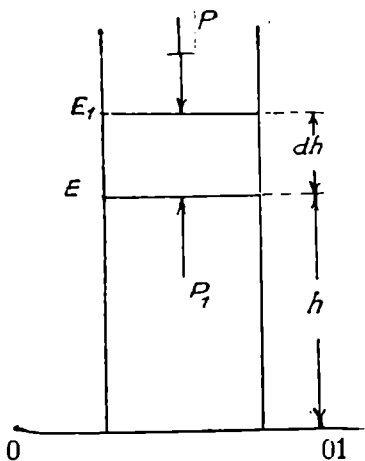


Fig 47. — Schema experienței lui Perrin.

1) A. Einstein, Ann. Phys. (4) 19, 371 (1906).

2) J. Perrin, Phys Z. 11, 470 (1910).

3) J. Perrin, Phys Z. 11, 461 (1911); Ann. chim. et phys. (8) 18, 5. (1909).

Să presupunem, că într'un cilindru vertical (fig. 47) cu secțiunea transversală egală cu unitatea, se găsește un sol. Asupra acestui sol acționează de sus în jos forța gravitației și particulele s'au dispus pe înălțimea acestui cilindru așa cum o necesită starea de echilibru. Să determinăm condițiile acestui echilibru. Să plasăm la înălțimea h un piston E , iar la înălțimea $h+dh$, un al doilea piston E_1 . Ambele pistoane sunt permeabile pentru solvent și impermeabile pentru particule. Deoarece echilibrul a fost stabilit, poziția celor două pistoane nu va influența asupra stării sistemului.

Dacă la înălțimea h se găsesc într'o unitate de volum ν particule, atunci la înălțimea $h+dh$ se vor găsi $\nu-d\nu$ particule și presiunea osmotică în locurile determinate prin poziția secțiunilor E și E_1 va fi:

$$P = \frac{2}{3} \nu W \text{ și } P_1 = \frac{2}{3} (\nu - d\nu) W.$$

Astfel, particulele cuprinse între pistoanele E și E_1 vor fi menținute de forța

$$P_1 - P = -\frac{2}{3} W \cdot d\nu.$$

Particulele, cuprinse în volumul $E E_1$ cu înălțimea dh , presează asupra pistonului cu o forță

$$df = \nu \varphi (\delta_K - \delta) g \cdot dh$$

unde φ = volumul particulei, δ_K și δ densitatea materiei particulei și g = accelerația gravitației. Având în vedere că sistemul se află în echilibru, atunci

$$(P_1 - P) = df$$

sau

$$\nu \varphi g (\delta_K - \delta) \cdot dh = -\frac{2}{3} W \cdot d\nu \tag{60}$$

Integrând expresia (60) între limitele înălțimilor dela 0 la h , vom avea

$$\frac{2}{3} W \int_{\nu}^{\nu_0} \frac{\delta \nu}{\nu} = \varphi (\delta_K - \delta) g \int_0^h dh \tag{61}$$

sau

$$\frac{2}{3} W \ln \frac{v_0}{v} = \varphi (\delta_K - \delta) gh$$

Inlocuind valoarea $\varphi = \frac{4}{3} \pi r^3$ și inlocuind logaritmul natural cu cel zecimal, vom avea :

$$2,303 W \lg \frac{v_0}{v} = 2\pi (\delta_K - \delta) r^3 gh \quad (62)$$

Inlocuind, în fine, din ecuația lui Clapeyron expresia

$$W = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}$$

în expresia (62), vom obține:

$$2,303 \cdot \frac{RT}{N} \cdot \lg \frac{v_0}{v} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta_K - \delta) \cdot gh \quad (63)$$

Cu ajutorul acestei expresii (63) se poate determina constanta N , dacă se cunosc toate celelalte valori.

Perrin a efectuat determinările corespunzătoare ale numărului de particule v și v_0 la înălțimea h și h_0 , și a calculat valoarea

$$N = 70,05 \cdot 10^{22}$$

care concordă indeaproape cu alte determinări.

Particulele sistemului dispers în stare de echilibru se distribuie în vas după concentrație descrescândă în direcția de jos în sus, dela fund. La fundul vasului se formează un fel de atmosferă din particule. Folosind formula (63), nu este greu de calculat înălțimea h , presupunând o valoare determinată pentru $\frac{v_0}{v}$. Pentru cazul $\frac{v_0}{v} = 10$ obținem următoarele valori pentru particulele de rază $10 \text{ m}\mu$:

$$\begin{aligned} \delta_K - \delta &= 10, & \delta_K - \delta &= 2, & \delta_K - \delta &= 0,5, \\ h &= 0,77 \text{ cm}; & h &= 3,85 \text{ cm}; & h &= 15,4 \text{ cm}; \end{aligned}$$

adică înălțimea acestei atmosfere este cu atât mai mare, cu cât particulele sunt mai ușoare. Mișcarea browniană nu permite particulelor să se depună la fund și contribuie prin aceasta la stabilitatea soluției, dar pentru ca să fie atinsă o asemenea stare

de echilibru, e nevoie de un mare interval de timp. Din tab. 2 și 3 dela pag. 25 se știe că particulele de dimensiune dată la $\delta_K - \xi = 9$ se depun cu 1 cm în decurs de 68 zile, iar la $\delta_K - \xi = 1,7$ — în decurs de 359 zile. De aici vedem că viscozitatea mediului și mișcarea browniană contribuie la stabilitatea solurilor (suspensiei); la un grad mic de dispersiune, rolul principal îl joacă viscozitatea mediului, iar la soluri foarte disperse — mișcarea browniană.

5. FLUCTUAȚIA

În capitolul consacrat ultramicroscopiei, s'a indicat că pentru determinarea exactă a numărului de particule în unitatea de volum este necesar un mare număr de observații, dat fiind că calculele singulare în micile volume microscopice ale solurilor diluate dau valori care diferă una de alta.

Vom lua ca exemplu o serie de determinări din lucrările lui Svedberg ¹⁾ asupra hidrosolului de aur :

1 1 2 3 1 2 0 0 3 3 1 4 2 2 3 4 5 2 1 3 4 1 1 0 4 etc.

Un asemenea fenomen de repartiție neregulată a particulelor în mișcare într'un volum la o aceeași temperatură, este inerent gazelor; el este cunoscut sub numele de **fluctuație** ²⁾ și s'a observat la mișcarea browniană. Studiind fenomenul fluctuației la soluri, Svedberg a arătat că solurilor diluate li se pot aplica formulele lui Boyle-Mariotte și Van der Waals ³⁾.

După legea a II-a a termodinamicii, într'un gaz, care se găsește în echilibru termic, particulele trebuie să fie repartizate uniform, ceea ce nu se observă în realitate. La volume microscopice, această condiție nu este îndeplinită; astfel, legea a II-a a termodinamicii nu este aplicabilă volumelor microscopice, care conțin un număr mic de particule. Fenomenul fluctuației a impus să se facă la observațiile ultramicroscopice un mare număr de numărători și să se calculeze din ele valoarea medie a numărului de particule, care se obține cu o precizie cu atât mai mare, cu cât au fost mai multe numărătorile făcute.

Mișcarea browniană a fost studiată actualmente atât teoretic, cât și experimental. Ea s'a arătat a fi un caz particular al mișcării cinetice a gazelor; asemănător cu moleculele, care

1) Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 148, (1912).

2) M. Smoluchovschî, Ann. Phys. (4), 25, 205 (1908).

3) Th. Svedberg, K. Z. 9, 219 (1911); Z. Phys. Ch. 73, 547 (1910).

posedă o mișcare termică proprie, agregatele mari de molecule — particulele coloidale — se găsesc într'o mișcare identică.

Energia cinetică este adevărată atât pentru moleculele obișnuite, cât și pentru particulele coloidale. Diferența dintre ele se reduce numai la faptul că particulele coloidale sunt cu mult mai mari. Pentru particulele coloidale, mărimea F poate fi calculată după legea lui Stockes, iar pentru soluțiile moleculare un asemenea calcul poate fi efectuat, pornind de la legea lui Nernst ¹⁾ propusă de el pentru fenomenul difuziunii.

1) Vezi, de ex. Eggert, Manual de chimie fizică, 228. L. 1931.

X. PROPRIETĂȚILE SOLURILOR, CONSIDERATE CA SOLUȚIUNI MOLECULARE

Studiul mișcării browniene a arătat că o particulă coloidală se comportă în sol, din punct de vedere cinetic, analog cu o moleculă foarte mare; de aceea solurile trebuie să aibă însușirile unor soluții adevărate. În capitolul de față se vor cerceta fenomenul difuziunii și presiunea osmotică a solurilor.

1. DIFUZIUNEA

În cap. IX s'a dat formula lui Einstein (54) pentru constanta de difuziune D . Știind că $R=8,319 \cdot 10^7$ ergi, $N=6,06 \cdot 10^{23}$ la $T=293^0$ și $\eta=0,01$, vom avea :

$$D = 2,13 \cdot 10^{-13} \frac{1}{r} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (64)$$

De aici rezultă că constanta de difuziune D are pentru soluri de diferite raze r următoarele valori :

$$D=0,213 \cdot 10^{-7} \text{ (la } r=100 \text{ m}\mu\text{)}; D=0,213 \cdot 10^{-6} \text{ (la } r=10 \text{ m}\mu\text{)};$$

$$D=0,213 \cdot 10^{-5} \text{ (la } r=1 \text{ m}\mu\text{)}; D=0,57 \cdot 10^{-5} \text{ (glucoza) și}$$

$$D=0,98 \cdot 10^{-5} \text{ (ureea)}$$

Valorile indicate ale constantei D arată cum aceasta crește treptat în funcție de mărirea gradului de dispersiune, apropiindu-se de constanta de difuziune a substanțelor dizolvate obișnuit (glucoza și ureea).

Ecuția (64) se poate scrie sub forma următoare :

$$D \cdot r = 2,13 \cdot 10^{-13},$$

de unde se vede că ecuația dată reprezintă o hiperbolă.

În domeniul particulelor cu raze mici, adică la o dispersiune moleculară când dimensiunea este egală numai cu 0,2—0,3 m μ , mărirea razei particulei cu o câțime oarecare, de pildă cu 0,1 m μ

dă o variație foarte vizibilă a mărimii D — de ex. cu $\frac{1}{4} - \frac{1}{3}$ din valoarea ei. Aceasta rezultă din faptul că parametrul transversal al moleculelor este de numai 0,2—0,3 $m\mu$. Din acest motiv, în domeniul molecular mărimea D permite o măsurare exactă a dimensiunilor moleculare. Lucrurile stau altfel în domeniul dispersiunii mici, unde mărimea particulelor este mult mai mare. Dacă vom lua, de exemplu, o particulă cu diametrul de 10 $m\mu$, atunci, în acest caz, variația mărimii particulei cu 0,1 $m\mu$ va schimba mărimea D abia cu 0,01 din valoarea ei. Astfel, folosind variația lui D , se poate urmări exact variația greutatei moleculare, dar despre mărimea dimensiunii particulei coloidale obișnuite se poate judeca numai aproximativ. Numai în domeniul intermediar, în așa numitul domeniu **semi-coloidal**, unde particulele au dimensiuni care nu trec de 1 sau 2 $m\mu$, variația dispersiunii particulei influențează considerabil valoarea constantei de difuziune. Se poate afirma, că în domeniul molecular este lesne de urmărit dimensiunile particulelor (moleculelor) studiind fenomenul de difuziune; în domeniul coloidal, pe măsura micșorării gradului de dispersiune, această metodă devine din ce în ce mai puțin precisă și pentru determinarea mărimii particulelor coloidale trebuie să recurgem la alte metode.

Ca o consecință a faptului că această constantă D este destul de mare la soluțiile liofile, ea poate fi determinată direct, aplicând formula lui Fick (49), fără a folosi pentru aceasta considerentele ultramicroscopice [formula (54)].

Svedberg ¹⁾, folosind metoda propusă de Scheffer ²⁾ pentru cristaloizi și pornind de la formula (49), a determinat constanta de difuziune a solurilor foarte disperse de aur ($r = 1,3m\mu$) și a obținut o concordanță foarte bună cu valoarea obținută ultramicroscopic [după formula (54)].

Metoda constă în următoarele: într'un vas cilindric se introduc patru volume de lichid (de ex. câte 10 cm^3), din care volumul de jos reprezintă soluția inițială (solut), iar cele trei volume superioare — solventul. Totul se lasă pentru câteva timp în repaus la o temperatură constantă, iar după aceea se scot aceleași patru volume în așa fel, ca lichidele să nu se amestece și se determină la fiecare din ele cantitatea de substanță difuzată; concentrația ei se determină în raport cu concentrația inițială, considerată ca fiind 10.000. După ce s'a determinat concentrația relativă în straturi, se folosesc tabelele Kawaiki, în care se găsesc valorile relative ale concentrațiilor și

1) Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 78, Leipzig, 1917.

2) J. Scheffer; Z. phys. Ch. 2, 390 (1888); A. Dumanschi, Zap. Voronej S. h. Ins., 11 (1928): Metode de determinare a dispersiunii.

ale expresiei $\frac{h}{4D\tau}$ pe baza formulei lui Fick (h =înălțimea stratului de lichid de volum dat și τ — durata experienței).

Pentru găsirea concentrației straturilor se întrebuintează analiza chimică obișnuită sau se face determinarea unei constante fizice oarecare, de ex., intensitatea colorării (cu colorimetru¹⁾), indicele de refracție (cu refractometru sau interferometru), rotația unghiului planului de polarizare la substanțele optice active, intensitatea fenomenului Tyndal, densitatea soluției, conductibilitatea electrică, concentrația ionilor, fluorescența la lumină ultravioletă, etc.

Este foarte practică metoda propusă de Fürth ¹⁾ pentru determinarea difuziunii solurilor colorate, care permite să se obțină în decurs de 10—20 minute datele necesare pentru calcularea constantei de difuziune cu o precizie de 3—6%. Determinarea difuziunii după această metodă se reduce la următoarele: Pe sticla — obiectiv 1 (fig. 48) se lipește cadrul 2, tăiat dintr-o placă de ebonită (poate fi și de sticlă) cu grosime de aproximativ 1 mm. Volumul obținut al cuvelei se împarte în două părți — partea dreaptă (A și B) și partea stângă (C) printr-o placă subțire de celuloid 4, lipită cu muchia ei de sticla 1. În tăietura ramei 2 se introduce o placă subțire de

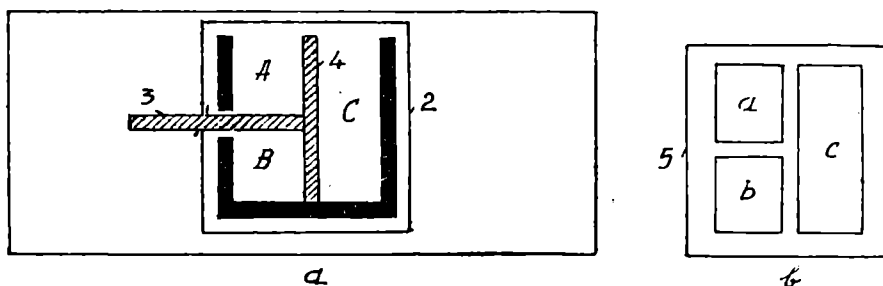


Fig. 48. — Cua Fürth cu sticla de acoperire.

1. sticla-obiectiv; 2. cadru; 3, 4. plăci subțiri de celuloid; 5. sticlă de acoperire.

celuloid 3, care împarte partea stângă în două: A și B. Placa 3 se poate introduce și scoate din această tăietură. Pe sticla de acoperire 5, ale cărei dimensiuni sunt egale cu ale ramei 2 se lipesc cu balsam de Canada, trei sticle dreptunghiulare a, b și c. La fixarea sticlei de acoperire, sticla trebuie să pătrundă în partea A, sticla b în în partea B și sticla c în partea C. Apoi ungând rama 2 și muchia plăcii 4 cu balsam de Canada se lipește sticla 5 pe ramă. Interspațiul vertical între sticlele a și b va fi direcție pentru placa mobilă 3, formându-se astfel o cuvetă îngustă, cu lățimea de 1 mm.

Experiența se conduce în ordinea următoare: La început se umple partea stângă inferioară a cuvelei D cu solul colorat de cercetat, de o concentrație oarecare c_0 (concentrația nu trebuie determinată), se introduce placa 3 și deasupra se toarnă solventul. Apoi se diluează de câteva ori soluția inițială până la o concentrație c , diluția $v = \frac{c_0}{c}$ luându-se egală cu patru sau mai mult și soluția diluată se toarnă în compartimentul B. Apoi totul se plasează pe măsura unui microscop situat orizontal, care mărește de aproximativ 40 de ori. Drept ocular se folosește un micrometru ocular cu o diafragmă

1) R. Fürth, Phys. Z., 27, 7, 719 (1925); K. Z. 41, 300, 304 (1927).

fixată sub forma unei fante înguste, deplasabilă în direcție verticală printr'un șurub micrometric; poziția fânșei se determină cu diviziunea micrometrului. Prin fanta diafragmei se văd simultan părțile A și B ale cuvetei.

La început se plasează fanta diafragmei în așa fel, încât să se vadă prin ea placa 3, apoi aceasta din urmă se scoate și se notează momentul începerii difuziunii. După un timp oarecare, fanta se deplasează în sus, până în poziția în care ambele jumătăți ale fantei, împărțită prin placa 4 vor apărea la fel colorate. Se notează timpul τ și distanța x de la fosta poziție a plăcii 3. Pentru o precizie mai mare, determinarea se face de câteva ori. Se obțin următoarele mărimi: x — distanța la care a difuzat soluția cu concentrația inițială, până la concentrația $c = \frac{c_0}{\nu}$ în τ secunde.

Calculule se fac după următoarele formule:

$$\begin{aligned} D_4 &= 1,099 \frac{x^2}{\tau} & D_5 &= 1,7061 \frac{x^2}{\tau} \\ D_8 &= 0,3792 \frac{x^2}{\tau} & D_{10} &= 0,3046 \frac{x^2}{\tau} \end{aligned} \quad (65)$$

unde D cu indicii 4, 5, 8 și 10 reprezintă constanta de difuziune, calculată la diluții de 4, 5, 8 și 10 ori.

Mărimea x se citește pe micrometrul ocular și se exprimă în centimetri, iar timpul τ se măsoară cu cronometrul în secunde.

D depinde de concentrații și devine constant numai la concentrații mici ale soluției (soluri).

Bazându-se pe acelaș principiu, Wo. Ostwald¹⁾ a construit un aparat întrucâtva mai simplu.

Folosindu-se metoda lui Fürth au fost determinate constantele de difuziune ale coloranților și pe baza acestora a fost calculată raza micelilor²⁾ lor (Tab. 12).

Tabela 12

Constantele de difuziune și razele micelilor

(După Nistler³⁾)

Denumirea colorantului	r în $m\mu$	$D \cdot 10^6$	Denumirea colorantului	r în $m\mu$	$D \cdot 10^6$
albastru de Berlin	11,4	0,176	albastru de metilen	1,3	1,47
albastru bazic	7,5	0,318	roșu neutral . . .	0,7	2,7
albastru de metilen (după 5 zile) . . .	4,8	0,42	metil violet . . .	0,6	3,2
roșu de Congo . . .	1,8	1,1	safranina	0,6	3,42
rubiniu de Congo . . .	1,7	1,2			

1) Wo. Ostwald u. A. Quast, K. Z. 48, 83 (1929).

2) N. S. Scheinker, J. F. H. 8, 774 (1936).

3) A. Nistler, K. Beih, 31, 1 (1930).

R. Zuber ¹⁾ a elaborat o metodă, analoagă metodei lui Fürth pentru solurile incolore. Variația concentrației stratului care difuza se determină cu ajutorul indicelui de refracție.

Svedberg ²⁾ a propus determinarea concentrației c la diferite înălțimi ale unei coloane de lichid, în care se produce difuziunea de jos în sus și calcularea lui D după formula :

$$D = 0,1086 \frac{x_1^2 - x_2^2}{\tau \lg \frac{c_1}{c_2}} \quad (66)$$

unde x_1 și x_2 sunt distanțele straturilor de poziția inițială a stratului de soluție care difuzează iar c_1 și c_2 concentrația în aceste straturi după timpul τ dela începutul difuziunii.

În tab. 13 sunt date valorile constantei D pentru câteva soluri hidrofile

Tabela 13

Coefficientul de difuziune pentru unele soluri hidrofile

(după Herzog ³⁾)

Denumirea substanței	Temp. °C	$D \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} 10^7$	Denumirea substanței	Temp. °C	$D \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} 10^7$
Invertina	18	3,3	dextrina	9-10	7,6
Albumina de ou	18	5,9	rafinoza	18	35,5
Pepsina	18	7,0	glucoza	18	57

La determinarea constantei de difuziune a soluțiilor coloidale intervine următoarea particularitate a lor, care lipsește la soluțiile obișnuite — polidispersiunea. Valorile constantei de difuziune vor fi numai valori **medii**. Pentru a obține o constantă de difuziune, corespunzătoare unui grad de dispersiune dat, este necesară o prealabilă cercetare minuțioasă a solului dat, pentru a ne convinge de monodispersiunea lui.

Pe de altă parte, cercetând procesul difuziunii solurilor

1) R. Zuber, Z. Phys. 79, 280 (1930).

2) Th. Svedberg, Chimia coloizilor (traducere), 68, M. 1930.

3) R.P. Herzog, Z. Elektroch. 16, 1003 (1903); K. Z-2, 1, 3, 83 (1908).

polidisperse sau ale unor soluții de compuși macromoleculari, se poate efectua o analiză polidispersă a amestecului ¹⁾.

Plecând de la formula lui Einstein (54), Herzog deduce relația între coeficientul de difuziune și greutatea moleculară, presupunând că particula este sferică. Volumul particulei este egal cu $\frac{4}{3}\pi r^3$. Cunoscând densitatea particulei δ_K și numărul lui Avogadro N , vom obține pentru greutatea moleculară expresia:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \delta_K N$$

$$\text{sau}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{M}{\pi N \delta_K}}$$

Înlocuind r în formula (54) avem:

$$D = \frac{RT}{6\pi N \eta} : \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{M}{\pi N \delta_K}}$$

de unde

$$\frac{M D^3}{\delta_K} = \frac{R^3 T^3}{162 \pi^2 N^2 \eta^3}$$

Dacă solventul și temperatura sunt constante la toate determinările, atunci la $T=293$ vom avea:

$$\frac{R^3 T^3}{162 \pi^2 N^2 \eta^3} = 2,52 \cdot 10^{-14} = K$$

adică

$$M D^3 = K \delta_K \quad (67)$$

Dacă δ_K al coloizilor de cercetat poate fi considerat constant, ceea ce are loc la solurile organice, expresia (67) capătă forma:

$$M D^3 = K_1 \quad (67 a)$$

Folosind formula (67 a) se poate calcula greutatea moleculară. De ex. pentru albumina de ou se obține $M=62000$.

Noi am întâlnit prezența difuziunii la sistemele disperse în experiențele lui Perrin asupra repartiției echilibrate a unei sus-

1) S. E. Harin, Izv. Gos. n. i. in-ia col. chim. Voronej, N. 1, 68 (1934).

pensii de cauciuc. Particulele de cauciuc nu s'au putut depune la fund sub acțiunea forței gravitației, ci s'au repartizat la fundul vasului după concentrație crescândă. Cu fenomenul de difuziune s'a întâlnit și Svedberg, executând experiențele sale de sedimentare în ultracentrifugă. El a arătat că în acest caz este valabilă legea de repartiție a lui Perrin.

În laboratorul lui Svedberg s'a stabilit că soluțiile obișnuite se repartizează în ultracentrifugă după înălțimi, sedimentând analog particulelor coloidale.

Lamm ¹⁾ a dat o metodă exactă de determinare a variației concentrației cu timpul, observând variația indicelui de refracție al soluției în timpul difuziunii corpului dizolvat în solvent. Folosindu-se această metodă refractometrică, s'au determinat vitezele și constantele de difuziune ale unui șir de substanțe. Folosind metoda difuziunii se poate efectua analiza polidispersă a unor sisteme puternic dispersate, la care nu se pot aplica metodele sedimentometrice.

2. PRESIUNEA OSMOTICĂ

Primii cercetători care au determinat presiunea osmotică a solurilor au fost Pfeffer (1877) și Leuneberger (1892). Determinările lor au arătat că greutatea moleculară a particulelor coloidale este foarte mare. Determinările au fost aproximative și în general exista un dubiu asupra posibilității de determinare a presiunii osmotice la soluri.

Cercetările teoretice ale lui A. Einstein și M. Smoluchovski asupra mișcării browniene și clasicele lucrări experimentale ale lui J. Perrin și Svedberg au arătat că solurile au presiune osmotică în aceeași măsură ca și soluțiile obișnuite. Valoarea mică a presiunii osmotice, observată la soluri, se explică prin masa foarte mare a particulei coloidale în comparație cu molecula obișnuită, ceea ce rezultă clar din următoarele: Un sol de aur de 1% având particule de 1 μ are o presiune osmotică egală cu 0,00045 atm sau 0,34 mm coloană de mercur. Pentru ca acest sol să indice o presiune osmotică egală cu cea a unei soluții unimolare de cristaloid, ar trebui ca într'un litru de apă să fie dizolvate 50000 g de aur, gradul de dispersiune al particulelor lui fiind cel indicat.

1) O. Lamm, Nova Acta. Reg. Soc. Sci. Upsala (IV), 10, Nr. 6 (1937); K. Z. 91 10 (1940); A. Polson K. Z. 83, 172; 87, 149 (1939).

Presiunea osmotică se determină din ecuația :

$$P = \frac{R T}{N} \nu$$

unde ν = numărul particulelor coloidale în 22,4 l solvent,
 N = numărul lui Avogadro, $R = 0,0831$ l · atm/gram. mol.

$$P = \frac{0,0831}{6,06 \cdot 10^{23}} \cdot \nu T = 1,37 \cdot 10^{-25} \nu T$$

Deoarece, deobicei, mărimea ν este mică, mărimea P este și ea mică.

Așa se explică de ce adausurile mici de cristaloizi, care se găsesc deobicei în soluri pot să denatureze complet valoarea presiunii osmotice și s'o facă complet neverosimilă.

Cercetări foarte precise asupra determinării presiunii osmotice a albuminei din ou au fost făcute de Sørensen¹⁾. La această albumină s'a observat o presiune destul de mare, egală cu 86 cm coloană de apă la o concentrație de 22,66 grame la litru. Această valoare a presiunii osmotice este considerabilă. La majoritatea solurilor ea este mult mai mică, iar la unele, extrem de mică.

Determinarea presiunii osmotice a arătat, în special la soluțiile liofile, că nu se menține proporționalitatea între concentrație și mărimea P , așa cum ar rezulta din ecuațiile lui Clapeyron și Van der Waals²⁾; se observă o creștere mai rapidă a presiunii.

O mare dificultate la determinarea presiunii osmotice îl constituie faptul că particulele coloidale, după cum vom vedea mai târziu, sunt încărcate electric, din care cauză solurile posedă proprietățile electroliților. Inafară de aceasta, ionii de electroliți, care există întotdeauna în hidrosoluri, intrând în echilibru cu aceștia, schimbă foarte mult valoarea presiunii osmotice (vezi echilibrul lui Donnan).

3. PRESIUNEA DE VAPORI

Presiunea osmotică este legată de micșorarea presiunii de vapori a solventului prin relația :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{PM}{RT\delta}$$

1) S. R. L. Sørensen, C. r. trav. lab. Carlsberg. 12 (1915—1917).

2) G. S. Adair a A. Kroepelin, Proc. Roy. Soc. London, 126, 16 (1929). (1929).

unde p este presiunea de vapori a solventului pur la temperatura T Δp — scăderea presiunii de vapori a solventului după introducerea într'insul a unei oarecare cantități de substanță disolvată, P — presiunea osmotică produsă de substanța disolvată, M — greutatea moleculară a solventului, δ = densitatea lui și R — constanta gazelor.

Coborirea temperaturii de congelare sau creșterea temperaturii de fierbere ΔT , este legată prin următoarea ecuație de presiunea osmotică :

$$P = \frac{L\delta}{MT} \cdot \Delta T, \quad (68)$$

unde L este căldura latentă de vaporizare sau de fierbere a solventului și T — temperatura de fierbere sau de congelare.

Pentru soluțiile apoase, înlocuind valorile numerice L , δ , M și T vom avea :

pentru ridicarea temperaturii de fierbere

$$P = 59,2 \cdot \Delta T;$$

pentru coborirea temperaturii de congelare

$$P = 12,1 \cdot \Delta T.$$

Valoarea ΔT poate fi legată de valoarea greutateii moleculare m a substanței disolvate prin ecuația :

$$m = -\frac{C}{\Delta T} \cdot E \quad (69)$$

unde E este constanta ebulioscopică sau crioscopică a solventului, C , — cantitatea de substanță disolvată în 100 g de solvent.

Pentru apă E (la fierbere) = 5,1, iar E (la congelare) = 18,5. Există o serie de măsurători efectuate pentru determinarea greutateii moleculare a coloizilor prin metoda crioscopică. Prima lucrare este aceea a lui A. Sabaneev ¹⁾ (1891) iar mai târziu au fost făcute determinări de J. Duclaux ²⁾ și A. Dumanschi ³⁾; ultimul a determinat coborîrea temperaturii de congelare (prin metoda crioscopică) nu față de solventul pur — apa, ci față de ultrafiltrat — lichidul intermicelar (adică solventul împreună cu electroliții care-l însoțesc).

Această metodă este aplicabilă numai la solurile puternic dispersate, apropiate de soluțiile obișnuite. Valorile obținute variază foarte mult și nu dau rezultate care s'ar putea reproduce, căci adausurile care se găsesc în soluri denaturează determinarea.

1) A. Sabaneev, J. R. F. H. O. 23, 7, 80 (1891).

2) J. Duclaux, C. r. 148, 714 (1909).

3) A. Dumanschi, J. R. F. H. O. 43, 546 (1911).

XI. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ ȘI ENERGIA SUPERFICIALĂ

1. DISPERSIUNEA

Se știe că dispersiunea sistemului coloidal se găsește între limitele dela 10^5 până la 10^7 . De dispersiune este legată mărimea S_0 — **suprafața specifică** a sistemului; această mărime este considerabilă la sistemele coloidale, ceea ce dă un indiciu asupra mării valori a energiei superficiale a acestor sisteme. Suprafața specifică este egală cu gradul de dispersiune $\Delta = \frac{1}{a}$ (a — dimensiunea particulei), înmulțit cu coeficientul, care caracterizează forma geometrică a particulei. De ex. pentru o particulă de formă cubică coeficientul este egal cu 6, pentru o particulă sferică — 4,86. De aceea, ecuațiile pentru suprafața cubului și a sferei au forma :

$$S_{cub} = \frac{6}{a} = 6 \Delta$$

$$S_{sferă} = \frac{4,86}{a} = 4,86 \Delta$$

În tab. 14 sunt indicate datele, care caracterizează suprafața specifică a particulelor disperse care au formă cubică.

Tabela 14

Suprafața specifică a particulelor dispersate care au formă cubică

Dimensiunea cubului	Numărul particulelor ν	Gradul de dispersiune Δ	Suprafața specifică a particulelor S_0 cm.
1 cm	1	1	6
1 mm	10^3	10	$6 \cdot 10$
0,1 mm	10^6	10^2	$6 \cdot 10^2$
0,01 mm	10^9	10^3	$6 \cdot 10^3$
1 μ	10^{12}	10^4	$6 \cdot 10^4$
0,1 μ	10^{15}	10^5	$6 \cdot 10^5$
0,01 μ	10^{18}	10^6	$6 \cdot 10^6$
1 m μ	10^{21}	10^7	$6 \cdot 10^7$

Dacă forma particulei nu este sferică, atunci suprafața particulei va fi cu atât mai mare, cu cât ar fi mai mică asemănarea între forma particulei și cea a unei sfere. Suprafața specifică, adică suprafața tuturor particulelor, obținute dintr'un cm. cub de substanță este egală cu:

$$S_0 = \nu \cdot S_1$$

unde S_1 este suprafața unei particule, iar ν — numărul de particule, obținute dintr'un cm cub de substanță.

Deoarece, la dispersiune, forma particulei poate varia oricum, trebuie reținut că nu există o relație simplă între dispersiune și suprafața specifică; se poate spune numai că aceste mărimi **variază proporțional**. Proponționalitatea între Δ și S_0 există numai în acele cazuri, când forma particulelor nu se schimbă la mărunțire.

Mărimea suprafeței superficiale a particulelor coloidale este foarte mare și deaceia fenomenele de suprafață vor avea la un grad de dispersiune coloidal o importanță foarte mare în cadrul celorlalte însușiri ale sistemelor coloidale.

2. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

La suprafața de separație a două faze există un strat de molecule, care se deosebește considerabil prin însușirile lui de celelalte straturi ale fazelor limită.

Să presupunem că AB este suprafața de separație între faza lichidă (l) și faza gazoasă (g) (fig. 49).

Molecula situată în interiorul lichidului suportă o acțiune uniformă din partea moleculelor care o înconjoară; rezultanta acestor forțe moleculare este egală cu zero. Cu totul alta este acțiunea forțelor intermoleculare asupra unei molecule care se găsește la suprafața de separație. În acest caz forțele nu sunt orientate uniform în toate părțile, ci vor fi orientate numai spre interiorul fazei lichide și de-a-lungul suprafeței de separație. Forțele de atracție se pot neglija la faza gazoasă, căci moleculele

gazului sunt situate foarte departe una de alta. Un asemenea câmp de forțe pe suprafața lichidului creează o dispoziție specială a moleculelor, care, după cum indică lucrările lui Hardy, Harkins, Langmuir și Adam sunt de obicei orientate, în timp ce moleculele din interiorul lichidului sunt repartizate fără o ordine anumită.

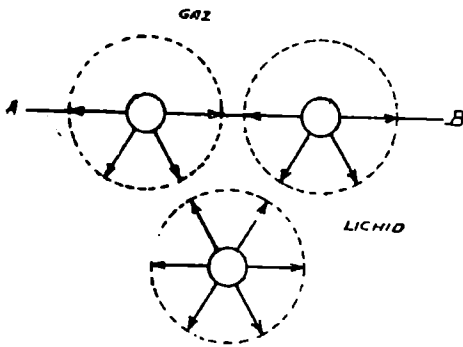


Fig. 49—Schema atracțiilor intermoleculare; circumferințele reprezentate prin linii continue reprezintă situația moleculelor; circumferințele reprezentate prin linii punctate arată sfera de atracție moleculară.

gazului sunt situate foarte departe una de alta. Un asemenea câmp de forțe pe suprafața lichidului creează o dispoziție specială a moleculelor, care, după cum indică lucrările lui Hardy, Harkins, Langmuir și Adam sunt de obicei orientate, în timp ce moleculele din interiorul lichidului sunt repartizate fără o ordine anumită.

Intr'o asemenea situație se vor găsi toate moleculele în apropierea suprafeței de separație, formând un strat superficial, a cărui adâncime este apropiată de dimensiunea sferei de acțiune a moleculelor.

Rezultanta forțelor care trage molecula spre interiorul lichidului, raportată la un cm pătrat de suprafață și îndreptată perpendicular pe suprafața de separație, dă o presiune normală, egală cu presiunea interioară a lichidului P_i . Valoarea P_i se determină din ecuația lui Van der Waals.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (70)$$

și este egală cu $\frac{a}{v^2}$. Valoarea presiunii interne P se determină în dyne sau în kilograme pe cm pătrat sau în atmosfere.

Tabela 15

Presiunea internă a câtorva lichide

Denumirea substanței	P_i in atm.
apă	11.000
alcoool	2.400
eter	1.400

În tab. 15 sunt date valorile presiunilor interne ale câtorva lichide.

Stratul superficial, diferit de toate straturile interioare de lichid, îl vom denumi **peliculă superficială**. Asemănarea lui cu o peliculă elastică este destul de mare, ceea ce se vede bine din următoarea experiență :

Să facem dintr'o soluție de săpun o peliculă pe cadrul de fier ABED, mărginită jos de o sârmă subțire (sau de un pai) DE (fig. 50). Pelicula obținută în acest interval și care constă din două suprafețe superficiale are o tensiune, care tinde să atragă sârma DE spre latura AB a cadrului; pentru a fi menținută în echilibru trebuie să aplicăm la DE o forță F , care echilibrează tensiunea peliculei, în momentul ruperii ei. În acest moment forța F va fi egală cu valoarea limită, care determină rezistența peliculei și care caracterizează forța de tensiune superficială.

Dacă vom face lățimea peliculei DE egală cu un cm atunci forța $F_0 = \frac{1}{2} F$ se va numi tensiune superficială și se măsoară în dyne pe centimetru. Tensiunea superficială F_0 se notează cu litera σ .

Mărimea tensiunii superficiale este diferită la diferite corpuri și reprezintă pentru ele o constantă fizică caracteristică. În tabela 16 sunt date valorile tensiunii superficiale σ pentru unele lichide.

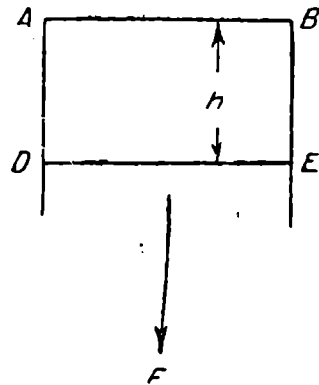


Fig. 50. — Schema formării peliculei superficiale.

Tabela 16

Tensiunile superficiale ale unor lichide și coeficienții lor de temperatură

Nr.	Substanța	σ în dyne/cm	t în °C	γ^1
1	mercur	465	20	— 0,00035
2	plumb	442	366	— 0,00029
3	clorură de bariu	180	960	— —
4	clorură de sodiu	114	801,0	— —
5	apa	72,75	20,0	— 0,0020
6	benzen	28,88	20,0	— 0,0035
7	octan	23,88	0	— —
8	brom	38,0	20	— —
9	acid formic	37,1	20	— —
10	acid acetic	23,5	20	— 0,0038
11	alcool metilic	23,0	20	— —
12	alcool etilic	22,3	20	— 0,0022
13	eter	16,5	20	— —
14	hidrogen	2	— 252	— —

Notă: substanțele 1—7 sunt date după Landoldt, substanțele 8—14 sunt date după Freundlich¹⁾.

Comparând datele pentru apă, alcool și eter din tabelele 15 și 16 vedem că presiunea internă a lichidului este aproximativ proporțională cu tensiunea lui superficială. Aceasta a fost indicat și de Laplace în anul 1807.

3. ENERGIA SUPERFICIALĂ

Să folosim schema noastră (fig. 50) pentru o altă deducție.

Să presupunem că alături de latura AB, egală cu un cm se găsește o soluție de săpun, care umectează latura AB și sârma DE. Cu ajutorul forței F vom deplasa sârma DE contra acțiunii superficiale cu o distanță de h cm; atunci forța F va efectua un travaliu

$$A = Fh = 2 F_0 h = 2 h \sigma$$

considerând $h = 1$, avem

$$A_0 = 2 F_0 = \sigma$$

adică tensiunea superficială este egală cu energia care trebuie cheltuită pentru a obține o peliculă, care să ocupe suprafața de 1 cm².

1) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3 Aufl. 1923.

Mărimea $A_0 = \sigma$ exprimă **energia liberă** a unității de suprafață. Dacă mărimea suprafeței este egală cu S , atunci energia superficială liberă a sistemului va fi egală cu:

$$A = S\sigma \quad (71)$$

Sistemele coloidale au o mare suprafață specifică S_0 (vezi tab. 14). De aici rezultă clar, că sistemele coloidale posedă o energie superficială cu atât mai mare, cu cât este mai mare gradul de dispersiune, care trebuie să fie mai mic decât cel molecular (adică să existe o suprafață fizică de separație). Pentru dispersiunile, cuprinse între limitele dela 10^5 până la 10^7 energia superficială este egală cu $6 \cdot 10^5$ până la $6 \cdot 10^7$, ceea ce pentru apă dă dela $4,2 \cdot 10^7$ până la $4,2 \cdot 10^9$ ergi, sau dela una până la 100 calorii pe cm cub de apă, adusă la un grad de dispersiune cuprins între limitele $10^5 - 10^7$.

Energia totală a unității de suprafață este egală cu

$$E = \sigma + q \quad (72)$$

unde q este cantitatea de căldură absorbită de sistem. Pe baza legii a doua a termodinamicii

$$q = - T \frac{d\sigma}{dT}$$

de unde

$$E = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (73)$$

Energia liberă a sistemului, efectuând un travaliu, tînd să se micșoreze, ceea ce devine posibil din cauza micșorării suprafeței S [vezi ecuația (71)].

4. INFLUENȚA TEMPERATURII

Valoarea tensiunii superficiale depinde liniar de temperatură, micșorându-se la creșterea temperaturii.

$$\sigma_t = \sigma_0 + \sigma_0 \gamma t \quad (74)$$

unde $\gamma = - \frac{d\sigma}{dt}$ este coeficientul de temperatură, care are semn

negativ, și care păstrează însușirea unei constante la temperaturi depărtate de punctul critic și variază brusc în apropierea lui, mărimea σ scade în acest caz foarte repede la 0.

Se obține o singură fază — faza gazoasă. In tab. 16 sunt date valorile lui γ .

In fig. 51 se vede dependența liniară a tensiunii superficiale σ de temperatură.

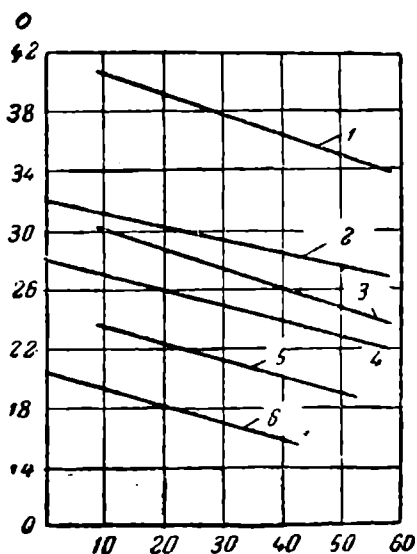


Fig. 51. — Relația între tensiunea superficială și temperatură.

1. bronura de etilcră; 2. parafină;
3. benzina; 4. capronat de etil;
5. heptan; 6. hexan.

de timp, când sistemul n'a ajuns încă în stare de echilibru.

Mărimea energiei superficiale totale (73) nu depinde de temperatură în acele intervale pentru care este valabilă formula (74).

Pentru lichidele compuse din molecule identice (**lichide neasociate**), valoarea constantă a tensiunii superficiale se stabilește repede, îndată după formarea suprafeței de separație. De ex., pentru benzen sunt suficiente 0,001 sec. Lucrurile stau altfel la lichidele asociate. In acest caz este necesar un oarecare interval de timp, pentru ca sistemul să ajungă în echilibru, cum s'a observat, de ex. la apă (tab. 17).

De aceea se distinge tensiunea superficială **statică**, corespunzătoare stării de echilibru și tensiunea superficială **dinamică**, obținută într'un moment oarecare

Tabela 17

Tensiunea superficială a apei la 16°

Timpul în secunde	σ în dyne/cm
0,0000	81,8
0,0007	80,0
0,0040	77,2
0,0080	74,6
∞	73,8

Tabela 18

Relația între tensiunea superficială și structura moleculei

Denumirea acidului	Greutatea moleculară	σ în dyne/cm
formic	46,02	37,48
propionic	74,05	26,57
isovalerianic	102,08	25,64
isocapronic	116,10	25,97

Tensiunea superficială depinde de structura moleculei. Această dependență poate fi urmărită în seriile omoloage ale compușilor organici. În tab. 18 sunt dați ca exemplu câțiva acizi din seria grasă: se vede că la creșterea greutateii moleculare, adică a radicalului hidrocarbonat, tensiunea superficială scade.

Relația între tensiunea superficială și structura moleculei a fost dată în anul 1921 de A. I. Bacinschi, iar în 1924 de fizicianul chimist Sugden¹⁾.

5. CURBURA SUPRAFEȚEI

Presiunea internă, îndreptată asupra moleculelor superficiale perpendicular pe suprafața lichidului, împiedică trecerea lor de pe suprafață în faza gazoasă: mărimea acestui impediment depinde de forma geometrică a suprafeței de separație: La o suprafață convexă forța de atracție este mai mare decât la una concavă. Aceasta se vede bine din fig. 52. Să presupunem că molecula *m* nu se găsește chiar la suprafață. Să ducem prin *m* un plan orizontal *MN*.

Atunci, moleculele care se găsesc sub acest plan tind să atragă molecula spre interior, iar moleculele care se găsesc deasupra planului *MN* tind să împingă la suprafață. E clar că forța care împinge molecula la suprafață va fi cu atât mai mare cu cât este mai gros stratul care

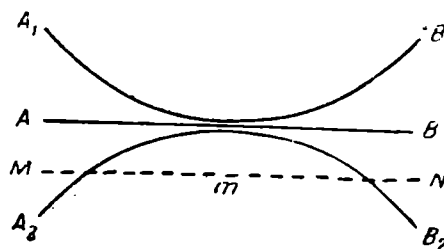


Fig. 52. — Influența meniscului asupra presiunii normale.

1) Sugden, J. Ch. Soc. 125, 1177 (1924). A. I. Cursanov Usp. chim. 2, 129 (1933)

se află deasupra ei. Se vede din figură, că deasupra moleculei se va găsi un strat mai subțire în cazul unei suprafețe concave $A_2 B_2$ și un strat mai gros, în cazul unei suprafețe convexe $A_1 B_1$. Probabil că presiunea normală este mai mare la suprafața concavă și mai mică la suprafața convexă, decât pe o suprafață plană. La cercetarea tuturor acestor cazuri trebuie reținut că molecula m nu trebuie să se găsească foarte aproape de suprafață, căci forțele de atracție intermoleculare acționează la distanțe foarte mici (nu mai mari de $5 \text{ m}\mu$); moleculele care se vor găsi mai departe, nu vor schimba valoarea forței de atracție internă.

Pentru o suprafață sferică a lichidului, a fost dată de Laplace (1807) următoarea relație între presiunea internă P_i și tensiunea superficială:

$$P_i = K \pm 2 \frac{\sigma}{R}, \quad (75)$$

unde K este presiunea normală pe suprafața plană a lichidului și R — raza de curbură a suprafeței sferice a lichidului. Pentru o suprafață concavă raza de curbură este pozitivă:

$$P_i' = K + 2 \frac{\sigma}{R}$$

iar pe suprafața convexă raza de curbură este negativă:

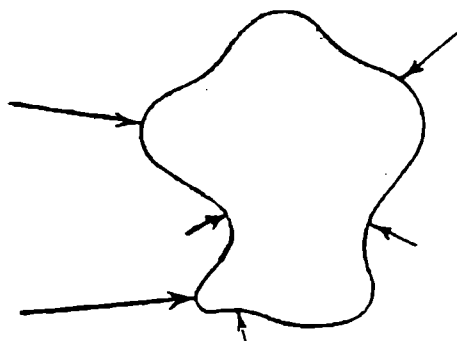


Fig. 53. — Suprafața liberă a lichidului.

$$P_i'' = K - 2 \frac{\sigma}{R}$$

astfel $P_i' > P_0 > P_i''$

unde $P_0 = K$ la $R = \infty$ (adică la o suprafață plană).

Nu este greu de arătat ce formă trebuie să aibă lichidul care se găsește numai sub acțiunea forțelor superficiale. Să presupunem că lichidul a ocupat o formă oarecare a suprafeței (fig. 53).

Atunci presiunea normală va fi mai mică la părțile concave ale suprafeței decât la cele convexe și din cauza presiunii neuniforme în diversele puncte, lichidul se va deplasa atât timp cât volumul nu va lua o formă geometrică, la care în fiecare punct al suprafeței se va aplica o forță constantă P , ceea ce va

fi posibil când raza de curbură va fi constantă în toate direcțiile suprafeței (la sferă).

Când lichidul se găsește sub acțiunea forței gravitației, picăturile de lichid se turtesc cu atât mai tare, cu cât volumul lor va fi mai mare. Numai picăturile mici au formă sferică, căci în acest caz presiunea internă are preponderență față de forța de gravitație.

6. ECUAȚIA LUI THOMSON

Se poate găsi relația între curbura suprafeței și presiunea de vapori. Să presupunem că avem un lichid, limitat de o suprafață convexă și că pe această suprafață se află molecula *m* (fig. 54, dreapta). Partea hașurată a circumferinței de lângă moleculă, reprezintă sfera de acțiune a moleculelor lichidului de dedesubt asupra moleculei *m*. Este clar, că moleculele lichidului de dedesubt vor atrage molecula *m* mai puțin în cazul unei suprafețe

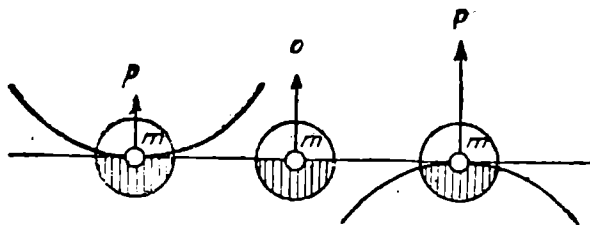


Fig. 54. — Relația între curbura suprafeței lichidului și tensiunea de vapori.

convexe, decât în cazul unei suprafețe concave (fig. 54, stânga) și că deci smulgerea moleculei (evaporarea) de pe suprafața convexă va fi mai ușoară decât de pe o suprafață plană sau concavă.

Astfel, la una și aceeași temperatură, presiunea de vapori a lichidului se prezintă în ordinea următoare:

$$p_{convex} > p_{plan} > p_{concav}$$

Prin aceasta se explică trecerea picăturilor mici în picături mari la distilarea izotermică.

Thomson ¹⁾ a dat o formulă, care leagă tensiunea superficială σ de presiunea de vapori p a lichidului pe o suprafață de lichid cu diferite raze de curbură. Pentru cazul a două picături

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4), 42, 448 (1871). Pentru deducerea formulei (76) vezi de ex. H. Freundlich, Kapillarchemie 1,54 4 Aufl. 1930.

ale unui aceluiaş lichid, care se găsesc la aceeaşi temperatură s'a găsit următoarea ecuaţie :

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma}{\delta} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right), \quad (76)$$

unde M este greutatea moleculară a vaporilor ; δ — densitatea lichidului. Expresia este pozitivă, când $r_2 < r_1$; atunci $p_2 > p_1$, adică picăturile mai mici (r_2) au o presiune mai mare. Dacă avem un sistem polidispers, atunci în sistem va începe distilarea izotermică, al cărei rezultat va fi dispariţia picăturilor mici şi formarea unui mic număr de picături mari.

O variaţie apreciabilă a presiunii de vapori se poate observa numai la picăturile foarte mici. Astfel, la picăturile de apă cu raze de 10^{-4} cm diferenţa este aproape imperceptibilă. Presiunea de vapori creşte cu 10% la o rază a picăturii de 10^{-6} cm; la $r = 10^{-7}$ cm presiunea creşte de două ori în comparaţie cu presiunea pe suprafaţa plană. De aici se vede, că la un grad de dispersiune coloidal ($10^6 - 10^7$) presiunea vaporilor saturaţi este mult mai mare, ceea ce trebuie să aibă importanţă pentru aerosolurile de tipul ceţurilor. În acestea trebuie să se producă, din cauza distilării izoterme, o variaţie a dispersiunii sistemului şi anume o micşorare a ei.

Ecuaţia lui Thomson nu este aplicabilă picăturilor cu rază mai mică de 10^{-7} cm.

Gazul (deasemenea şi vaporii) conţinut în bula de gaz care se găseşte în lichid este supus nu numai presiunii lichidului şi presiunii atmosferice care-l înconjoară, dar şi tensiunii superficiale, egală, conform ecuaţiei lui Laplace cu $\frac{2\sigma}{R}$. Astfel, pentru formarea la fierbere a unei bule de vapori cu raza R , este indispensabil ca presiunea lor să nu fie mai mică de $\frac{2\sigma}{R} +$ presiunea exterioară $H +$ presiunea hidrostatică h , sub care se află bula; deci presiunea vaporilor în bulă va fi egală cu :

$$H + h + \frac{2\sigma}{R}$$

De aici se vede, că la $H=1$ atm (neglijând mărimea h , care e foarte mică) apa va fierbe nu la 100° , ci ceva mai sus. Astfel, dacă la fierbere se formează bule cu raze de 10^{-4} cm,

presiunea $\frac{2\sigma}{R}$ va fi egală cu 1,4 atm; dacă am adăuga la aceasta presiunea exterioară de 1 atm., fierberea în bulă ar trebui să se producă la presiunea de 2,4 atm., adică la 126°. Fierbând la 126° apa formează aproape instantaneu o mare cantitate de vapori, care pot face ca apa să se reverse din vas. Acest fenomen se observă de oricine în laborator; chimistul se luptă cu el, introducând în lichid capilare sudate la un capăt. Acest fenomen este foarte periculos pentru cazanele cu aburi. Introducerea corpurilor poroase cu aer închis în pori anihilează supraîncălzirea, aerul dând bule în care formarea vaporilor de lichid (fierberea) se face ușor. Lichidul care se găsește în capilar are o tensiune de vapori echilibrată — deasupra suprafeței concave (apă în capilar de sticlă) ceva mai mică, iar deasupra suprafeței concave ceva mai mare decât deasupra unei suprafețe plane. Relația între tensiunea de vapori și raza capilarului se determină prin cunoscuta ecuație a lui Thomson.

Există sisteme disperse care se compun dintr'o masă de capilare; de ex.—rocele, turba, materialele poroase de construcție. În asemenea sisteme poroase, care conțin lichid, se produce distilarea izotermică, la care lichidul (apa), care udă corpul poros va distila de la meniscurile cu raze mai mari pe meniscuri cu raze mai mici, din care cauză se va produce transmutarea lichidului (apei) în sistemul dispers poros. Este clar că o asemenea transmutare este posibilă numai cu condiția ca meniscurile să fie prezente în însuși interiorul sistemului.

7. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ LA LIMITA ÎNTRE DOUĂ LICHIDE

Am cercetat mai sus cazul tensiunii superficiale la limita lichid-gaz. Un fenomen analog are loc și la limita între două lichide nemiscibile; el se complică întrucâtva prin faptul că, în acest caz avem de-a-face nu cu lichide pure, ci cu soluțiile saturate ale primului lichid în al doilea și invers.

Tensiunea superficială la limita lichid-lichid nu se stabilește deodată, pentru motivul că la început trebuie să se formeze două soluții de lichide, saturate unul cu celălalt și abia după aceea se va stabili tensiunea superficială statică. Cunoscând tensiunea superficială a celor două soluții saturate se poate calcula tensiunea

superficială la limita între două faze lichide după regula dată de Antonov ¹⁾, care se exprimă prin ecuația:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B, \quad (77)$$

unde σ_A este tensiunea superficială a soluției lichidului A saturată cu lichid B, σ_B — tensiunea superficială a soluției saturate de lichid B cu lichidul A.

Datele indicate în tab. 19 arată cât de bine corespunde ecuația lui Antonov cu realitatea.

Tabela 19

Tensiunea superficială la limita între două faze lichide

Fazele lichide	t în °C	σ_A	σ_B	σ_{AB}	
				calculat	observat
apă—benzen	19	63,2	28,8	34,4	34,4
apă—cloroform	18	59,8	26,4	33,4	33,3
apă—eter	18	28,1	17,5	10,6	10,6
apă—anilină	26	46,4	42,2	4,2	4,3

La urcarea temperaturii, mărimea σ_{AB} scade, iar la temperatura critică de disolvare a lichidelor unul într'altul, devine egală cu zero. Variația tensiunii superficiale cu temperatura, la temperaturi îndepărtate de punctul critic, se supune aceleiași relații liniare, ca și variația tensiunii superficiale la limita lichid-gaz [formula (74)].

La limita lichid-lichid sunt valabile aceleași legi. Presiunea normală depinde de curbura suprafeței, din care cauză lichidul, care nu se găsește sub influența unei forțe exterioare orientate, de ex. forța gravitației, ia forma unei sfere. Nu este greu de obținut sfere destul de mari de anilină (cu diametrul de 2—3 cm) turnând anilină într'o soluție apoasă de sare de aceeași greutate specifică.

Soluțiilor li se pot aplica legile gazelor. Deaceea picăturilor din faza lichidă li se poate aplica ecuația (76); unde mărimile p vor fi presiunile osmotice ale soluțiilor saturate asupra picături-

1) G. Antonov, J. Chim. phys. 5, 372 (1907).

lor cu raze r_1 și r_2 în mediul lichid. Cum însă presiunea osmotică este proporțională cu concentrația corpului dizolvat, ecuația (76) se poate scrie pentru limita lichid-lichid sub forma următoare:

$$\frac{RT}{M} \cdot \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sigma}{\delta} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right), \quad (78)$$

unde c_1 = solubilitatea (concentrația) picăturilor de rază r_1 , iar c_2 — solubilitatea picăturilor de rază r_2 .

8. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ LA LIMITA UNUI CORP SOLID

Tensiunea superficială are loc și la limita între faza solidă și faza gazoasă sau lichidă. Totuși, analogia cu suprafața lichidului se obține numai în cazul unui solid amorf, căci în multe cazuri starea amorfă poate fi considerată ca fiind starea unui lichid în suprarăcire. Corpurile solide se caracterizează printr'o structură cristalină, care introduce o mare complicație în noțiunea de tensiune superficială la limita fazei solide. În acest caz trebuie avut în vedere faptul că tensiunea superficială a diferitelor fețe ale cristalului este diferită, în timp ce picătura de lichid constă din molecule. Cristalul în nodurile rețelei cristaline poate fi compus din atomi (ioni) sau radicali.

Ca o urmărire a prezenței forțelor rețelei cristaline, cristalul care se găsește în echilibru nu are forma unei sfere, ci a unui poliedru.

Poliedrul cristalin are o formă echilibrată, în cazul când suma energiilor superficiale a tuturor fețelor este minimă:

$$\Sigma S\sigma = \min.$$

Deduția care se poate trage din egalitatea dată este următoarea: la o creștere liberă a cristalului, cel mai bine se dezvoltă fețele, care au o tensiune superficială minimă. (principiul Gibbs-Curie¹⁾).

În afară de semnele distinctive indicate, care caracterizează tensiunea superficială, cristalele au și însușiri comune cu însușirile suprafețelor lichide. Una din însușirile analoage cu ale lichidelor este dependența tensiunii de vapori de mărimea cristalelor; astfel ecuația (76) se poate aplica și la sublimarea izotermică a prafurilor fine de ex. a mentolului, salolului ș.a.²⁾ A

1) G. V. Vulf, Cristalele; formarea aspectului și structura, 30-36 M. 1917.

2) P. Pavlov, Z. Phys. Ch. 68, 316 (1910); vezi răspunsul lui Meissner Z. anorg. Ch. 110, 169 (1920).

fost deasemenea observată coborîrea temperaturii de topire a pulberilor fine (Küster, Pavlov,¹⁾ în fine Ostwald²⁾ și Hulett³⁾, folosind formula (78) și cercetând solubilitatea pulberilor fine în comparație cu solubilitatea obișnuită a cristalelor mari a determinat tensiunea superficială a gipsului și a sulfatului de bariu. Mai târziu, experiențele au fost repetate ⁴⁾ și completate ⁵⁾, au fost introduse anumite rectificări și calcule și observațiile anterioare s'au confirmat.

Corpurile sub formă de pulberi, cu grăunții având dimensiuni de zecimi de microni, posedă o solubilitate mult mărită. Folosind ecuația (78), se poate calcula tensiunea superficială a corpurilor solide. În tab. 20 sunt indicate datele luate din lucrările autorilor mai sus citați.

Solubilitatea diferită a particulelor sistemelor polidisperse are mare importanță. Din cauza solubilității inegale a particulelor, sistemul polidispers nu este în echilibru. Echilibrul va interveni numai atunci când sistemul polidispers va trece într'unul mai monodispers, ale cărui particule vor avea aceeași solubilitate și care fenomen va fi însoțit de dispariția particulelor mici.

Tabela 20

Dependența solubilității și tensiunii superficiale de mărimea particulei

Sărurile	Parametrul transversal al particulei în μ	Creșterea solubilității în %	σ în dyne/cm	t în $^{\circ}\text{C}$
Pb I ₂	0,4	2	130	30
Ca SO ₄ · 2H ₂ O	0,2—0,5	4—12	370	30
Ag ₂ Cr O ₄	0,3	10	575	26
Sr SO ₄	0,25	26	1400	30
Ba SO ₄	0,7	80	1250	25

1) P. Pavlov, Z. phys. Ch. 65, 1,545 (1900); 74, 562 (1910).

2) W. Ostwald, Z. phys. Ch. 34, 503 (1900).

3) G. Hulett, Z. phys. Ch. 37, 385 (1901); 47, 357 (1904); J. Alexander, Colloid Chemistry 1, 637, N. Y. 1926.

4) W. Jones, Z. Phys. Ch. 82, 448 (1913).

5) M. R. Dundon, J. Am. Ch. Soc. 45, 2479—2658 (1923). G. Glastone, J. Ch. Soc. London, 119/1689 (1922).

Prin marea solubilitate a particulelor puternic disperse se explică o serie de fenomene, ca de ex. solubilitatea considerabilă în acid clorhidric a oxizilor Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , obțineți în acelaș mod, la o mărunțire până la 1μ și complecta insolubilitate a bucășilor mari ¹⁾, apoi — recristalizarea pulberilor fine expuse în aer umed ²⁾.

9. METODELE DE DETERMINARE A TENSIUNII SUPERFICIALE

În prezent, valoarea tensiunii superficiale se determină cel mai des prin următoarele metode:

- a) ascensiune în capilare;
- b) cântărirea picăturilor;
- c) metoda cu „cadru“;
- d) presiunea maximă a bulei de gaz.

Dăm mai jos descrierea acestor metode.

Metoda ascensiunii în capilare este bazată pe bine cunoscuta proprietate a lichidului, care udă complect pereții capilarului de rază r , de a se ridica sub acțiunea forței (fig. 55)

$$f = 2 \pi r \sigma$$

și de a trage după sine o coloană h de lichid, de densitate δ , a cărei greutate este egală (în dyne) cu

$$f_1 = \pi r^2 h \delta g$$

unde g este accelerația gravitației care trebuie introdusă pentru a exprima forța f_1 în dyne, ca și forța f . Când f va fi egal cu f_1 sistemul va fi în echilibru și vom avea

$$\sigma = \frac{r g}{2} h \delta$$

de unde, cunoscând r , g , δ și măsurând h putem determina mărimea σ .

Ecuția indicată se poate aplica lichidelor care udă complect pereții capilarului; în celelalte cazuri trebuie ținut seama de un-

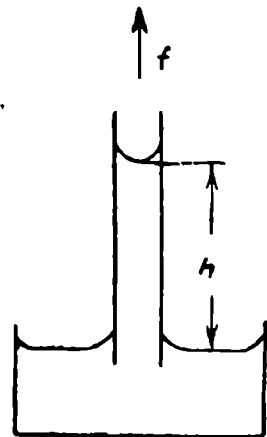


Fig. 55.- Schema ascensiunii capilare a lichidului.

1) Pradzus, Z. phys. Ch. 92, 227 (1917).

2) S. G. Lipsett, F. Johnson a. O. Maass. J. Am. Ch. Soc. 49, 925, 1940 (1927).

ghiul de umectare, lucru despre care se va vorbi mai târziu. Prin această metodă se determină tensiunea superficială statică.

Metoda cântăririi picăturii care se desprinde se aplică foarte des; ea este bazată pe următorul fapt: dacă printr'un **stalagmometru** (o pipetă, care are un tub capilar, 1, cu un capăt șlefuit 2, fig. 56) se trece un lichid, atunci acesta, scurgându-se, formează picături, care atingând greutatea limită R , se vor desprinde. Greutatea picăturii care se desprinde poate fi considerată cu destulă exactitate proporțională cu σ adică:

$$P = K\sigma$$

Volumul v al lichidului în pipetă este cunoscut. Dacă se numără picăturile n , formate din acest volum atunci

$$P = \frac{v\delta}{n} g$$

sau

$$K\sigma = \frac{v\delta}{n} g$$

de unde

$$\sigma = \frac{v\delta}{n} \cdot \frac{g}{K}$$

O asemenea pipetă — stalagmometrul — a fost construită de Traube.

Pentru a elimina coeficientul $\frac{g}{K}$ stalagmometrul se umple cu un lichid cu tensiune superficială cunoscută σ_0 , de ex. cu apă (vezi tab. 21), benzen și se determină numărul de picături n_0 atunci

$$\sigma_0 = \frac{v\delta_0}{n_0} \cdot \frac{g}{K} \quad (81)$$

Impărțind ecuațiile (80) la (81) vom avea:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{n_0}{n} \cdot \frac{\delta}{\delta_0}$$

sau

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0}{n} \cdot \frac{\delta}{\delta_0} \quad (82)$$



Fig. 56.
Stalagmo-
metrul.
1. Tub capilar.
2. Capăt șlefuit

Metoda cu „cadru“ a fost introdusă în practică de Dunouy ¹⁾. Un inel de platină suspendat se pune în contact cu suprafața lichidului (lig. 57). Forța f , care trebuie aplicată firului pentru a desprinde inelul de lichid este egală cu σ înmulțit cu l — lungimea peliculei cu două fețe, lipită de inel și care se desprinde odată cu el, adică :

$$f = 2 l \sigma$$

Lungimea peliculei este egală cu lungimea sârmei inelului (în cm); forța f se exprimă în dyne.

Prin metoda lui Dunouy a fost determinată tensiunea superficială a multor substanțe.

Metoda presiunii maxime a bulelor a fost elaborată de P. A. Rebinder ²⁾. Metoda este bazată pe principiul ecuației lui Cantor ³⁾.

$$\sigma = \frac{rp}{2} \quad (83)$$

unde r este raza capilarului, p = presiunea maximă în dyne pe cm^2 la care se sparge bula de aer în lichidul care se studiază.

Dacă se ia un lichid cu σ_0 cunoscut (vezi tab. 21) și se determină presiunea p_0 , folosind acelaș capilar, vom obține :

$$\sigma_0 = \frac{rp_0}{2} \quad (84)$$

Împărțind ecuația (83), la (84) vom avea :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{p}{p_0}$$

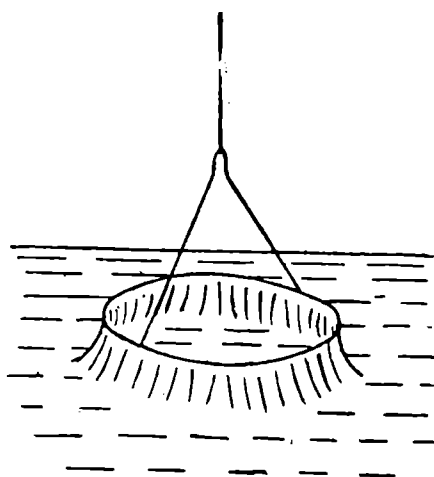


Fig. 57. Ruperea inelului

1) H. Hoimes, Ghid de laborator pentru lucrări de chimie coloidală (traducere) M. 1935.

2) S. A. Voznesenschi și P. A. Rebinder, Ghid pentru lucrări de laborator de chimie fizică, 303 (1928).

3) M. Cantor, Ann. Phys. 47, 399 (1892).

sau

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{p}{p_0} \quad (85)$$

Astfel, măsurând p și p_0 în înălțimile coloanelor de lichid în manometru și cunoscând σ_0 putem găsi σ .

În loc de aer, se poate sufla în lichid prin capilar picături dintr'un alt lichid și, măsurând presiunea, se poate determina tensiunea superficială la limita lichid — lichid, ceea ce este foarte important de știut, de exemplu la studiul stabilității unei emulsii.

În același mod se poate folosi și stalagmometrul pentru determinarea tensiunii superficiale la limita lichid-lichid.

Prin ultimele trei metode se determină, în general, tensiunea superficială dinamică. Numai în acele cazuri când echilibrul stratului superficial se stabilește repede, iar detașarea picăturii, înelului sau spargerea bulei se produce încet, valoarea obținută va corespunde tensiunii superficiale statice.

În afară de metodele enumerate mai există și multe altele.

Tabela 21

Tensiunea superficială a apei la diferite temperaturi

t în C°	σ în dyne/cm	t în C°	σ în dyne/cm
-5	76,42 ± 0,30	20	72,75 ± 0,05
±0	75,64 ± 0,20	25	71,97 ± 0,05
5	74,92 ± 0,10	30	71,18 ± 0,05
10	74,22 ± 0,05	60	66,18 ± 0,05
15	73,49 ± 0,05	90	60,75 ± 0,20
18	73,05 ± 0,05	100	58,85 ± 0,20

Tabela 21 conține valorile σ pentru apă, necesare la folosirea formulelor (82) și (85).

XII. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ ȘI ENERGIA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR. ADSORBȚIA

În capitolul precedent s'au cercetat fenomenele superficiale care se petrec la suprafața de separație a substanțelor pure, individuale. În realitate, mediile de dispersiune sunt de obicei soluții de electroliți, de neelectroliți, sau soluții de ambele categorii. Prezența corpurilor dizolvate îngreunează considerabil fenomenul la suprafața de separație între faze. Capitolul de față este dedicat cercetării unor asemenea sisteme.

1. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

Dacă în locul unui lichid pur avem o soluție, în acest caz, la suprafața de separație apare o tensiune superficială σ , care va depinde nu numai de caracterul lichidului luat, ci și de caracterul și concentrația c a substanței dizolvate. Expresia pentru energia liberă va fi analoagă cu (71):

$$A = S\sigma$$

Pentru un lichid pur anumit, mărimea A putea să varieze numai în funcție de variația mărimii S . La soluții, energia A variază și în funcție de concentrația substanței dizolvate. În acest caz pot exista trei posibilități:

1) Pe măsura creșterii concentrației substanței dizolvate, tensiunea superficială se micșorează.

$$-\frac{d\sigma}{dc} > 0$$

2) Pe măsura micșorării concentrației substanței dizolvate, tensiunea superficială se mărește.

$$-\frac{d\sigma}{dc} < 0$$

3) Substanța dizolvată nu schimbă tensiunea superficială :

$$-\frac{d\sigma}{dc} = 0$$

Să cercetăm fenomenele legate de variația tensiunii superficiale. Variația tensiunii superficiale se produce din cauza acumulării substanței dizolvate în stratul superficial, putându-se observa că această cantitate de substanță din stratul superficial nu este egală cu cantitatea de substanță într'un strat de soluție de aceeași grosime. Un asemenea fenomen se numește **adsorbție**.

Adsorbția poate fi **pozitivă** sau **negativă**, în funcție de faptul dacă în stratul superficial se produce o mărire sau o micșorare a cantității de substanță. Cantitatea de substanță adsorbită se determină după excesul de substanță în stratul superficial, raportat la 1 cm² de suprafață și se notează cu litera Q . Este evident, că la o adsorbție pozitivă $Q > 0$ iar la una negativă $Q < 0$.

După cum se știe din termodinamică, energia liberă $A = S\sigma$ trebuie să se micșoreze în cazul unui proces izotermic ceea ce la o valoare constantă a suprafeței S trebuie să ducă la o micșorare a valorii σ , iar aceasta este posibil la creșterea concentrației substanței dizolvate. În consecință $-\frac{d\sigma}{dc} > 0$, ceea ce duce la acumularea substanței în pelicula superficială, adică suntem în cazul unei adsorbții pozitive $Q > 0$. Dacă n'ar exista procesul de difuziune, substanța dizolvată ar ocupa în întregime pelicula superficială și ar da o tensiune superficială minimă. Totuși, în soluții acționează forțele de difuziune, care tind să creeze o concentrație uniformă în întreaga masă a soluției. Aceste două procese duc, când temperatura este constantă, la **isoterma de adsorbție**.

Prima concluzie care se poate trage din cele expuse este următoarea: substanțele care se adsorb pozitiv, au o valoare mai mică a tensiunii superficiale decât solventul.

Substanțele care coboară tensiunea superficială, produc această acțiune chiar la o concentrație mică și se numesc **tensioactive**; pentru ele are loc următoarea condiție:

$$Q > 0$$

și

$$-\frac{d\sigma}{dc} > 0$$

Pentru apă, care este un solvent cu tensiune superficială mare, foarte multe substanțe vor fi tensioactive, căci valoarea tensiunii lor superficiale este mai mică, decât a apei (vezi tab. 16 și 18 la pag. 126 și 129). De aceea, pentru apă, luată ca solvent, vor fi tensioactive foarte multe substanțe organice ca alcoolii, acizii ș. a.

În tabela 22 sunt date exemple de variație a tensiunii superficiale a apei în funcție de dizolvarea unei substanțe tensioactive.

Tabela 22

Tensiunea superficială a apei în funcție de prezența substanțelor tensioactive

Soluțiile	σ în dyne/cm	Soluțiile	σ în dyne/cm
acetamida	71,1	alcool propilic	63,3
acid malic	70,8	propil-amino	62,4
acid formic	70,1	acid butiric	55,1
acid acetic	68,9	acid isobutiric	54,1
acetona	66,6	acid iso valerianic	43,1
acid propionic	64,4		

Observație. Tensiunea superficială a apei $\sigma = 71,6$; $t = 15^\circ$; concentrația substanței în soluție 0,125 moli (după Landoldt—Börnstein, 1927).

În fig. 58 este dată o serie de izoterme $\sigma = f(c)$ ale soluțiilor apoase de substanțe tensioactive. La cercetarea curbelor se vede că diferite substanțe schimbă diferit tensiunea superficială a soluției la creșterea concentrației lor. Cu cât substanța este mai tensioactivă, cu atât mai brusc coboară isoterma.

B. Șișcovchi ¹⁾ a găsit empiric relația între tensiunea superficială σ_0 a solventului, tensiunea superficială σ a soluției și concentrația ei c , sub forma următoarei ecuații:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = B \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right) \quad (86)$$

sau

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - B \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right)$$

unde A și B sunt constante.

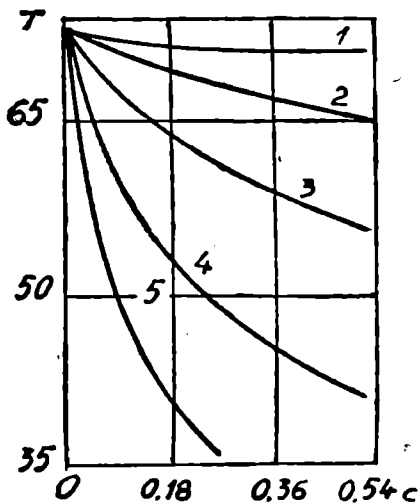


Fig. 58. Izotermele $p = f(c)$ ale soluțiilor apoase de substanțe tensioactive (acizi).
1. Acid formic; 2. acid acetic; 3. acid propionic; 4. acid butiric; 5. acid iso valerianic.

1) B. Șișcovschi, Z. phys. Ch. 64, 385 (1908).

În cazul când substanța disolvată mărește tensiunea superficială, energia A trebuie să crească; deaceia procesul acumulării substanței în stratul superficial nu va avea loc dela sine și va fi necesară prezența forțelor de difuziune, pentru ca în stratul superficial să treacă o cantitate oarecare de substanță, care este probabil mai mică, decât cea din straturile interioare. În acest caz avem adsorbție negativă, pentru care

$$Q < 0 \text{ și } -\frac{d\sigma}{dc} < 0$$

Ca exemple de substanțe care dau la suprafața apei adsorbție negativă vom cita multe săruri anorganice.

În tab. 23 sunt indicate date care caracterizează variația tensiunii superficiale a apei la disolvarea sărurilor anorganice.

Tabela 23

**Influența sărurilor anorganice asupra σ apei
(Concentrația sărurilor în ‰)**

NaCl ($t=18^{\circ}$)		H ₂ SO ₄ ($t=18^{\circ}$)		Na ₂ SO ₄ ($t=18^{\circ}$)		Na ₂ CO ₃ ($t=18^{\circ}$)	
‰	σ	‰	σ	‰	σ	‰	σ
0,00	72,41	0,00	72,82	0,00	72,47	0,00	74,12
7,65	74,80	6,57	72,88	4,91	73,79	6,60	76,52
13,68	76,93	12,70	73,48	12,73	75,52	10,50	76,98

Poate exista și al treilea caz, când substanța disolvată nu schimbă tensiunea superficială. În acest caz, energia A nu ia parte la proces, adsorbția lipsește și avem:

$$Q = 0 \text{ și } \frac{d\sigma}{dc} = 0$$

Un exemplu de substanță care influențează foarte puțin asupra variației tensiunii superficiale este zahărul, ceeace se vede din datele indicate în tab. 24.

În cazul unui solvent cu o valoare mică pentru σ , majoritatea substanțelor, care se dizolvă în el, vor mări tensiunea lui specifică, adică vor fi superficial inactive, sau se vor adsorbi negativ; în apă, aceste substanțe au fost superficial active și s'au adsorbit pozitiv.

Tabela 24

Tensiunea superficială a soluțiilor de zahăr (temperatura 18°)

Conținutul de zahăr în soluție (în%)	σ în dyne/cm.
0,00	72,28
8,71	72,76
10,73	73,13
23,63	73,47

2. ISOTERMA LUI GIBBS

Fizicianul-chimist american Gibbs (1876) a dat pentru isoterma de adsorbție ¹⁾ următoarea ecuație:

$$Q = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \tag{87}$$

unde c este concentrația substanței în moli, $R = 8,313 \cdot 10^7$ ergi (constanta gazelor) și T — temperatura absolută, la care decurge procesul.

Ecuația dată determină starea de echilibru a sistemului, care se stabilește după un timp oarecare, măsurat de obicei în fracțiuni de secundă. În unele cazuri, în prezența compușilor macromoleculari (de ex. a săpunului) stabilirea echilibrului durează câteva ore.

Din ecuația lui Gibbs se vede că procesul de adsorbție depinde în primul rând de mărimea $\frac{d\sigma}{dc}$, care este măsura pentru capacitatea substanței de a micșora energia superficială liberă.

Rebinder ²⁾ a propus ca această mărime să fie notată cu G în onoarea lui Gibbs și să fie denumită **activitate superficială**.

Ecuația dată a adsorbției este aplicabilă numai cazurilor ideale și soluțiilor diluate. În cazul când soluțiilor nu li se pot aplica ecuațiile gazelor perfecte (soluții concentrate) concentrația c trebuie înlocuită cu activitatea a a moleculelor dizolvate ³⁾.

1) Deducerea formulei lui Gibbs vezi E. C. Raydil, Chimia fenomenelor superficiale (trad.) 43, M.—L. 1936.

2) R. A. Rebinder, J. R. F. H. O. 56, 530 (1925).

3) G. Lewis și M. Rendall, Termodinamica chimică (trad.) L. 1936.

Intre activitate și concentrația obișnuită există relația :

$$a = cf,$$

unde a este activitatea și f — coeficientul de activitate, care variază cu concentrația c .

Pentru soluțiile diluate, care se supun legilor gazelor perfecte :

$$a = c \text{ și } f = 1$$

La aplicarea ecuației lui Gibbs trebuie avut întotdeauna în vedere că ea dă dependența adsorbției de activitatea, iar nu de concentrația moleculelor.

Pentru a putea folosi ecuația (87) pentru calcularea valorii G , trebuie să cunoaștem concentrația și micșorarea tensiunii superficiale $\Delta\sigma$ la o mărire a concentrației soluției cu Δc . Atunci, egalând

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{d\sigma}{dc} = G$$

și cunoscând pe c , putem determina Q în moli. Determinarea valorii activității superficiale se poate face grafic, după următoarea metodă :

Se determină valorile σ pentru diferite concentrații. Se introduc aceste valori în diagramă și se obține o curbă (fig. 59). În punctele curbei $\sigma = f(c)$, corespunzătoare concentrațiilor c_1, c_2, c_3, \dots se duc tangente care formează cu axa absciselor unghiurile $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$

Nu este greu de a determina acum

$$G = \frac{d\sigma}{dc} = \operatorname{tg}\varphi,$$

Valorile G_1, G_2, G_3, \dots corespunzătoare concentrațiilor c_1, c_2, c_3, \dots se înmulțesc cu $-\frac{c_1}{RT}$, $-\frac{c_2}{RT}$ și se obțin valorile Q_1, Q_2, Q_3, \dots . Introducând în diagramă $Q = f(c)$ vom obține curba isotermei de adsorbție a lui Gibbs (vezi fig. 59).

Isoterma de adsorbție posedă următoarea însușire : la concentrații mari Q ia o valoare limită Q_∞ și aceasta arată, că începând de la o concentrație oarecare nu se mai observă o mă-

rire ulterioară a adsorbției, ci se produce saturația limită a suprafeței adsorbante. In acest timp $\frac{d\sigma}{dc} = 0$. Să prezentăm ecuația (87) sub forma :

$$Q \frac{dc}{c} = - \frac{d\sigma}{RT}$$

sau

$$Q d \ln c = - \frac{d\sigma}{RT}$$

de unde

$$Q = - \frac{l}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln c} \quad (88)$$

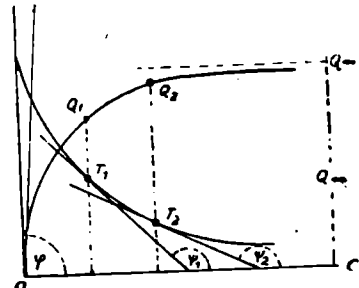


Fig. 59. Isotherma de adsorbție a lui Gibbs $Q=f(c)$.

Ecuația obținută arată că felul în care se exprimă mărimea c nu are importanță pentru Q , care este întotdeauna exprimat în molecule-gram, dacă R se raportează la molecula-gram. Modul în care este exprimată concentrația soluției date este astfel complet indiferent. De aici rezultă concluzia : având o concentrație necunoscută, se poate determina isoterma de adsorbție a substanței luate.

Să scriem ecuația lui Gibbs sub forma :

$$Q = - \frac{n \Delta c}{RT} \cdot \frac{\Delta \sigma}{\Delta c}$$

unde

$$n \Delta c = c$$

de unde

$$Q = - \frac{n}{RT} \cdot \Delta \sigma \quad (89)$$

Să presupunem că avem de cercetat o soluție de concentrație necunoscută ; trebuie găsită isoterma de adsorbție a substanței dizolvate. Luăm 1 cm³ din această soluție și îi adăugăm 9 cm³ apă, apoi luăm 2 cm³ de soluție și îi adăugăm la 8 cm³ apă, 3 cm³ — 7 cm³, 4 cm³ — 6 cm³ ș.a.m.d. Vom obține 10 soluții diferite, la care concentrațiile variază cu Δc ; determinăm acum tensiunile lor superficiale. Obținem un șir de valori

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots$ Făcând scăderile $\sigma_1 - \sigma_2, \sigma_2 - \sigma_3, \dots$ găsim $\Delta\sigma$. În cazul nostru $n = 10$. Astfel, n este cunoscut, $\Delta\sigma$ este de asemenea cunoscut din experiență; de aici, folosind ecuația (89), determinăm mărimea Q în moli. Determinări după formula (89) au fost făcute de N. Beni ¹⁾ asupra sucului de difuziune obținut din sfecla de zahăr uscată.

La rezolvarea problemelor practice se întâmplă foarte des să avem de a face cu soluțiile unor substanțe necunoscute și de concentrație necunoscută. Prin metoda noastră este ușor de studiat adsorbția acestor substanțe, folosind formula (89) transformată.

Ecuația lui Gibbs a fost supusă unui control experimental direct ²⁾. În acest scop s'a suflat încet aer printr'o soluție. Fenomenul de adsorbție exista la suprafața fiecărei bule formate, substanța adsorbită în acest fel era transportată de bulă în partea de sus a aparatului, ceea ce avea ca rezultat o mărire a concentrației în acest loc. Măsurând diametrul bulelor și numărul lor, se calcula suprafața, iar după creșterea concentrației soluției în partea superioară a aparatului se determina cantitatea de substanță adsorbită pe suprafața bulelor, de unde se calcula valoarea Q .

Activitatea superficială crește mult în seriile omoloage ale compușilor organici, ceea ce se vede din tabela 25, unde sunt date valorile lui G .

Tabela 25:

Activitatea superficială în serie omoloagă a acizilor grași

Acizii	Formula	G	$\frac{\Delta\sigma_n + 1}{\Delta\sigma_n}$	B	A
propionic	C_2H_5COOH	85	3,41	0,132	0,1120
<i>n</i> butiric	C_3H_7COOH	290	3,41	0,179	0,0510
<i>n</i> valerianic	C_4H_9COOH	890	3,07	0,179	0,0146
<i>n</i> capronic	$C_6H_{11}COOH$	2400	2,70	0,179	0,0143
<i>n</i> oenantic	$C_8H_{13}COOH$	7600	3,10	0,258	0,0018

1) A. Dumanschi și N. E. Beni. Zap. sah. prom. Chiev, 13, Nr. 1, 79 (1931).

2) F. G. Donnan a. Backer, Proc. Roy. Soc. L [A], 85, 557 (1911).

Dacă s'ar calcula acum creșterea activității la doi omologi vecini — ai primului, conținând n atomi de carbon și ai celui de al doilea, conținând $n + 1$ atomi de carbon, determinându-se adică valoarea $\frac{G_{n+1}}{G_n}$, egală cu $\frac{\Delta\sigma_{n+1}}{\Delta\sigma_n}$ s'ar obține valori care diferă puțin una de alta și care sunt egale în medie cu 3,14; ele sunt situate în coloana 4-a a tablei 25. De aici rezultă că odată cu creșterea în seria omoloagă a părții hidrocarbonate cu CH_2 , activitatea crește de 3,14 ori pentru fiecare grupă de CH_2 adăugată. Această regularitate a fost observată de Duclaux ¹⁾, iar mai târziu de Traube ²⁾ și poartă numele de regula lui Traube-Duclaux.

Creșterea activității acizilor în serie omoloagă, influențează curbele $\sigma = f(c)$ și $Q = f(c)$, ceea ce se vede din figurile 58 și 60, unde odată cu creșterea concentrației, scăderea lui σ decurge cel mai încet la acidul formic și cel mai repede la acidul isovalerianic. Ceilalți acizi ocupă poziții intermediare și acizii se dispun în următoarele ordine: formic, acetic, propionic, butiric, isovalerianic.

Dintre lichidele obișnuite, cea mai mare tensiune superficială o are apa, iar cea mai mică — compușii organici. Tensiuni superficiale deosebit de mici se observă la hidrocarburi.

La amestecarea a două lichide miscibile, unul cu tensiunea superficială mare, iar celălalt având tensiunea superficială mică, tensiunea superficială a amestecului variază în limitele tensiunilor superficiale ale lichidelor luate, iar adăugarea unei mici cantități de substanță tensioactivă (alcool în apă) coboară puternic mărimea σ . Mărirea ulterioară a concentrației substanței tensioactive produce însă o variație neglijabilă σ a soluției. Do-

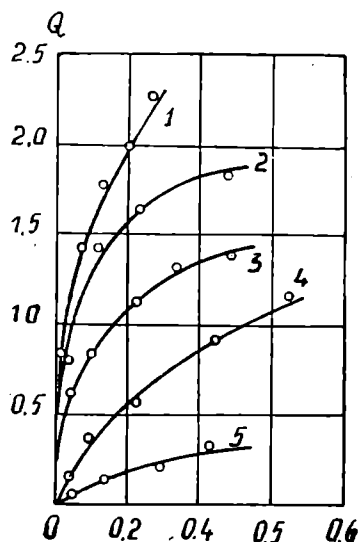


Fig. 60. Isotermele $Q=f(c)$ pentru seria omoloagă de acizi, 1 Valerianic; 2. butiric; 3. propionic; 4. acetic; 5. formic.

1) J. Duclaux, Ann. chim. phys. (5), 13, 76 (1878).

2) J. Traube, Ber. 17, 2, 94 (1884) Lieb. Ann. 265, 27 (1891).

meniuil concentrațiilor, care coboară puternic tensiunea superficială a soluțiilor, se numește **domeniu activ**.

Grație acestui fapt, în practică se folosește destul de des determinarea tensiunii superficiale în domeniul activ, pentru găsirea cantităților de substanțe organice, disolvate în soluțiile apoase ¹⁾. După cum arată curba, această metodă este foarte precisă la concentrații mici și puțin precisă la concentrații mari.

Dacă luăm însă ca solvent o substanță cu tensiune superficială mică, de exemplu alcoolul, și-i vom adăuga o substanță cu o mare tensiune superficială (apa) se va produce o slabă creștere a lui σ (**domeniu inactiv**).

Cele două capete ale curbei se vor întâlni, dând o curbă comună $\sigma = f(c)$.

Dacă pe baza isotermei $\sigma = f(c)$ vom trasa curba de adsorbție, vom obține în domeniul activ o creștere rapidă a lui Q , iar în cel neactiv — o coborîre încetă a lui Q ; împreunându-se, cele două părți dau o curbă în forma de S — curba de adsorbție la limita lichid-gaz (fig. 61).

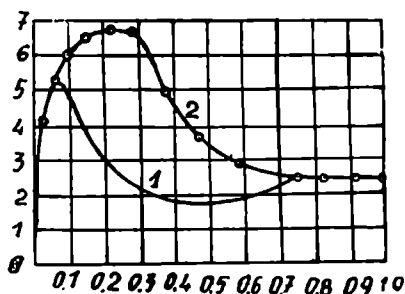


Fig. 61. Isotermele adsorbției unui amestec de apă și alcool.

Asemenea valori ale adsorbției la suprafața soluțiilor de alcool în apă sunt date de Schofield și Rideal²⁾.

În fig. 61, valoarea Q se calculează după concentrația (curba 1-a) și după activitatea (curba 2-a) a moleculelor de alcool. Activitatea este determinată după presiunea de vapori a soluțiilor. Vedem că atunci când concentrația alcoolului în apă, sau a apei în alcool, este mică, curbele coincid.

În acest caz, concentrația și activitatea moleculelor sunt egale. La concentrații mari se observă o divergență puternică. Această divergență poate fi o sursă de erori. Cercetarea adsorbției la sistemul apă-alcool, în toate combinațiile posibile, începând de la apă pură și terminând cu alcoolul pur, arată că isoterma de adsorbție trece printr'un maxim.

În afară de forma obișnuită a curbei $\sigma = f(c)$, indicată în fig. 58, mai pot exista următoarele cazuri:

1. Curba $\sigma = f(c)$ este o dreaptă (amestecul de benzen și toluen).

1) Metode fizico-chimice moderne de analiză chimică (sub redacția lui S. A. Sucarév) 1, 314 (1932).

2) Schofield a. Rideal, Proc. Roy. Soc. L. A. 109, 61 (1925).

2. Curba $\sigma = f(c)$ are un minimum (amestecul de toluen și xilen).

3. Curba are un maxim (amestecul de apă și acid sulfuric).

Despre dependența mărimii σ de temperatură, la lichidele pure, s'a discutat mai sus. S'a stabilit o relație liniară între aceste variabile [ecuația (74)]. În cazul soluțiilor nu există o asemenea dependență simplă de temperatură, ci una mult mai complicată¹⁾.

Complicarea fenomenului se poate explica prin faptul că aici se suprapun două fenomene: scăderea tensiunii superficiale și scăderea adsorbției la creșterea temperaturii. Scăderea adsorbției poate provoca creșterea tensiunii superficiale odată cu creșterea temperaturii.

3. STRUCTURA STRATULUI DE ADSORBȚIE

Cercetând curba de adsorbție (vezi fig. 59), am ajuns la concluzia că Q tinde către o oarecare valoare limită Q_{∞} .

Aceasta a fost dovedit de Langmuir (1917).

Nu este greu, cunoscând ecuația lui Șișcovschi (86) de analizat ecuația lui Gibbs și de calculat valoarea limită Q_{∞} . Pentru aceasta vom diferenția ecuația lui Șișcovschi

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = B \ln \left(\frac{c}{A} + 1 \right) = B \ln \left(\frac{c + A}{A} \right)$$

și vom obține:

$$-\frac{d\sigma}{\sigma_0} = B d \ln \frac{c + A}{A} \text{ sau } -\frac{d\sigma}{\sigma_0} = B \frac{dc}{c + A} \quad (90)$$

La concentrațiile mari, când $A > c$, (de ex. la alcoolul propilic $A = 0,151$, la acidul butiric $A = 0,045$), valoarea A se poate neglija. Atunci vom avea:

$$-\frac{d\sigma}{\sigma_0} = B \frac{dc}{c} \text{ sau } -\frac{d\sigma}{dc} = B \frac{\sigma_0}{c}$$

1) P. A. Rebinder, J. P. F. 3, 151 (1924); Z. phys. Ch. 111, 917 (1914). Bloch. Z., 887, 31 (1927).

Înlocuind $-\frac{d\sigma}{dc}$ în ecuația (87), obținem :

$$Q = \frac{B\sigma_0}{RT}$$

În ecuația obținută R , B , σ_0 și T sunt mărimi constante ; astfel, la o concentrație c mare, Q tinde într'adevăr către o valoare limită egală cu

$$Q_\infty = \frac{B\sigma_0}{RT} \quad (91)$$

Pentru diferite substanțe concentrația c , la care $Q = Q_\infty$ este diferită și anume — cu cât A este mai mic, cu atât concentrația trebuie să fie mai mică. Aceasta se vede din faptul că, pentru deducția noastră trebuie ca $\frac{c}{A}$ să fie mult mai mare ca unitatea, ceea ce este posibil, sau când c este foarte mare sau A foarte mic. În tab. 25 sunt date valorile lui A . Din datele tabelii se vede că într'o serie omoloagă, odată cu creșterea radicalului hidrocarbonat, crește și capacitatea substanței de a satura suprafața la o concentrație mai mică a soluției, adică cu cât A este mai mic (ceea ce este în legătură cu structura moleculei) cu atât substanța se adsorbe mai puternic și este mai tensioactivă. Valoarea inversă a lui A , $\frac{1}{A} = a$, se numește **activitate capilară specifică** ; într'o serie omoloagă ea variază paralel cu variația lui $G = \frac{d\sigma}{dc}$ — valoarea activității superficiale. Folosind valoarea $a = \frac{1}{A}$ (tab. 26) se poate formula regula lui Traube-Duclaux în felul următor : raportul constantelor activității capilare a doi membri vecini dintr'o serie omoloagă este o valoare constantă, egală în medie (pentru acizi) cu 3,1.

Tabela 26

Activitatea capilară specifică a câtorva acizi

acizii	$a = \frac{1}{A}$	$\frac{a_{n+1}}{a_n}$	acizii	$a = \frac{1}{A}$	$\frac{a_{n+1}}{a_n}$
acetic	2,84	3,9	valerianic . . .	68,5	3,5
propionic	8,93	3,1	capronic	233,0	3,4
butiric	19,6	2,2	oenantic	555,0	2,4

Spre deosebire de mărimea A care depinde de structura moleculei, mărimea B depinde foarte puțin de natura substanței.

B. Șișcovschi a găsit în experiențele sale ¹⁾ că $B = 0,179$ și înlocuind această valoare în ecuația (91) vom avea:

$$Q_{\infty} = \frac{0,179 \cdot 72}{8,313 \cdot 10^7 \cdot 290} = 5,3 \cdot 10^{-10} \text{ moli/cm}^2.$$

Dacă însă luăm valoarea, determinată din experiențele lui Traube ²⁾ ($B = 0,125$ pentru acidul acetic) atunci

$$Q_{\infty} = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ moli/cm}^2$$

Înmulțind Q_{∞} cu numărul lui Avogadro $N = 6,06 \cdot 10^{23}$, obținem:

$$Q_{\infty} N = 5,3 \cdot 10^{-10} \cdot 6,06 \cdot 10^{23} = 32 \cdot 10^{13},$$

ceea ce reprezintă numărul real de molecule, conținute într'un cm^2 . Se poate determina grosimea aproximativă a stratului de adsorbție saturat, cunoscând Q_{∞} și densitatea acidului acetic în stare lichidă (1,05).

Calculul dă pentru această grosime valoarea $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.; astfel, stratul de adsorbție saturat este **monomolecular**, cu molecule dispuse foarte compact. Acest lucru a fost cercetat amănunțit de Langmuir. Cum pe suprafața lichidului se găsește un strat monomolecular, nu este greu de calculat pentru stratul saturat suprafața ocupată de o singură moleculă. Dacă toate moleculele sunt dispuse în stratul superficial lipite una de alta, atunci suprafața ocupată este egală cu:

$$\frac{1}{Q_{\infty} N} = \frac{1}{32 \cdot 10^{13}} = 31 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Se știe că mărimile B și Q_{∞} sunt aceleași pentru toți acizii organici monobazici. În consecință moleculele tuturor acizilor (indiferent de lungimea radicalului hidrocarbonat) ocupă în stratul saturat una și aceeași suprafață, ceea ce poate avea loc când molecula acidului este îndreptată cu acelaș radical, comun la toți acizii (în cazul nostru COOH) în direcția suprafeței apoase. Se obține o orientare a moleculelor, ana'oagă celei indicate în

1) Dacă ecuația (90) se scrie în logaritmi zecimali și nu naturali, atunci $B = 0,411$.

2) J. Traube, Lieb. Ann. 265, 27 (1891).

fig. 62. O asemenea orientare, în care moleculele sunt lipsite de mișcări libere, amintește structura unui corp solid, situat nu în spațiu, ci pe o suprafață. De aici

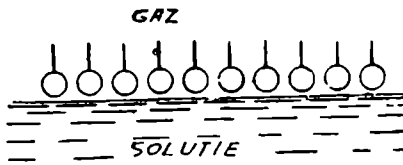


Fig. 62. Orientarea moleculelor în stratul superficial saturat.

este ușor de dedus că pelicula saturată de adsorbție poate reprezenta un **corp solid bidimensional** — o peliculă solidă.

covschi (90) sub formă diferențială:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{B\sigma_0}{c+A}$$

și înlocuind $\frac{d\sigma}{dc}$ în ecuația lui Gibbs (87); obținem :

$$Q = \frac{B\sigma_0}{RT} \cdot \frac{c}{c+A} \quad (92)$$

La concentrații foarte mici valoarea c se poate neglija în expresia $(c + A)$. În acest caz ecuația (92) ia forma :

$$Q = \frac{c}{RT} \cdot \frac{B\sigma_0}{A}$$

adică, isoterma lui Gibbs da la concentrații c mici o relație liniară între Q și c , dat fiind că R, T, B, A și σ_0 sunt valori constante și reprezintă în ecuația dreptei $\text{tg } \varphi$, unde φ este unghiul de pantă cu axa absciselor. Deaceia se poate scrie:

$$Q = c \text{tg } \varphi \text{ și } \text{tg } \varphi = \frac{B\sigma_0}{RT} \cdot \frac{1}{A}$$

La cercetarea curbei isotermei de adsorbție a lui Gibbs (vezi fig. 59), devine clar că tangenta la curbă în punctul O trebuie să coincidă cu partea dela început a curbei pentru cazul concentrațiilor mici ; panta acestei tangente se măsoară prin unghiul φ .

Cu cât substanța este mai capilar activă, cu atât $\frac{1}{A}$ este mai mare și este mai mare și unghiul φ ; aceasta se vede foarte bine pe curbele reprezentate în fig. 60, unde se compară capacitatea de adsorbție a acizilor organici.

Vom încerca să determinăm în ce stare se găsesc moleculele într'o peliculă de adsorbție foarte nesaturată și foarte rarită. Din ecuația (90) rezultă că la concentrații foarte mici c

$$\frac{d\sigma}{dc} = \text{const.}$$

[vezi ecuația lui Gibbs (87)] și are loc o proporționalitate directă între tensiunea superficială și concentrație. Ținând seamă că la o concentrație inițială $c=0$ îi corespunde o tensiune superficială σ_0 a solventului, atunci :

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{c} = \text{const} = \frac{F}{c}.$$

Mărimea $(\sigma_0 - \sigma)$ arată ce forță F trebuie aplicată unui cm^2 al stratului superficial pentru a împiedica trecerea moleculelor din stratul de adsorbție în solventul pur. La tensiunea superficială mare a apei $\sigma_0 > \sigma$, forța F tinde să împrăștie substanța pe toată suprafața (fig. 63). Înlocuind în ecuația lui Gibbs (87) valoarea găsită :

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{F}{c}$$

vom avea :

$$Q = \frac{c}{RT} \cdot \frac{F}{c} = \frac{F}{RT},$$

sau

$$F = RT \cdot Q$$

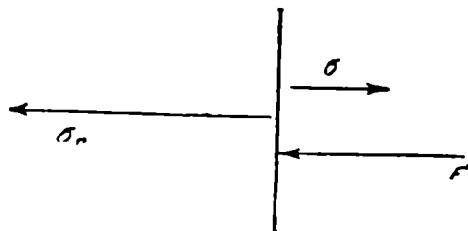


Fig. 63. — Dependența forței F de diferența tensiunilor superficiale.

Cum Q se exprimă în moli/ cm^2 , $\frac{1}{Q}$ este egal cu suprafața ocupată de o moleculă-gram. Dacă fiecare moleculă ocupă o suprafață de $s \text{ cm}^2$, atunci o moleculă-gram ocupă o suprafață egală cu

$$sN = \frac{1}{Q}.$$

Înlocuind valoarea găsită $\frac{1}{Q}$ în formula (94) avem

$$F \cdot sN = RT \tag{95}$$

Această ecuație este analoagă ecuației lui Clapeyron pentru gaze. Dacă considerăm că în stratul de adsorbție moleculele se găsesc departe una de alta (strat de adsorbție rarit), asemănător moleculelor gazoase, atunci presiunea F este presiunea forței superficiale $F = \Delta\sigma$. . . prafața unei molecule-gram.

În cazul unei pelicule de adsorbție saturate, structura ei este analoagă unui corp solid bidimensional, când moleculele sunt imobile, și unui corp lichid bidimensional, când moleculele sunt mobile. În cazul unei pelicule puternic nesaturate structura ei este analoagă unei soluții bidimensionale A sau unui gaz B (fig. 64).

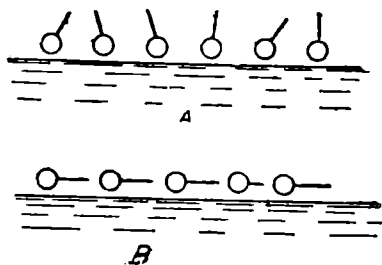


Fig. 64. — Orientarea moleculelor dipolice într'un strat superficial nesaturat. A- soluția bidimensională; B- gaz.

Trillat a obținut o lauegramă pentru pelicula de adsorbție a acidului palmitic pe apă. Lauegrama a arătat o dispoziție orientată a moleculelor, analoagă structurii unui cristal dimer.

Prelucrarea matematică a concepției asupra peliculei superficiale, considerată ca solid bidimensional, gaz sau soluție și concepția însăși o datorăm lui Langmuir¹⁾.

Cercetările prealabile și stabilirea bazelor structurii ei (monomolecularitatea) au fost efectuate de Rayleigh²⁾ și Agnes Pockels³⁾ (1890-1891) pe peliculele de ulei. Apoi, începând din anul 1904, au apărut pe rând marile lucrări ale lui Devaux⁴⁾, Marcellin⁵⁾; în sfârșit în ultimul timp această problemă a fost minuțios cercetată de Langmuir⁶⁾, Adam⁷⁾, Harkins⁸⁾ ș. a.

1) Langmuir, J. Am. Ch. Soc. 39, 1883 (1917).

2) J. W. Rayleigh, Phil. Mag. (5), 30, 386 (1890); 48, 331 (1899).

3) A. Pockels, Naturwiss. 43, 437 (1891); K. Z. 8, 1 (1932).

4) H. Devaux, K. Z. 58, 129, 260 (1932); Soluții superficiale (trad.) M. — L. 1936.

5) A. Marcellin, Ann. Phys. 4, 459 (1925).

6) I. Langmuir, Coll. Symp. Monogr. 3, 48 (1925).

7) N. K. Adam, Progr. chimiei (trad.) 2, 565 (1933); K. Z. 57, 125 (1931), The Physics and Chemistry of Surfaces, Oxford, 1930.

8) W. Harkins, J. Alexander. Colloid Chemistry, 1, 192, N. Y. 1926.

4. PELICULA SUPERFICIALĂ

Să cercetăm acum unele experiențe, care dovedesc justețea presupunerilor teoretice expuse și care permit o înțelegere mai completă a structurii peliculei superficiale.

Se poate dovedi experimental existența forței $F = \sigma_0 - \sigma$. Vom cita pentru aceasta experiența lui Devaux. Dintr'o foaie subțire de aluminiu sau staniu tăiem o placă, a cărei formă să se asemene cu cea a unei bărci. La mijlocul ei se fixează vertical cu ceară un pai (catarg), iar de acesta un steguleț ușor de hârtie (fig. 65). În unghiul bărcii punem o bucățiță de camfor 1 și apucând bărcuța de catargul cu steguleț o punem cu atenție pe suprafața apei într'o ceașcă mare. Barca va începe să se miște îndată în direcția săgeții indicată în figură. În doind placa, se poate face ca barca să se rotească în ceașcă.

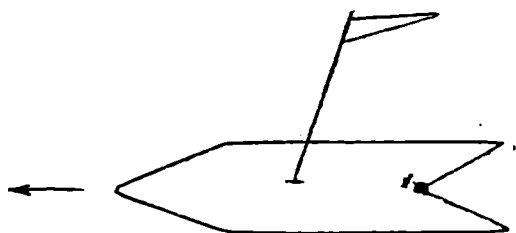


Fig. 65. — Experiența lui Devaux.
1. bucata de camfor.

Mișcarea bărcii se produce grație forței F . Barca se află pe suprafața apei pure cu $\sigma_0 = 72$. Bucățița de camfor (substanța tensioactivă) formează în spatele cârmei un strat de adsorbție cu $\sigma < \sigma_0$. Deaceea, la cârma bărcii vor fi aplicate în direcții opuse forțele: σ_0 — tensiunea superficială a apei pure, pe care se găsește barca și σ — tensiunea superficială a stratului de adsorbție, care se află în spatele cârmei; rezultanta acestei forțe $F = \sigma_0 - \sigma$ este îndreptată în direcția apei pure și conferă bărcii mișcare. Din acelaș motiv se produce mișcarea prafului pe apă, la atingerea cu ea a unei picături de acid butiric.

Este ușor de demonstrat formarea stratului de adsorbție și de arătat că proprietățile lui diferă de stratul superficial al lichidului pur. Pe suprafața apei care se găsește într'un cristalizor, se presară uniform praf de lycopodiu sau de talc. Praful, neumectându-se cu apă, plutește și ocupă toată suprafața. Se udă ușor capătul unei baghete de sticlă cu acid oleic și se atinge cu ea suprafața apei prăfuite din cristalizator. Dela locul de atingere praful se împrăștie instantaneu în toate părțile, lăsând o suprafață liberă, ocupată de stratul de adsorbție al acidului oleic pe apă.

Langmuir¹⁾ a construit un aparat (balanța lui Langmuir), care servește pentru determinarea forței $F = \sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma$.

1) I. Langmuir, J. Am. Ch. Soc. 39, 186. (1917). N. Adam, Proc. Roy. Soc. London 101, 452 (1922).

Această balanță (fig. 66) este construită astfel: un recipient dreptunghiular, umplut cu apă, are o scală 1 pentru măsurarea suprafeții apei și o barieră 2, acoperită cu parafină și cufundată în apă. Bariera 2 se poate mișca de-a-lungul băii, schimbându-se astfel mărimea suprafeții. De partea cealaltă a băii se găsește un plutitor 3. El este fixat de rama 4-5, suspendată de prisma 6. Această prismă se sprijină liber de un stativ imobil 7.

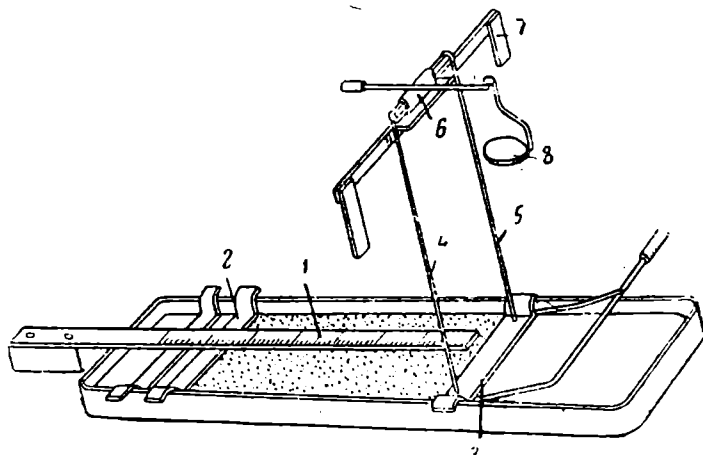


Fig. 66. — Balanța lui Langmuir-Adam.
1. scală; 2. bariera; 3. plutitor; 4, 5, cadru;
7. stativ imobil; 8. taler.

Pe suprafața între barieră și plutitorul 3 se introduce o picătură de substanță greu solubilă în apă, astfel încât să fie complet adsorbită pe suprafață. Atunci tensiunea superficială produce un exces de presiune $\sigma_0 - \sigma$ asupra plutitorului și acesta se înclină spre apă (la dreapta). Pentru readucerea lui în poziția inițială pe talerul 8, legat de cadru 4-5 se pune o greutate care corespunde măririi suprapresiunii F . Mișcând bariera 2, facem să varieze mărimea suprafeței a a lichidului și, readucând cu ajutorul greutății plutitorul 3 în poziția inițială determinăm relația între mărimea suprafeței și presiune. Cunoșcând cantitatea de substanță introdusă se poate determina Q , adică numărul de molecule-gram dintr'un cm^2 , iar de aici și mărimile s și sN din ecuație (95).

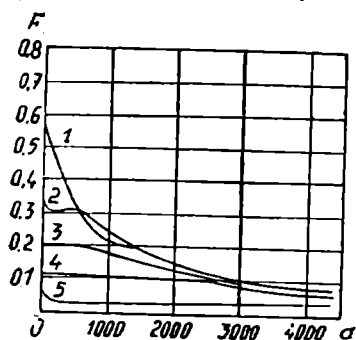


Fig. 67. — Relația între suprafața pe care sunt distribuite moleculele adsorbit și excesul de presiune superficială pentru un șir de acizi. 1. laurinic; 2. tridecanic; 3. mirisnic; 4. pentadecanic; 5. palmitic.

Balanța lui Langmuir permite să se lucreze cu o precizie de 0,5 dyne. N. Adam¹⁾ a schimbat întrucâtva această balanță și a ajuns până la o precizie de 0,01 dyne.

1) N. K. Adam și F. Jessop, Proc. Roy. Soc. L. (A), 110, 421 (1926); descrierea balanței vezi The Physics and Chemistry of surfaces 35. Oxford, 1930.

În fig. 67 sunt date curbele care caracterizează relația între suprafața a pe care sunt împrăștiate moleculele adsorbite și tensiunea superficială excidentă $F = \Delta\sigma$ pentru următorii acizi: laurinic $C_{11}H_{23}CO_2H$; tridecanic $C_{12}H_{25}CO_2H$; miristic $C_{13}H_{27}CO_2H$; pentadecanic $C_{14}H_{29}CO_2H$; palmitic $C_{15}H_{31}CO_2H$. Izoterma presiune F — suprafața a are pentru acidul laurinic forma unei hiperbole, așa cum o și cere ecuația de mai sus (95).

Izotermele celorlalți acizi au o parte hiperbolică numai la diluții foarte mari (când unei molecule îi revine o mare parte din suprafață) și supra-presiuni mici. La micșorarea suprafeței se observă o inflexiune. În acest caz izoterma merge paralel cu axa absciselor, adică ne găsim într-o asemenea situație a sistemului, când se poate varia suprafața ocupată de o moleculă, fără ca la aceasta să se schimbe presiunea gazului bidimensional (vapori), ceea ce corespunde stării vaporilor care saturează un spațiu dat. Această presiune constantă a vaporilor bidimensionali comprimați variază în funcție de valoarea greutății moleculare a acizilor (curbele 2, 3, 4 și 5 din fig. 67).

Cum concentrația acizilor pe suprafața a este constantă, micșorarea valorii a va corespunde creșterii concentrației și invers; de aceea, curbele reprezentate în fig. 67 dau relația între supratensiune și concentrație în stratul superficial. La concentrații mari, când mărimea presiunii $F = \Delta\sigma$ nu depinde de mărimea suprafeței a , are loc un caz analog celui vaporilor saturați.

Tabela 27

Presiunea superficială excesivă și greutatea moleculară

Acidul	Numărul atomilor de hidrocarburi din formula radicalului	Presiunea „vaporilor saturați” a gazului binar, în dyne
Tridecanic . . .	12	0,30
Miristic . . .	13	0,19'
Pentadecanic . .	14	0,11
Palmitic	15	0,04

Din cercetările indicate se poate vedea că, în realitate, moleculele adsorbite se comportă pe suprafața lichidului, asemănător moleculelor unui gaz sau unor vapori, care umple spațiul. Asemănător faptului că presiunea vaporilor saturați nu variază cu micșorarea volumului lor, tot așa și în cazul nostru, partea orizontală a curbei indică existența stării de „vapori saturați” la moleculele adsorbite odată cu micșorarea suprafeței a . Această presiune de vapori saturați este diferită pentru diferiți acizi: ea este cu atât mai mică cu cât este mai lungă catena hidrocarbonată a acidului, după cum se vede din tab. 27.

Película lichidă se poate deosebi de cea solidă după mobilitatea ei. Película lichidă este foarte mobilă; firele de praf presă-

rate pe dânsa se mișcă ușor, ceea ce nu se poate spune despre o peliculă solidă. La o mărire a suprafeței, pelicula lichidă se întinde ușor și moleculele ocupă o suprafață mare. Dacă pelicula este solidă, ea se întinde greu și se rupe în bucăți.

Rezistența peliculei de adsorbție ¹⁾ se poate determina cu ajutorul aparatului, a cărui schemă este reprezentată în fig. 68. Să așezăm pe suprafața AB a lichidului un plutitor 1, suspendat de un fir subțire. Fixăm sus firul în centrul unei șaibe cu diviziuni. Rotind șaiba cu un unghi mic, observăm cu ce unghi se rotește plutitorul 1. În cazul unui lichid pur, plutitorul va urma întocmai răsucirea firului. La unele soluții e nevoie de o răsucire considerabilă a firului, pentru ca plutitorul să rupă structura stratului de adsorbție, care se aseamănă în acest caz cu un corp solid.

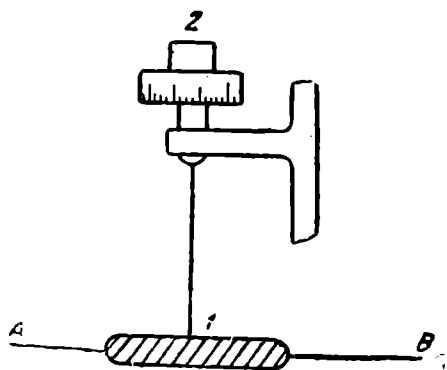


Fig. 68. Schema aparatului pentru determinarea rezistenței peliculei de adsorbție 1. plutitor; 2. șaibă.

Astfel, în primul caz, peliculele superficiale de adsorbție vor fi lichide, asemănătoare soluțiilor obișnuite, deosebindu-se de acestea numai prin faptul că sunt bidimensionale; în al doilea caz ele se aseamănă cu un corp solid.

Pelicule lichide formează, de ex. acizii enumerați în tab. 27; pelicule solide dau stearinele și saponinele. Structura orientată a peliculei solide amintește ca structură un cristal dimer, lucru care a fost confirmat și de cercetările roentgenografice ale lui Bragg. La o schimbare a temperaturii, pelicula poate schimba starea ei de agregare, trecând într'o peliculă gazoasă. Aceasta din urmă își schimbă la o variație a temperaturii presiunea sa F , analog gazelor.

După cum s'a mai spus, la presiuni mari peliculele se obțin în stare solidă și lichidă. Determinând suprafața ocupată de o moleculă, se poate aborda soluționarea problemei referitoare la dispoziția moleculelor și obține o confirmare a punctului de vedere despre orientarea moleculelor. Într'o peliculă comprimată,

1) H. Mouquin a. E. K. Rideal. Proc. Roy. Soc. L 114, 690 (1927); Rohde, Ann. Phys. (4), 19, 935 (1906); P. A. Rebinder, Lucrările Congresului Mendeleev, Cazan (1928) N. Lubman, J. F. H. 1, 721 (1930); A. E. Bresler și S. E. Bresler, J. F. H. 14, 1604 (1940).

stratul monomolecular are aspectul, reprezentat în fig. 62, radicalii COOH fiind îndreptați spre suprafața apei, iar catenele hidrocarbonate fiind îndreptate în sus. A fost calculată suprafața ocupată de un radical COOH; s'a găsit că ea este egală cu 25,1 Å². Comprimându-se în continuare, se obține în unele cazuri o acumulare mai densă a catenelor.

În peliculele lichide, moleculele sunt mai mobile (fig. 64 A) și în sfârșit, în peliculele gazoase, moleculele sunt dispuse la suprafață (fig. 64 B).

În tabela 28 sunt indicate datele care arată ce suprafață ocupă radicalul polar al suprafeței peliculei de adsorbție la o valoare determinată a adsorbției. Aceste date au fost obținute pe baza experiențelor lui N. Adam.

Din datele tab. 28 se vede că mărimile suprafețelor sunt în toate cazurile, afară de ultimele două, foarte apropiate una de alta. La trigliceridă, care are trei grupe polare, moleculele stau întinse pe suprafața apei, iar cei trei radicali hidrocarbonați ai acizilor grași stau perpendicular pe direcția fazei gazoase; suprafața care revine unei molecule comprimate în peliculă este aproximativ egală cu suprafața ocupată de trei catene hidrocarbonate.

Tabela 28

Suprafața ocupată de radicalul polar al peliculei de adsorbție

Grupa	Suprafața s în Å ²	Grupa	Suprafața s în Å ²
Catena hidrocarbonată	20,7	COOH (acid monobazic)	25,1
CONH	21,0	CN	27,5
CH ₂ — OH (alcool primar)	21,7	glicol dipalmitat . .	42
ferol	24,0	trigliceridă	63

La dipalmitat, avem în mod analog molecula glicolului, culcată pe suprafață și două catene hidrocarbonate, îndreptate în sus.

Mărimea Q_{∞} depinde foarte puțin de temperatură, iar mărimea s depinde foarte puțin de caracterul substanței, care formează suprafața de separație¹⁾.

La începutul acestui capitol am cunoscut adsorbția negativă, unde nu are loc o concentrare, în pelicula superficială, ci o

1) A. B. Tauban, J. O. H. 1, 1049 (1931).

micșorare a concentrației substanțelor dizolvate. În acest caz, pelicula tinde să rețină pe suprafața ei moleculele de apă. Harkins¹⁾ și elevii săi au studiat structura peliculei superficiale a soluțiilor apoase de NaCl și CaCl₂ găsind că ea este formată dintr'un strat monomolecular de apă.

În peliculă, moleculele nu se găsesc în repaus, ci sunt animate de o mișcare foarte energetică, când intrând în peliculă, când ieșind din ea. Timpul de ședere a moleculelor în peliculă se măsoară cu o mărime de ordinul 10^{-7} sec. În acest scurt interval de timp, molecula trebuie să se dispună orientat față de moleculele vecine ale suprafeței, să capete o mișcare oscilatorie și să se desprindă din nou.

În unele cazuri trebuie să se admită existența unor pelicule formate într'un mod mai complex²⁾, constând din mai mult decât un strat de molecule, ceeace a observat, de ex. Perrin, pe peliculele de săpun³⁾.

Actualmente, fizica și chimia peliculei superficiale sunt bine cunoscute⁴⁾.

5. STRUCTURA POLARĂ A MOLECULELOR

În stratul superficial se observă, după cum știm, o asimetrie a câmpului de forțe. Din cauza acestei particularități a câmpului de forțe are loc orientarea moleculelor. Totuși, trebuie reținut că moleculele care au în jurul lor un câmp de forțe dispus simetric, nu se pot orienta; ele se pot culca și dispune cu orice față a lor pe suprafață.

Pentru orientarea moleculelor este necesar ca însăși moleculele să creeze în jurul lor un câmp de forțe, dispus asimetric, sau ca această asimetrie să fie provocată de o influență exterioară.

Când avem de-a-face cu atomi, care constau dintr'un nucleu încărcat pozitiv și din electroni, care se rotesc repede și a căror orbite se deplasează și ele, se poate considera că nucleul pozitiv este înconjurat cu un strat sferic de electricitate negativă. Când sarcina pozitivă este egală cu cea negativă, sistemul este neutru înspre spațiul exterior și nu creează în jurul său un câmp electric.

1) W. D. Harkins a. H. Mc. Langhin, J. Am. Ch. Soc. 47, 2083 (1925); W. D. Harkins a E. C. Gilbert, J. A. Ch. Soc. 48, 604 (1926).

2) J. Perrin, Ann. Phys. (9). 10, 160 (1918); K. Z. 51, 2 (1930).

3) E. Heymann, K. Z. 57, 99 (1931).

4) S. Glastone, loc. cit. în cartea lui H. Freundlich, Kappillar Chemie, I, 1930; E. K. Rideal, Chimia fenomenelor superficiale (Trad.) 1936.

Moleculele, care constau dintr'un șir de atomi, pot avea o dispunere diferită a sarcinii electrice; rezultantele forțelor electropozitive și electronegative pot fi aplicate în puncte care să se găsească la o oarecare distanță unul de celălalt. O asemenea moleculă este polară, căci ea are poli — unul cu electricitate pozitivă, iar celălalt cu electricitate negativă — care acționează prin câmpurile lor de forțe asupra spațiului exterior; ea se numește **moleculă heteropolară sau dipol**.

Dipolul se caracterizează prin **momentul său dipolic**, valoarea căruia este egală cu produsul distanței dintre punctele în care se aplică rezultantele și sarcina.

$$\mu = le.$$

Cum mărimea l se găsește în limitele moleculei care are dimensiunile de ordinul 10^{-8} cm., iar sarcina elementară este egală cu $5 \cdot 10^{-10}$, dipolmomentul moleculei heteropolare este egal cu aproximativ $5 \cdot 10^{-18}$ unități abs.

Când moleculele heteropolare sunt plasate într'un câmp electric, ele se orientează (fig. 69). Se obține polarizarea orientării întregii cantități de substanță (gaz, lichid), cuprinsă între electrozi. Aceeași orientare a moleculelor dipolice are loc în câmpul de forțe al stratului superficial.

Noțiunea despre dipoli a fost introdusă de Debye (1912), iar actualmente, o serie de însușiri ale substanțelor lichide și gazoase sunt cercetate din acest punct de vedere.

Din moleculele nepolare sau, după cum se mai spune — homeopolare — care nu sunt dipoli ($\mu=0$) fac parte de ex. moleculele hidrocarburilor saturate. Din moleculele **heteropolare** — dipolii — fac parte moleculele sărurilor, acizilor, compușilor nitrici, etc.

Nu numai moleculele pot fi polare, ci și radicalii. De ex. sunt homeopolari radicalii hidrocarburilor saturate; sunt polari radicali ca:



În lichidele care sunt constituite din dipoli, moleculele vor

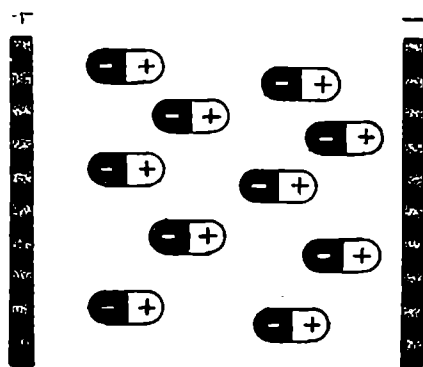


Fig. 69. Orientarea moleculelor heteropolare într'un câmp electric.

tind să se asocieze, micșorând până la minimum câmpul electric exterior.

În fig. 70 se arată cum decurge asociația dipolilor, cu atin-

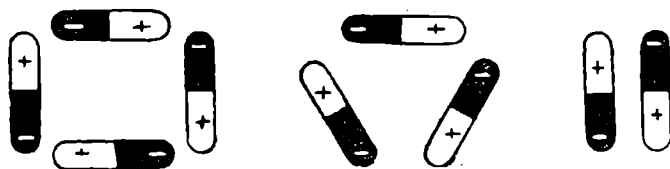


Fig. 70. Asociația dipolilor.

gereea minimului câmpului de forțe. Lichidele cu molecule polare sunt din această cauză adesea asociate: apa, acidul acetic.

La suprafața de asociație a două faze: gaz-lichid, dipolii suprafeței creează un considerabil câmp de forțe asimetric, care, prin orientare, atrage dipolul, care se apropie de suprafață în faza lichidă. Dacă de suprafața unui lichid polar se va apropia o moleculă cu un radical polar și altul nepolar, la suprafață se va produce orientarea acestei molecule cu capătul polar spre lichidul polar și cu radicalul nepolar înspre mediul gazos sau înspre lichidul nepolar — se va produce fenomenul de adsorbție. Câmpul exterior al moleculelor heteropolare este considerabil mai mare decât al celor homeopolare, din motive care ne sunt acum clare. De aceea, pe suprafața de separație, câmpul de forțe asimetric al lichidelor polare este mult mai mare decât la lichidele nepolare. Și într-adevăr, tensiunea superficială a primelor lichide este mult mai mare decât a celorlalte.

Molecula unei substanțe tensioactive trebuie să fie construită dintr-o parte polară și una nepolară. La adsorbție, molecula va intra în suprafața de separație cu radicalul său polar ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, etc.), iar partea nepolară va fi îndreptată spre faza nepolară (gazoasă). Dispunându-se în acest fel, moleculele adsorbite în stratul superficial micșorează asimetria câmpului de forțe, micșorează energia lui și procesul adsorbției pozitive decurge prin el însuși. Tensiunea superficială a soluției se micșorează deasemenea. Acum devine mai clar fenomenul de orientare la adsorbție; este deasemenea clar de ce se formează un strat molecular de molecule adsorbite, moleculele polare adsorbite, micșorând considerabil câmpul de forțe al suprafeței, fac aproape imposibilă o atracție energetică ulterioară.

În fig. 71 se arată cum moleculele de acid butiric, dizolvat în benzen, dispuse desordonat, se orientează la limita de sepa-

rație a două faze benzen — apă și se îndreaptă cu radicalii lor polari spre faza polară, iar cu radicalii hidrocarbonați nepolari înspre faza nepolară — benzenul. Moleculele acidului butiric, la dizolvarea în apă sau benzen, pierd orientarea lor. Orientarea este împiedicată de mișcarea termică a moleculelor; de aceea fenomenul de adsorbție decurge mai bine la temperaturi joase, decât la temperaturi înalte.

La lichidele polare pure, la suprafața de separație se produce de asemenea orientarea moleculelor: grupa polară se îndreaptă spre interiorul lichidului, iar grupa homeopolară spre exterior (spațiu gol, gaz). Alcoolii, de ex., au grupa OH îndreptată spre interior, iar radicalul hidrocarbonat spre exterior. De aceea se observă apropierea valorii tensiunii superficiale a alcoolilor superiori de cea a hidrocarburilor corespunzătoare. De pildă, tensiunea superficială a hexanului și cea a alcoolului heptilic sunt aproape identice.

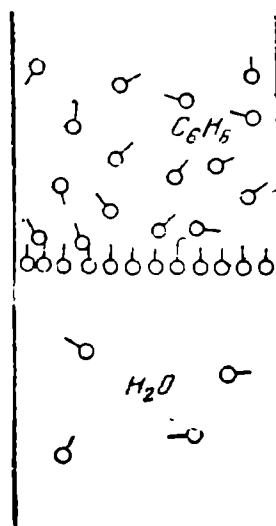


Fig. 71. Dispoziția moleculelor acidului butiric în apă, benzen și la limita între aceste 2 faze.

6. ISOTERMA LUI LANGMUIR

Pentru adsorbția la suprafața lichidului, noi am aplicat isoterma lui Gibbs (formula 87).

Langmuir a dat pentru această isotermă o altă expresie, pornind dela faptul că Q_{∞} este o valoare limită, legată de orientarea moleculelor în stratul saturat. Isoterma lui Langmuir a fost dedusă de el teoretic, complet independent, pornind dela reprezentarea moleculară-cinetică a fenomenului de adsorbție.

Această expresie nu este greu de dedus din ecuația lui Gibbs și ecuația lui Șișcovschi. Am dat mai sus formula (92):

$$Q = \frac{B\sigma_0}{RT} \cdot \frac{c}{c+A}$$

iar și mai sus — formula (91):

$$Q_{\infty} = \frac{B\sigma_0}{RT}$$

Egalând aceste două formule, găsim

$$Q = Q_{\infty} \cdot \frac{c}{c+A} \quad (96)$$

Expresia (96) poartă numele de **ecuația lui Langmuir** sau de **isoterma lui Langmuir**.

După cum s'a spus mai sus, ecuația (96) poate fi dedusă teoretic, fără a se folosi ecuația empirică a lui Șișcovschi. Tot teoretic se poate deduce și ecuația (87). Egalând Q din ambele ecuații și rezolvând această expresie, obținem ecuația lui Șișcovschi; astfel veracitatea acesteia se confirmă și teoretic.

Ecuația lui Langmuir conține două constante: Q_{∞} și A , care se determină ușor știind că

$$Q_{\infty} = \frac{B\sigma_0}{RT}$$

A și B se pot determina din formula lui Șișcovschi, cercetând variația mărimii σ cu concentrația.

7. PROPRIETĂȚILE PELICULEI SUPERFICIALE

Peliculele superficiale au uneori o influență foarte mare asupra vitezei de evaporare a lichidelor. Aceasta a fost stabilit prin lucrările lui Rideal ¹⁾ și Langmuir ²⁾ pentru cazul evaporării apei, pe suprafața căreia se găsea un strat de acid laurinic, stearic sau oleic. Un fapt analog se observă și la evaporarea mercurului ³⁾. Conform experiențelor lui Langmuir, viteza de evaporare a eterului din soluția apoasă sub o peliculă monomoleculară se micșorează până la de 10 ori.

Un fenomen analog se observă și la evaporarea gazelor, de ex. a CO_2 din soluțiile apoase ⁴⁾. Viteza de evaporare s'a micșorat de două ori.

Orientarea moleculelor dipolice, situate la limita între două faze, creează pe pelicula superficială un câmp electric de forțe neomogen, lucru care se confirmă prin sarcina electrică ce există pe suprafață. O asemenea sarcină superficială ⁵⁾ și saltul po-

1) E. Rideal, J. Phys. Ch. 29, 1585 (1925).

2) I. Langmuir și D. Langmuir, J. Phys. Ch. 31, 1719 (1927).

3) I. L. Pupco și M. A. Proscurin, J. F. H. 4 523 (1933).

4) N. A. Geld și A. D. Tcacev, Raport AN (1933); N. I. Glazov, J. F. H. 11, 484 (1938).

5) Aceste încărcări ale suprafeței au fost studiate de Frumchin, începând din anul 1924.

tenția'ului suprafeței, corespunzător ei, trebuie să se manifeste întotdeauna atât la limita între două faze pure de polaritate diferită, cât și la fenomenele de adsorbție.

La adsorbția anionului organic s'a observat, de exemplu, că suprafața la limita cu aerul se încarcă negativ. Sarcina se poate obține și la adsorbția moleculelor dipolice ale neelectroliților. Din acest motiv, stratul superficial poate avea o sarcină diferită, în funcție de concentrația soluțiilor de acizi organici și a sărurilor lor. De exemplu, soluțiile diluate de benzoat de Na au suprafața de separație cu aerul încărcată negativ; la concentrații mari, când nu există aproape deloc molecule disociate, ci numai dipoli (săruri), suprafața este încărcată pozitiv. Un fenomen analog a fost observat de Talmud¹⁾ la peliculele de absorție ale săpunului.

La adsorbția electroliților trebuie luat în considerație un factor suplimentar — acțiunea reciprocă a ionilor încărcăți. Ionii adsorbili încărcăți în acelaș fel trebuie să se respingă la suprafața de separație.

Fenomenul de adsorbție la limita lichid-lichid are o mare importanță pentru înțelegerea formării și stabilității emulsiilor.

Emulsiile au o mare importanță practică, căci în unele cazuri suntem interesați, ca emulsiia să fie stabilă (industria de margarină), iar în alte cazuri emulsiile sunt nedorite (emulsiile de țifei) și trebuie să știm cum să le distrugem.

XIII. EMULSIILE

1. NOȚIUNI DESPRE EMULSII

Emulsiile fac parte din sistemele disperse, care se compun dintr'un lichid dispersat (uneori un gaz) într'un mediu lichid. Asemenea sisteme se întâlnesc des în natură, de ex., laptele, latexul plantelor de cauciuc. În aceste exemple, în primul caz, lichidul dispersat în apă este o substanță grasă, iar în al doilea caz, o hidrocarbură din cauciuc. Amândouă aceste substanțe sunt aproape complet incapabile de a se dizolva în mediul de dispersiune.

Știința a început să se intereseze relativ de mult timp, de aceste sisteme; încă în anul 1845 Selmy și-a făcut o imagine justă despre natura acestor emulsii, dar în practică ele se cunoșteau cu mult înainte. Un studiu strict științific al emulsiilor a devenit posibil după ce au devenit clare procesele ce decurg la limita de separație lichid-lichid și lichid-gaz.

Cu aceste procese am făcut cunoștință în capitolele precedente.

În anul 1899 au apărut lucrările lui Donnan¹⁾, care a făcut legătura între procesul de emulsionare și stabilitatea emulsiilor cu variația tensiunii superficiale la limita picăturilor substanțelor emulsionate. Un studiu ulterior al emulsiilor din punct de vedere al fenomenelor de suprafață a fost făcut de Harkins²⁾, Langmuir, Bankroft și alții.

Pickering³⁾ și alții⁴⁾ au preparat multe emulsii importante, au elaborat metodele de obținere și au studiat proprietățile lor.

După ce am cercetat în capitolul precedent problema peliculei superficiale, vom cunoaște în capitolul despre emulsii aplicarea noțiunilor despre pelicula superficială la studiul sistemului dispers lichid în lichid.

1) F. G. Donnan, Z. Phys. Ch. 31, 42 (1899).

2) W. Harkins, Davis A. Clark J. Am. Ch. Soc. 39, 581 (1917); W. Harkins, Coll. Symp. Monogr. 2, 141 (1925).

3) S. Pickering, J. Ch. Soc. L. 91, 2001 (1907).

4) W. Clayton, The Theory of Emulsions and their technical treatment, 4 ed. 1943.

Acest sistem este, de obicei, mai puțin dispersat decât sistemele coloidale adevărate. Astfel, există de ex., emulsii de grăsime în lapte de vacă cu particule egale cu 5-6 μ ; este ușor de obținut pe cale artificială emulsii de unt cu picături de 50 μ .

Lewis¹⁾ a obținut emulsii foarte disperse de unt cu particule, având diametrul egal cu zecimi de micron. Sisteme și mai disperse dau soluțiile de gaze (oxigen, aer, hidrogen, CO, CH₄, C₂H₆) în soluții alcaline apoase; dimensiunile particulelor lor atingând, conform datelor cercetărilor lui Krause și Kapitancyk²⁾ 3-5 $m\mu$, deci aparținând după mărimea particulelor solurilor foarte disperse. Aceleași grade de dispersiune se pot atinge și cu emulsiile mercurului. Aceste emulsii se apropie prin însușirile lor de soluri.

2. EMULSIONAREA

Pentru obținerea unei emulsii, două lichide nemiscibile se supun **emulsionării**, care constă în aceea că lichidele se fărâmițează unul în celălalt prin scuturare mecanică, prin fărâmițare cu agitatoare speciale sau prin presare prin orificii înguste; în definitiv, se obține o dispersare mai mare a unui lichid (faza dispersă) în celălalt (mediu de dispersiune). O asemenea fărâmițare se poate efectua în condiții de laborator scuturând, de ex., untul cu un exces de apă în cilindri sau eprubete. Se întrebuițează agitatoare speciale, unde lichidele sunt fărâmițate de paletele în mișcare. O metodă comodă, introdusă relativ de mult timp, este emulsionarea într'un cilindru cu piston³⁾. Amestecul de unt și apă se toarnă într'un cilindru mic (eprubetă), în care se găsește un piston cu un diametru ceva mai mic decât diametrul cilindrului. Punând pistonul în mișcare, se produce emulsionarea amestecului. În tehnică există un mare număr de mecanisme, bazate pe aceleași principii, unde dispersarea se face, fie prin simpla rupere a picăturilor, relativ mari, în picături mai mici, fie prin formarea unei pelicule de lichid care distrugându-se singură, se desface într'o sumedenie de picături mărunte.

1) M. Lewis, K. Z. 4, 211 (1919); O. Lange, Technik der Emulsionen, Berlin, 1929.

2) A. Krause u. K. Kapitancyk, K. Z. 57, 50 (1931); 66, 288 (1934); 71, 56 (1935); 80, 273 (1937).

3) A. Cniga și G. S. Vișnevscăia, Tr. ț. i. i. b. Chim. Inst. Ind. pisc. 3, 392 (1933).

Nordlund¹⁾ a arătat pe exemplul emulsionării mercurului în apă, că al doilea proces dă într'un timp mai scurt emulsii mai disperse. Deaceea, simpla scuturare a lichidului dă un efect mai slab, decât eprubeta cu piston mobil (A. Dumanschi).

Ușurința obținerii și stabilitatea emulsiilor este foarte mult influențată de structura moleculară a lichidelor ce se emulsionază²⁾.

Se poate spune că compușii heteropolari nu dau, de obicei, emulsii câtuși de puțin stabile. Introducerea în moleculă a grupelor polare (OH, COOH, dubla legătură) dau compuși care se emulsionază bine. Pe suprafața particulei sferice de emulsie se produce orientarea moleculelor dipolare, care se situează cu radicalii lor dipolari în direcția apei, iar radicalii hidrocarbonați nepolari se cufundă (se disolvă) în particula sferică de emulsie (fig. 72). Radicalii polari, care se găsesc în apă, se hidratează, creând o legătură între suprafață și mediu și comunică prin aceasta stabilitate sistemului.

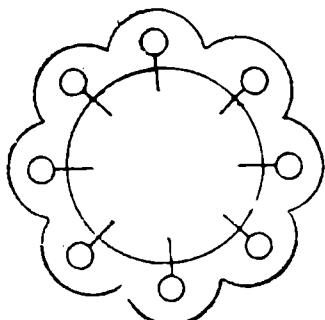


Fig. 72. Schema unei sfere cu molecule orientate; radicalii hidrofilii sunt înconjurați cu un înveliș hidratat.

În ultimul timp se întrebuințează pentru dispersarea corpurilor lichide **ultrasunetul**. Oscilațiile care întrec 15.000 perioade pe secundă nu mai sunt recepționate de urechea noastră. Cu ajutorul unor dispozitive se poate obține o frecvență până la 300.000 sau chiar până la 800.000 oscilații pe secundă. Se poate obține un câmp ultrasonor de mare putere. Amestecul de apă și unt, plasat în el va căpăta o mișcare puternic oscilatorie al cărei

rezultat va fi o emulsionare energetică, cu formare de emulsii concentrate³⁾.

Dacă o vână de apă în unt se încarcă electrostatic până la un potențial înalt de ordinul câtorva zeci de mii de volți, vâna se desface, formând o emulsie de apă în unt, ale cărei particule poartă o sarcină electrică liberă. Aici, emulsionarea este legată de micșorarea tensiunii superficiale, datorită încărcării electrice care se obține pe suprafața apei.

La emulsionare se produce o creștere a energiei superficiale; deaceea, emulsionarea se face cu atât mai bine, cu cât este mai mică tensiunea superficială σ la limita de separație.

1) I. Nordlund, K. Z. 26, 121 (1920).

2) N. N. Andreev, J. O. H. 9, 228 (1939).

3) G. Schmidt, Usp. Chim. 5, 520 (1936); S. S. Tumanski, K—J 5. 105 (1939).

Micșorarea valorii σ se poate atinge fie prin ridicarea temperaturii, fie prin introducerea de substanțe care se adsorb. Experimentele lui Klaus au arătat foarte sugestiv pentru uleiul de măsline și pentru parafină influența valorii σ asupra emulsionării. Aceasta se confirmă prin următoarea experiență. Uleiul de măsline a fost scurs dintr'un tub în apă curată, sub formă de picături, formându-se astfel o emulsie stabilă. Când însă picăturile se formau într'o soluție apoasă, care conținea o substanță ce putea fi adsorbită de ulei, atunci se formau particule sferice de emulsie, al căror diametru era cu atât mai mic, cu cât era mai mică tensiunea superficială σ . În apă se obțineau dintr'un cm³ de ulei de măsline 44 particule sferice de emulsie, în timp ce în apa în care era prezentă o substanță tensioactivă, se obțineau 300 particule.

Actualmente se cunosc o serie de rețete pentru obținerea emulsiilor fără acțiune mecanică, prin simpla introducere a unui amestec emulsionant în mediu (de ex. în apă); prin aceasta se creează tensiuni superficiale ale mediului aproape egale cu cele ale substanței de emulsionat. De ex. ¹⁾, dacă se introduce în apă, printr'un capilar, o soluție compusă din 3 cm³ ulei de ricin, 25 cm³ alcool de 95%, 0,10 gr. săpun și 0,10 gr. camfor, picăturile de ulei se dispersează brusc singure. Se obține o emulsie stabilă. În acest fel se pot obține emulsii de shellack, de nitrobenzen, de uleiuri minerale, ulei de in ș.a. Asemenea emulsii, care se „disolvă” singure, încep să aibă aplicare practică.

Datorită gradului mic de dispersiune, obișnuit la emulsii, razele particulelor sferice se determină la microscop, folosindu-se micrometrul ocular. Analiza polidispersă a acestor sisteme se efectuează și prin metodele obișnuite descrise în cap. III. Trebuie numai reținut că sferele de ulei sub acțiunea forței gravitației nu se lasă la fund, ci plutesc. Kramer, Stamm și Figurovski ²⁾ au construit un sedimentometru, care ia în considerație acest fapt.

3. EMULGATORII ȘI IMPORTANȚA LOR

Emulsiile obținute din lichide pure sunt de obicei foarte nestabile, particulele la atingerea lor unele cu altele, se contopesc — se coalescează — și sistemul dispers se împarte treptat în două lichide nemiscibile. Numai emulsiile foarte diluate pot exista un timp mai mult sau mai puțin îndelungat, dispersate puternic.

1) Caldwell, J. Ch. Educ. 12, 444 (1935).

2) E. O. Kramer și A. J. Stamm, J. Am. Ch. Soc. 45, 2709 (1924); W. Clayton, Teoria emulsiilor și tehnica obținerii lor, 122 (1933); N. A. Figurovski, Metoda actuală de analiză sedimentometrică a suspensiilor și emulsiilor, 154 (1939).

Procesul distrugerii emulsiei se petrece dela sine, căci prin aceasta sistemul cu un grad mai mare de dispersiune și cu energie superficială mai mare trece într'un sistem mai puțin dispers, micșorându-și energia superficială liberă. Nu este greu de micșorat energia superficială a emulsiei prin introducerea unei substanțe oarecare, care să scadă tensiunea superficială a substanței de emulsionat și să facă emulsia mai stabilă.

Substanțele care duc la formarea emulsiilor stabile se numesc **emulgatori**.

La limita lichid-gaz coborîrea tensiunii superficiale se supune regulii lui Traube-Duclaux; acelaș lucru se observă la limita lichid-lichid. Aceasta a fost cercetat la exemplul ulei de parafină-apă¹⁾ în prezența unei cantități variabile de săruri de sodiu ale acizilor grași din seria homologică. S'a văzut că o cantitate infimă de săruri de sodiu ale acizilor cu un număr mare de atomi de carbon provoacă o micșorare foarte mare a tensiunii superficiale; pe de altă parte, experiența a arătat că emulsiile obținute în prezența sărurilor de sodiu ale acidului laurinic și a altor acizi din seria grasă cu o mare greutate moleculară posedă o mare stabilitate.

Aceasta arată că emulgatorii nu contribuie numai la emulsionare, dar fac ca emulsiile să fie stabile.

Următoarea experiență ilustrează foarte bine importanța emulgatorilor. Într'un cilindru cu dop, cu o capacitate de 250—500 cmc. se introduce apă până la 2/3 din volum și un strat de ulei de floarea soarelui sau benzen. În alt cilindru cu acelaș amestec se mai adaugă și puțină soluție de săpun. Ambii cilindri se scutură tare simultan și se pun pe masă. În cilindrul în care a fost ulei pur se obține o emulsie puțin dispersă, care se distruge repede; în cilindrul în care s'a adăugat emulgator se obține o emulsie stabilă înalt dispersă. Emulgatorul, orientând moleculele sale pe particulele sferice ale emulsiei scade tensiunea superficială și apoi, creând pelicule solide rezistente contribuie la stabilitatea emulsiei. Moleculele orientate ale acidului (sării), pe baza celor expuse în capitoul precedent se dispun cu grupa polară spre faza gazoasă, iar cu grupa hidrocarbonată (nepolară) — spre ulei.

4. TIPURILE DE EMULSII

Emulsiile reprezintă un sistem dispers a două lichide nemiscibile, liofobe unul față de celălalt. Aceasta este în legătură cu

1) F. G. Donnan u. H. E. Potts. K. Z. 7, 208 (1910).

faptul că unul din lichide constă din molecule polare (apa), iar ce-lălalt din molecule nepolare, sau slab polare (uleiul).

Acțiunea emulgatorului constă în comunicarea însușirilor liofile unui sistem liofob. Emulgatorul, dispunându-se sub formă de strat la limita de separare a două lichide, trebuie să aibă o parte hidrofilă (polară), care se unește cu faza apoasă, și o parte hidrofobă (nepolară) care se leagă cu uleiul (fig. 73). Din acest

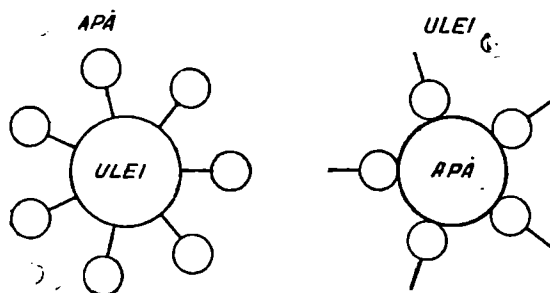


Fig. 73. Orientarea moleculelor emulgatorului pe particulele emulsiei

motiv scade tensiunea superficială la limita între două faze, formându-se o peliculă rezistentă de emulgator, iar picăturile de substanță emulsionată se leagă solid de moleculele mediului de dispersiune. În funcție de preponderența la emulgator a părții hidrofile sau hidrofobe se obțin emulsii de două tipuri¹⁾.

În prezența unui emulgator cu însușiri vădit hidrofile se obține emulsia uleiului în apă; în prezența unui emulgator cu însușiri vădit hidrofobe se obține emulsia apei în ulei. La o dispersare mecanică a lichidelor se pot forma simultan ambele tipuri de emulsii, dar de stabilități diferite; va rămâne numai acea emulsie, ale cărei particule vor fi mai solid legate de mediu, adică prevăzute cu un emulgator mai liofil.

Din acest motiv, emulsiile de ulei în apă se obțin în prezența săpunurilor alcaline, solubile în apă. Săpunurile metalelor alcalino-pământoase sau grele nu sunt solubile în apă, dar sunt solubile în hidrocarburi, adică sunt hidrofobe; deaceia, asemenea săpunuri dau emulsii de tipul apă în ulei²⁾.

Bankfort a exprimat această regularitate sub forma următoarei legi: Faza lichidă, care disolvă mai bine emulgatorul, devine mediul de dispersiune.

1) W. D. Harkins, Coll. Symp. Monogr. 2, 141 (1925).

2) G. H. A. Clowes, J. Phys. Ch. 20, 704 (1916); G. S. Bhatnagar, J. Ch. Soc. L. 117, 542 (1920); 119, 1760 (1921).

La început se presupunea ¹⁾, că tipul emulsiei depinde de raportul cantitativ între faze: substanța mediului de dispersiune trebuie să fie în exces. Actualmente se știe că numai la un mare exces al uneia din faze există o asemenea relație. Atât tipul emulsiei, cât și stabilitatea ei se determină de emulgator (Clowes); schimbarea emulgatorului poate duce la reversibilitatea emulsiei, adică la trecerea în alt tip. De ex. ²⁾ dacă unei emulsii de ulei de măsline în apă, stabilizată cu sodă caustică (mai bine zis cu săpunul de Na, obținut prin acțiunea NaOH asupra săpunului) i se adaugă o soluție de CaCl₂, atunci, la o oarecare cantitate de CaCl₂ se va obține așa numita **stare critică** a sistemului; sistemul este acum cel mai puțin stabil, căci există o probabilitate aproape identică a existenței ambelor tipuri de emulsii, iar apoi, la mărirea cantității de CaCl₂, se obține o emulsie de tipul apă în ulei și are loc o reversibilitate completă a ei. În experiența dată, clorura de calciu adăugată într-o reacție de înlocuire cu săpunul de Na, formând săpunul de Ca, care fiind un emulgator hidrofob, efectuează reversibilitatea. Dacă s'ar adăuga acum un exces de sodă caustică, emulsia se poate transforma din nou în cea de tipul inițial — ulei în apă.

Pot servi drept emulgatori și pulberile fine ³⁾, care, dispunându-se la limita între două faze, învelesc particulele de lichid, conferind astfel emulsiei stabilitatea. În acest caz se observă aceeași regularitate la formarea unui tip sau a celuilalt de emulsie. Pulberile care au însușiri vădit hidrofile (Al₂O₃, MgCO₃, argilele) dau emulsii de tipul ulei în apă; pulberile care posedă însușiri hidrofobe (negru de fum, HgI, suspensiile de parafină) dau emulsii de tipul apă în ulei.

Săpunurile solubile de Na și Ca erau antagoniste; tot astfel pot fi și pulberile. Astfel Briggs ⁴⁾ a arătat că 0,8 gr. negru de fum dispersează 25 cm³ apă în 15 cm³ petrol; dacă, însă, se adaugă aici 0,1 gr. praf de SiO₂, nu se mai obține emulsia.

La emulsionarea cu săruri sau acizi organici, radicalii emulgatorului ca COOH și COOMe pot să se disocieze electrolitic și particulele superficiale pot căpăta o anumită încărcare — în cazul nostru, negativă.

1) Wo. Ostwald, K. Z. 15, 103 (1910).

2) G. H. A. Clowes, K. Z. 15, 123 (1914).

3) S. Pickering, J. Ch. Soc. L., 91, 2001 (1907); J. Bancroft, J. Phys. Ch. 17, 514 (1913); 19, 275 (1915).

4) T. R. Briggs, J. Ind. Eng. Ch. 13, 1098 (1921).

5. EMULGATORII COLOIDALI

Emulgatori deosebit de buni sunt substanțele coloidale — solurile stabile — care posedă proprietatea de a micșora tensiunea superficială (Clayton, 1919). Din ele fac parte atât solurile hidrofice, ca : albuminele (gelatinele), cleiul (gumă arabică) și substanțe ca: saponina și săpunurile¹⁾, care, după gradul lor de dispersiune, se găsesc la limita cu soluțiile macromoleculare.

Emulgatorii coloidalii, concentrându-se prin adsorbție la suprafața de separație, trec din starea de soluri în geluri (bidimensionale), care dau pelicule elastice și rezistente (Bankroft, Clowes²⁾), care protejează bine particulele emulsiei. În general, aici s'au observat aceleași fenomene ca acele de care s'a vorbit mai sus. Și aici liofilia provoacă nașterea unui sau celuilalt tip de emulsie. Solurile hidrofice, ca de ex. gelatina, dau emulsii de ulei în apă. Solurile substanțelor solubile în solvenți organici dau emulsii de apă în ulei, ceea ce se și observă la obținerea margarinei, unde, în calitate de emulgator, se întrebuițează lecitina.

Însemnătatea peliculei rezistente pentru emulsionare o explică bine următoarea experiență³⁾. Pe o sticlă mare de ceas (cât mai plană) se pune o picătură de mercur pur și deasupra se toarnă apă. Dacă mercurul se taie sub apă, nu se obține niciun efect, căci suprafețele tăieturii mercurului se vor contopi instantaneu. Dacă, însă, în loc de apă se toarnă o soluție de saponină și apoi se taie mercurul, atunci se obține un alt efect: suprafața care se formează prin tăiere se va acoperi cu o peliculă rezistentă de saponină și picătura tăiată va rămâne separată. Printr'o asemenea tăiere repetată se poate împărți picătura mare de mercur în particule sferice mici, care nu se contopesc, adică se poate prepara o emulsie stabilă.

În cazul emulgatorilor coloidalii, învelișul nu se obține sub forma unei pelicule monomoleculare, ci are cel puțin o dimensiune monomicelară⁴⁾, care întrece de multe ori dimensiunea moleculei.

1) M. Fischer, K. Z. 18, 129 (1916); M. Fischer, Săpunuri și albumine, 75, M. 1932.

2) G. H. A. Clowes, J. Phys. Ch. 20, 407 (1916).

3) E. K. Venstrem și P. A. Rebinder, J. F. H. 2, 754 (1931).

4) C. Sp'erer, K. Z. 54, 17 (1931); 55, 36 (1931) vezi și F. Hercik, K. Z. 56, 1 (1931).

Din cele expuse se vede că învelișul din jurul particulei sferice a emulsiei poate avea o grosime considerabilă¹⁾ (până la 10—40 μ).²⁾ El poate avea pe cele două suprafețe ale sale două tensiuni superficiale σ_1 și σ_2 , neegale între ele (fig. 74). Dacă

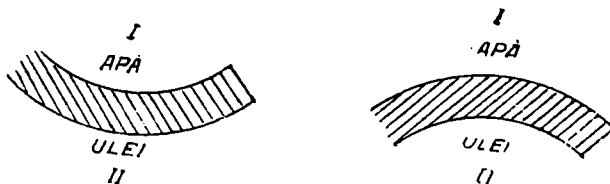


Fig. 74. Schema lui Bankroft care explică structura emulsiilor.

$\sigma_1 < \sigma_2$ învelișul trebuie să se curbeze înspre faza II (ulei) și se va obține emulsia uleiului (II) în apă (I); dacă însă $\sigma_1 > \sigma_2$ atunci pelicula se curbează înspre partea opusă și se produce reversibilitatea emulsiei (apă în ulei). O asemenea prezentare a procesului de emulsionare a fost introdusă de Bankroft³⁾ (1913) și controlată experimental de Clowes⁴⁾.

Însușirea peliculei de adsorbție determină stabilitatea emulsiei. Totuși există încă un factor — acesta este încărcarea electrică a particulelor emulsiei — care, fiind de acelaș semn, împiedică deasemenea contopirea particulelor emulsiei. Acest factor, care la emulsii trece pe planul al doilea, este foarte pronunțat la alte sisteme, ca suspensiile.

6. CÂTEVA INSUȘIRI ALE EMULSIILOR

Însușirile emulsiilor depind de tipul lor. Astfel, emulsiile de ulei în apă sunt bune conducătoare de electricitate. Cunoscând conductibilitatea electrică k a emulsiei și conductibilitatea electrică k_0 a mediului se poate determina volumul fazei disperse lichide, folosind ecuația Maxwell-Rayleigh⁵⁾.

1) Ramsden, Proc. Roy. Soc. L. (A) 72, 156 (1903).

2) R. Wilson a. E. D. Ries, Coll. Svmp. Monogr. 1, 145 (1923)

3) S. Bankroft, J. Phys. Ch. 17, 514 (1913); 19, 275 (1915).

4) G. Clowes, J. Phys. Ch. 20, 407 (1916).

5) J. Maxwell, Traité d'électricité et magnét, 1, 495 (1885); Rayleigh Phil. Mag. 34, 481 (1892).

$$C = 2 \cdot \frac{k_0 - k}{2k_0 + k} \quad (97)$$

Asemenea măsurători au fost efectuate de Fricke¹⁾ cu smântâna și untul de vacă; ele au arătat că rezultatele se obțin cu o precizie până la 0,5%.

Emulsiile de apă în ulei sunt rele conducătoare de electricitate și folosind acest indice este ușor de determinat tipul emulsiei. În afară de aceasta, din cauza slabei conductibilități electrice, aici se poate folosi măsurarea constantei dielectrice pentru determinarea volumului fazei disperse, datorită marelui diferențe a constantelor apei (81) și uleiurilor (2—3).

Din cauza gradului redus de dispersiune și a diferenței considerabile a indicilor de refracție, emulsiile sunt de obicei opace și au o colorație albă. Emulsiile foarte diluate și înalt disperse au în lumină reflectată o nuanță albăstrie și sunt transparente sau puțin turburi.

Și emulsiile puțin disperse pot fi transparente, în cazul egalității indicilor de refracție și a difuziunii egale a luminii de către mediul de dispersiune și faza dispersă; de pildă, emulsia de glicerină în tetraclorură de carbon, în amestec cu oleatul de calciu, este transparentă.

În cazul când indicii de refracție ai fazelor sunt aproape egali, însă valoarea difuziunii luminii este diferită, se obțin emulsii colorate, cu irizații, care arată toate culorile spectrului. Aici are loc fenomenul demult cunoscut (1884) al lui Christiansen²⁾.

Asemenea emulsii au fost obținute pentru prima dată de Holmes³⁾, iar apoi de mulți alți. Fenomenul de cromatism a fost studiat amănunțit de Zogani⁴⁾.

Substanțele introduse în emulsie se împart între două lichide nemiscibile, schimbând prin aceasta compoziția ambelor faze. Adăugând coloranți se poate colora, de ex., numai faza homeopolară (uleiul). Aceasta se folosește pentru recunoașterea tipului de emulsie. Adăugând colorantul „Sudan III“ solubil în ulei, dar insolubil în apă, se observă emulsia la microscop; în

1) H. Fricke, Phys. Rev. 24, 575 (1924); 25, 361 (1925).

2) Christiansen, Wied. Ann, 23, 298 (1884).

3) H. Holmes a. Cameron, J. Am. Ch. Soc. 44, 71 (1922); Holmes, *Lucrări de laborator de chimie coloidală O.N.T.I.*, 105, (1936); C. S. Narwani, K. Z. 80, 297 (1935).

4) Zogani, Phil. Mag. i, 321 (1926)

cazul colorării particulelor avem o emulsie de ulei în apă, iar la colorarea mediului, particulele fiind incolore, avem o emulsie de apă în ulei.

7. EMULSII CONCENTRATE

Se pot obține emulsii de concentrații foarte diferite — dela cele mai mici până la cele mai mari. Astfel, se cunosc pe de o parte emulsii care conțin numai 0,001% substanță emulsionată (ulei), deosebindu-se foarte puțin prin însușirile lor de lichidul în care s'a făcut emulsionarea iar pe de altă parte, emulsii care conțin 99% fază dispersă din greutatea totală a emulsiei¹⁾. O asemenea emulsie de parafină într'o soluție de 1% săpun de potasiu, obținută de Pickering, avea însușirile unui corp solid și se putea tăia cu cuțitul în plăci.

Emulsii analoge au fost obținute de Newman²⁾ și Jucov, împreună cu Bușmachin³⁾ din benzen, emulsionat cu gelatină. Această emulsie a fost atât de stabilă, încât probe din ea au putut fi conservate aproape un an fără să se constate semne de stratificare.

Este lesne de înțeles de ce particulele unei emulsii trebuie să fie sferice. Dacă se presupune că emulsia este monodispersă, făcându-se calculul geometric, nu este greu să ne convingem că aranjarea cât mai compactă a sferelor de orice diametru, dar unul și același la toate sferile, se poate obține în cazul când fiecare sferă va veni în atingere cu alte 12 sfere⁴⁾. În acest caz, 74,08% din întreg spațiul trebuie să fie ocupat de sfere.

Totuși, experiența a arătat că se pot obține emulsii mai concentrate (Pickering).

Obținerea unor asemenea emulsii este posibilă când spațiile între sferele mari sunt umplute cu sfere mici, sau când sferile se deformează.

Astfel, particulele emulsiilor de concentrații mai mici (< 74,08%) sunt sferice; emulsiile foarte concentrate constau însă adesea din particule deformate.

1) S. Pickering, K. Z. 7, 11 (1910); J. Ch. Soc. L. 91, 2002 (1907).

2) F. Newman, J. Phys. Ch., 18, 34 (1914).

3) I. I. Jucov și N. N. Bușmachin, J. R. F. H. O. 1061 (1927).

4) E. Manegold, R. H. Hoffmann u. K. Soff, K. Z. 56, 142 (1931); 62, 285 (1933) dau cercetarea matematică a cazurilor posibile de umplere a unui spațiu cu sfere; H. Bechhold, L. Dede u. L. Reiner, K. Z. 28, 18 (1921).

În fig. 75 se arată microfotografia unei emulsii concentrate — apă în cauciuc, din care se văd bine sferele deformate de apă în cauciuc¹⁾.

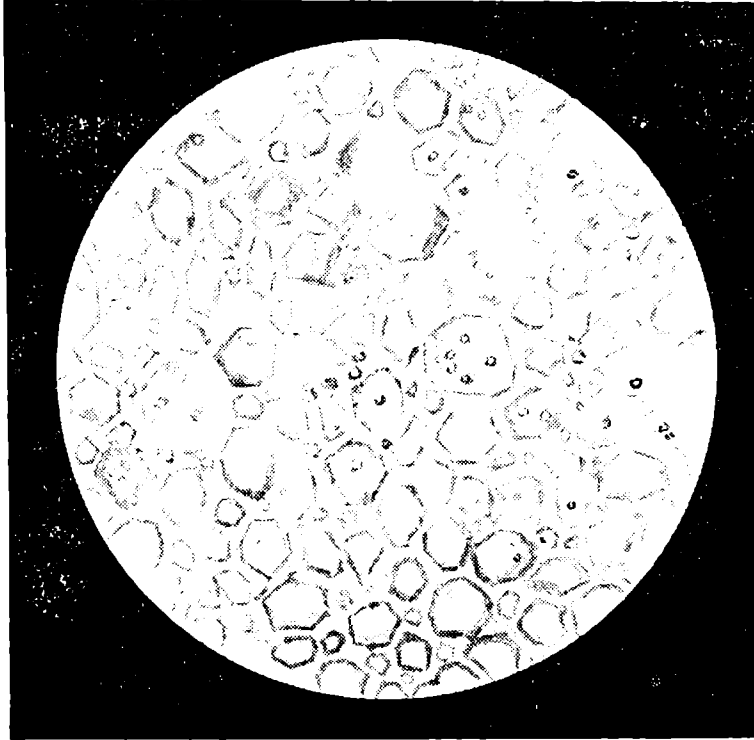


Fig. 75. — Structura în formă de spumă a unei emulsii de apă în cauciuc.

Ca formă exterioară, sistemul are caracterul unei spume, cu celule din pelicule de cauciuc umplute cu apă.

8. LEGILE EMULSIONĂRII

Noi știm că emulsionarea constă în primul rând în divizarea mecanică a lichidului și în al doilea rând, în conferirea stabilității emulsiei prin formarea în jurul fiecărei particule a emulsiei a unei pelicule destul de rezistente de emulgator. Deoarece o cantitate determinată de emulgator poate satura numai o anumită suprafață, conform expresiei pentru Q_{∞} atunci la o cantitate mică de emulgator se poate obține o emulsie cu o suprafață spe-

1) B. Dogadchin, Coll. J. I. 447 (1935).

cifică mică, adică cu un grad mic de dispersiune. La o cantitate insuficientă de emulgator, gradul de dispersiune va fi atât de mic, și sferile obținute de lichid emulsionat vor fi atât de mari, încât rezistența peliculei emulgatorului nu va fi în stare să suporte greutatea particulei, se va rupe ușor și se va produce distrugerea emulsiei; deaceia, este necesară o cantitate minimă de emulgator, capabilă să satureze suprafața fazei disperse și s'o stabilizeze. La o mărire ulterioară a cantității de emulgator poate fi stabilizată o emulsie cu particule mai mici, adică cu un grad de dispersiune mai mare. Dacă, însă, cantitatea de emulgator este constantă, iar cantitatea lichidului de emulsionat crește, se observă următoarea relație: la cantități mici de substanță de emulsionat, întreaga substanță dă o emulsie stabilă, puternic dispersă, a cărei cantitate va crește cu mărirea cantității de substanță.

La o mărire ulterioară a cantității de substanță de emulsionat, gradul de dispersiune va începe să scadă și particulele mai mari, ce se obțin, se vor distruge ușor, din care cauză excedentul emulsiei se va micșora intrucâtva. La o și mai mare creștere a cantității de substanță de emulsionat se va obține un număr tot mai mare de particule mari, care se vor contopi ușor și se va obține mai puțină emulsie stabilă.

În sfârșit, când se va lua foarte multă substanță de emulsionat, emulgatorul va ajunge să satureze numai suprafața unei emulsii foarte puțin disperse ale cărei particule, din cauza masei lor mari, vor distruge ușor pelicula de emulgator și nu se va putea forma o emulsie mai mult sau mai puțin stabilă. O asemenea relație între cantitatea de substanță luată și cantitatea de emulsie obținută a fost observată de Wo. Ostwald și A. Buszag¹⁾.

Imperfecția acestor cercetări constă în aceea că Wo. Ostwald și colaboratorii săi au studiat influența variației raportului a doi componenți asupra însușirilor emulsiilor, în timp ce pentru o înțelegere completă este necesar de a se cerceta simultan acțiunea cantităților variabile ale tuturor celor trei componenți: mediul, substanța și emulgatorul.

Deaceia, autorul cărții²⁾ a propus să se aplice la studiul influenței raportului cantităților celor trei componenți, o diagramă triunghiulară, analoagă triunghiului lui Gibbs. Diagrama obținută va fi completă; ea poate fi construită pentru determinarea atât a cantității de substanță emulsionată, cât și a gradului de dispersiune a emulsiei ce se obține.

1) Wo. Ostwald, W. Steinbach u. R. Köhker, K. Z. 43, 227 (1927); Wo. Ostwald, K. Z. 43, 255 (1927).

2) A. Dumanschi, J. R. F. H. O. 62, 1649 (1930); Usp. Chim. I, 290 (1932).

9. DISTRUGEREA EMULSIILOR

Emulsiile se distrug cu timpul. La aceasta contribuie două fenomene: în primul rând, particulele sferice ale lichidului celui mai ușor se ridică la suprafață și se produce separarea părții disperse, fără o schimbare a gradului ei de dispersiune, iar în al doilea rând, particulele se contopesc într'o masă continuă de lichid.

Primul fenomen se produce de obicei la sisteme insuficient de concentrate, ca de ex. la lapte, când se separă frișca. Dacă învelișul superficial de protecție al particulelor nu este îndeajuns de rezistent el se distruge și lichidul se contopește într'o fază continuă — se produce **stratificarea**. Prima încercare de a da o metodă cantitativă pentru cercetarea distrugerii emulsiilor a fost făcută de Lederer ¹⁾ în anul 1935; el a găsit relația între viteza de formare a uleiului separat $\frac{dv}{d\tau}$ și cantitatea de ulei separat în emulsie în timpul τ sub forma ecuației:

$$\frac{dv}{d\tau} = k(1-v)v^{0.5} \text{ sau } k\tau = \frac{1 + \sqrt{1-v}}{1 - \sqrt{1-v}}$$

unde $(1-v)$ este volumul uleiului, care a rămas încă nestratificat, iar k -constanta de viteză a fenomenului, care caracterizează stabilitatea emulsiei. Un control ulterior al ecuației ²⁾ a arătat că ea se poate aplica la emulsiile de stabilitate medie.

Noi știm cum se poate obține o emulsie de stabilitate dorită. Să ne oprim asupra metodelor de distrugere a emulsiilor. Se poate accelera procesul de distrugere, adică provoca stratificarea prin toate modalitățile care duc la micșorarea rezistenței peliculei de protecție a emulgatorului și la mărirea posibilității de atingere a particulelor una cu alta, ceea ce duce la ruperea peliculei din cauza presiunii.

Pe baza celor spuse se pot indica următoarele metode de distrugere a emulsiilor:

1. Adăugarea de substanțe, care se adsorb la suprafața de separație a particulelor emulsiilor și care distrug prin această rezistența peliculei. De ex., având o emulsie de ulei în apă, emulsionată cu săpun de Na, ea se poate distruge prin înlocuirea parțială a săpunului de natriu cu cel de calciu. La un anumit raport,

1) E. L. Lederer K. Z. 71, 61 (1935).

2) D. F. Cheesman u. A. King. K. Z. 83, 33 (1938).

Între aceste săpunuri se obține o emulsie foarte nestabilă. Cu alte cuvinte, pentru distrugere trebuie ales și folosit un proces care duce la reversiunea emulsiei.

2. Distrugerea peliculei cu agenți chimici (de ex. cu acizi tari).

3. Ridicarea temperaturii.

4. Filtrarea prin filtre care se umectează cu mediul de dispersiune, dar nu se umectează cu substanța fazei disperse a emulsiei (Hatschek).

5. Acțiunea mecanică, de ex. centrifugare (separatorii).

6) Trecerea unui curent continuu sau alternativ (Cotrell)

XIV. SPUMELE

1. FORMAREA SPUMELOR

În capitolul precedent s'a indicat că în emulsiile concentrate, când particulele lichidului emulsionat se atingeau unele de altele, se obțineau sisteme analoage spumelor. Aceste sisteme se deosebesc de spumele obișnuite numai prin aceea că în locul unui gaz a fost luat un lichid. Am cercetat în afară de emulsii de lichide, și emulsiile de gaze. S'a convenit a se denumi **spume**, emulsiile concentrate de gaze. Am indicat deja că din punct de vedere al dispersiunii este mai just să privim spumele ca lichide, dispersate laminar în gaze, iar nu ca un gaz puțin dispersat într'o cantitate mică de lichid.

Să cercetăm schema formării spumelor. Bula de gaz care s'a format în interiorul lichidului are pe suprafața sa de separație gaz-lichid un strat de adsorbție, care se găsește în echilibru cu soluția înconjurătoare. În afară de aceasta, gazul din interiorul bulei, nu suportă numai presiunea exterioară, dar și presiunea forțelor superficiale, egale cu $\frac{2\sigma}{r}$. În decursul întregii durate de

existență în interiorul lichidului, bula se găsește în echilibru cu

mediul înconjurător, analog particulei de emulsie. Când sub acțiunea diferenței densităților bula se ridică la suprafața lichidului, ea antrenează o parte din lichid sub formă de peliculă și pe partea bulei

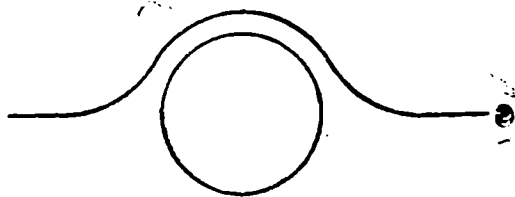


Fig. 76. — Schema formării unei bule de spumă.

care iese deasupra lichidului apare o nouă peliculă superficială, separată de cea interioară, deja existentă, printr'un strat de lichid (fig. 76). Bula ce s'a ridicat la suprafața lichidului nimereste în alte condiții: în primul rând, presiunea gazului închis în ea, pe baza ecuației cunoscute a lui Laplace, este egală cu $\frac{4\sigma}{r}$ iar în al doilea rând, bula trece din starea de echilibru cu

mediul înconjurător, într'o stare de desechilibru, și proprietățile ei se schimbă. Lichidul cuprins între două straturi superficiale (interior și exterior) începe să se scurgă atât sub acțiunea forței gravitației, cât și a presiunii straturilor superficiale. Ca rezultat, pereții bulei se pot subția într'atât, încât, nefiind în stare să suporte presiunea interioară, bula va crăpa. Durata existenței bulei se cheamă **viața ei**.

O asemenea bulă se poate denumi **spumă elementară**¹⁾. Studiind stabilitatea ei, ne putem face o imagine despre stabilitatea întregii spume, construită din astfel de elemente.

Prin contopire, bulele spumei pierd caracterul lor sferic, și formează spume celulare ai căror pereți se dispun, urmând legea găsită de Plateau: 1) pe o muchie lichidă nu se pot întâlni mai mult de trei pelicule, care formează între ele unghiuri egale de 120° ; 2) într'un punct din interiorul sistemului se pot întâlni numai patru muchii, care formează între ele unghiuri egale. După dispersiunea ei, spuma se poate caracteriza ca fiind puțin dispersă sau puternic dispersă, în funcție de mărimea celulelor, deși dimensiunile lor nu sunt întotdeauna egale.

Intreaga masă a spumei, ca și fiecare bulă în parte, nu se găsește în echilibru. În spumă se produc schimbări care duc la distrugerea celulelor, la creșterea lor și dispariția spumei.

În funcție de viteza de formare (viteze de suflare a aerului) spuma cuprinde între pelicule, cantități variabile de soluție. La o formare rapidă se obține o spumă mai „umedă“, iar la o formare lentă — o spumă mai „uscată“²⁾. Cu timpul spuma pierde dela sine o parte de lichid. Adăușul de electroliti poate varia viteza acestui fenomen³⁾.

Pentru a înțelege ce reprezintă o spumă este indispensabil de a ști: 1) cauza formării bulei, 2) structura peliculei și 3) cauzele care contribuie la stabilitatea spumei.

În capitolul despre emulsii, am făcut cunoștință cu emulsiile foarte concentrate, la care, uneori, cantitatea de fază dispersă atingea 99%. La o compoziție cu un procent atât de ridicat, particulele sferice ale emulsiei se aranjau atât de aproape unele de altele, încât ele erau separate numai prin straturi subțiri de mediu de dispersiune (prin aceasta, particulele se deformau puternic).

1) W. Hardy, J. Ch. Soc. L. 127, I (1925); P. A. Rebinder și E. K. Venstrem, K. Z. 53, 145, 155, 157 (1930); J. F. H. 2, 754 (1931).

2) A. Siehr K. Z. 77, 27 (1936).

3) C. A. Arbuzov, studiind acest fenomen a propus ca el să fie numit **sinereza** spumelor, analog cu fenomenul asemănător dela geluri. J. F. H. 10, 32, (1937); Koll, J. 5, 867 (1939).

nic). În acest caz, sistemul căpăta însușirile unui corp solid. Un asemenea sistem este analog, ca structură, unei spume — el are celule formate din mediul de dispersiune, din care au rămas aproape numai peliculele de adsorbție, celulele însăși fiind umplute cu lichid emulsionat.

2. STABILIZATORII DE SPUME

Spumele se formează în soluții. Lichidele pure nu formează spume, lucru care a fost dovedit încă din anul 1888 de Quinke. Folosind acest indiciu se poate aprecia puritatea unui lichid.

Substanța care se adaugă lichidului (apa) și care contribuie la formarea spumei se numește spumant.

Pe suprafața de separație a soluției cu gazul se produce fenomenul de adsorbție și se formează un strat de adsorbție. De aceea structura peliculei superficiale, care înconjoară bula de aer va fi următoarea: pelicula superficială interioară (primul strat de adsorbție), stratul interior de lichid și pelicula superficială exterioară (al doilea strat de adsorbție).

Pentru formarea peliculei de adsorbție este necesară prezența unei substanțe tensioactive, de aceea alcoolii, acizii organici și sărurile lor și deasemenea și substanțele tensioactive coloidale (săpunuri, albumine, pectine) contribuie la spumegarea apei.

Aceasta se poate arăta prin următoarea experiență: în cilindri cu dopuri etanșe se toarnă până la jumătatea lor — într-unul — apă curată, în al doilea — benzen curat, în al treilea — soluția unui alcool oarecare (amilic, propilic) sau a unui acid gras, în al patrulea o soluție de săpun și, în sfârșit, în al cincilea — o soluție de albumină (gelatină). Se agită uniform conținutul tuturor cilindrilor și cilindrii se așează pe masă. În primul și al doilea cilindru nu există spumă, deși tensiunile superficiale ale ambelor lichide diferă mult (la apă —72, la benzen —29). În cilindrii cu soluții de substanțe tensioactive (cristaloizi) se formează spumă, care însă se distruge relativ ușor, iar în cilindrii cu generatori de spume coloidali se obține o spumă foarte stabilă.

Din această experiență se vede că spuma este formată de soluțiile substanțelor tensioactive. Totuși, stabilitatea spumei depinde nu numai de activitatea superficială a generatorului de spumă, ci și de rezistența peliculei de adsorbție, pe care o formează generatorul dat. De aceea se poate observa că substanțe cu activitate superficială mai mică, dar care dau pelicule mai rezistente, sunt spumanți mai buni.

3. REZISTENȚA SPUMEI

Rezistența spumei depinde de structura peliculei: cu cât aceasta amintește mai mult prin structură de un corp solid, cu atât spuma formată de dânsa este mai stabilă¹⁾. S'a observat, că concentrația generatorului de spumă determină rezistența spumei. Astfel, la mărirea concentrației substanței tensioactive în soluție, stabilitatea spumei la început crește, atinge un maximum, iar la o mărire ulterioară — scade; maximumul stabilității spumei corespunde unui strat de adsorbție nesaturat. Rebinder și Talmud²⁾, cu colaboratorii lor, au efectuat (prin răsuțirea unui plutitor cu un unghi anumit) determinarea rezistenței peliculelor de adsorbție formate de substanțe tensioactive pe apă, și au arătat că rezistența peliculei crește pe măsură ce se saturează suprafața, iar apoi scade (ceea ce coincide cu variația stabilității spumei). Maximumul de rezistență și de stabilitate a spumei corespunde aceluși caz, când moleculele de pe suprafață nu sunt încă complet orientate (fig. 64 A) și dau prin radicalii lor lungi (grupele nepolare), îndreptați în toate direcțiile, împletituri care contribuie la rezistența stratului. În afară de aceasta, poziția nu prea apropiată, în acest caz, a grupelor polare, le dă posibilitatea să se hidrateze mai mult și astfel să se lege mai strâns cu apa, decât la o aranjare mai compactă (fig. 62).

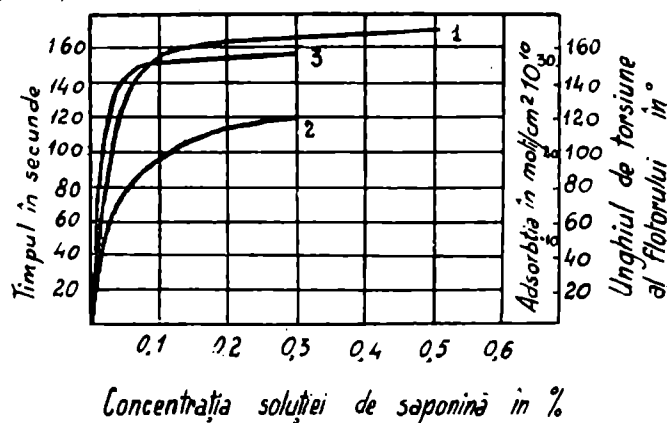


Fig. 77. — Relația între rezistența (stabilitatea) spumei și mărirea concentrației generatorului de spumă coloidal

În cazul spumantilor coloidal, un asemenea maximum nu există. La mărirea concentrației spumantului rezistența spumei

1) O. Bartsch, K. Z. 38, 177 (1926); K. Beih 20, 1 (1925).

2) D. L. Talmud, S. Suhovolscaia și N. Lubman, J. F. H. 2, 31, 54 (1931); N. Lubman, J. F. H. 1, 721 (1930); Tzvet, met. 6, 854 (1931).

crește întâi repede, iar apoi din ce în ce mai încet¹⁾). În fig. 77 s'au luat pe axa absciselor concentrațiile soluției de saponină. Curba 1 arată relația între stabilitatea spumei și concentrația, curba 2 — rezistența peliculei în funcție de concentrație, și 3 — isoterma de adsorbție.

Evaporarea are o influență asupra rezistenței spumei; de aceea, stabilitatea spumei formate în vase închise este diferită de stabilitatea celei formate în vase deschise. Dacă spumantul se evaporă mai încet, atunci stabilitatea spumei dintr'un vas deschis este mai mică decât dintr'un vas închis. Dacă însă spumantul nu se evaporă, ci se evaporă mediul, se observă fenomenul invers.

Spuma constă din celule, legate una de alta și amintește prin însușirile ei mecanice un sistem solid²⁾ posedând un modul de deplasare. Pe de altă parte, din cauza preponderenței fazei gazoase (aprox. 98% din volumul spumei uscate și 87% în spuma umedă) spuma posedă însușirile unui gaz, volumul său variind invers proporțional cu presiunea exterioară.

Spuma este stabilă grație presiunii existente a gazului, iar cu cât sunt mai mici celulele spumei, cu atât este mai mare presiunea gazului care se găsește în ele. Deoarece prin adsorbția dipolilor pe suprafață se produce o încărcare, peliculele capătă o sarcină, care de obicei este negativă.

Când vrem să obținem o spumă stabilă trebuie mărită rezistența ei mecanică. Aceasta se poate obține prin prepararea unei spume cu celule mici, cu straturi superficiale rezistente. Asemenea straturi se formează deosebit de ușor din spumantii coloidalii. Spumele se pot distruge pe două căi: pe cale mecanică — spărgând spuma cum s'ar sparge un sistem solid, și pe cale chimică coloidală, înlocuind în peliculă substanța care dă un strat superficial rezistent printr'o substanță care se adsoarbe ușor, dar care dă pelicule lichide, puțin rezistente. Această metodă se folosește des, când se stinge spuma prin adăogare de ulei sau de acizi organici cu moleculă mare (de ex. acid butiric). Atunci are loc înlocuirea spumantului din stratul superficial al peliculei printr'un acid care se adsoarbe ușor, dar care este un spumant mai slab. În cazul spumelor cu spumantii coloidalii, spargerea spumei prin adsorbție, dă rezultate satisfăcătoare numai în cazurile când pelicula coloidală rămâne solubilă sau lichidă și nu trece

1) P. A. Rebinder și E. K. Venstrem, J. F. H. 2, 754 (1931); K. Z. 53, 145 (1930).

2) B. V. Dereaghin, J. F. H. 2, 745 (1931); 7, 296 (1936); K. Z. 68, 243 (1934).

într'o substanță solidă, insolubilă, ceace se observă foarte des la coloizi (de ex. la saponină).

Să indicăm o serie de generatori de spumă coloidală, citându-i în ordinea descrescândă a capacității de formare a spumei (după datele laboratorului nostru¹⁾ saponina, peptona, gelatina, pectina, caseina.

Această ordine nu se menține întotdeauna; ea poate varia în funcție de pH-ul mediului, care are o mare influență asupra substanțelor albuminoase. Când coexistă mai mulți spumanti, de obicei ei influențează unul asupra celuilalt, măbind posibilitatea de formare a spumei sau micșorând-o.

Spumele au o mare însemnătate în tehnică. Astfel, spumele stabile servesc în tehnica stingerii incendiilor. Spumele sunt necesare în procesele de flotație²⁾. Industria alimentară are nevoie de aceste procese la fabricarea berei, a vinurilor, în fermentație. În industria drojdiei, a săpunului, a zahărului, ele sunt periculoase. Apa pentru cazanele cu aburi nu trebuie să conțină spumanti. La formarea spumei, odată cu spuma se îndepărtează și spumantul. Dumanschi³⁾ a arătat că prin spumegare se pot elimina impuritățile nedorite din soluții. Wo. Ostwald a arătat (1936), că cu ajutorul spumegării se pot produce separările multor substanțe din soluții și că aceasta poate folosi ca o metodă analitică⁴⁾. Capacitatea de formare a spumelor extractelor apoase de diverse produse tehnice se poate folosi pentru caracterizarea atât a produselor cât și a proceselor lor de obținere. Astfel, Kulman⁵⁾ a arătat că extractele apoase de făină, cocă și pâine se deosebesc net după capacitatea de formare a spumei (cea mai mare cantitate de spumă se obține la extractele din cocă, apoi din făină și cea mai mică din pâine).

Spuma se formează prin suflarea de aer (gaz) în lichid printr'un orificiu, sau prin agitarea lichidului cu aerul într'un vas închis, sau, în sfârșit, prin agitarea aerului cu lichidul cu ajutorul unui dispozitiv mecanic. În afară de aceste metode, mai pot exista și metode combinate.

1) A. Dumanschi, T. A. Granscaia și N. V. Novicov. Lucrările inst. central de cercetări biochimice al industriei alimentare, 3, ed. 10, I (1933); A. Dumanschi, T. A. Granscaia și G. R. Visnevscaia (Voronej) No. 2, 96 (1934).

2) P. Rehinder, Fizico-chimia proceselor de flotație M. (1933).

3) A. Dumanschi, J. sah. prom. 4, 427, 440 (1930).

4) Wo. Ostwald u. A. Sieher, K. Z. 76, 33 (1936); 79, 11 (1937); A. Sieher K. Z. 77, 27 (1936); 78; 156 (1937).

5) A. G. Kulman, Colvizii din industria alimentară (sub red. lui A. Dumanschi) Culegere I. pag. 58 M. Piscepromizdat (1945).

Studiul spumei se face mai ales cu ajutorul așa zisei metode pneumatice, care a fost aplicată de Dumanschi, Aleinikov¹⁾, Tiutunicov²⁾ și alții, sau prin metoda de agitare care a fost aplicată de Barch, Lubman ș. a.

4. COLORAȚIA SPUMELOR

Învelișul care înconjoară celulele spumei are, după cum știm, două pelicule superficiale, separate prin lichid. O asemenea peliculă poate avea diferite grosimi. Când această grosime este cu mult mai mare decât lungimea undei de lumină, pelicula este colorată în alb; când însă dimensiunile se apropie de lungimea undei de lumină, fenomenele de interferență dau un aspect colorat și peliculele spumei capătă colorații foarte vii în toate culorile, în funcție de grosimea lor: aceasta este ușor de observat la bulele de săpun³⁾. La o grosime a peliculei de aprox. $210 m\mu$ se observă o colorație violetă. Când pelicula devine foarte subțire, pe ea apar pete negre. Conform cercetărilor lui Perrin⁴⁾, grosimea peliculei de săpun este în acest caz de numai $4,4 m\mu$. Pentru clarificarea caracterului variației culorilor, se poate sufla o bulă mare de săpun și observa variația colorației ei. Pe măsură ce lichidul se scurge de pe peliculă, pelicula bulei se subțiază de sus, culorile ei se schimbă și, în sfârșit, apar pete negre și bula se sparge.

1) N. A. Aleinikov, *Metale neferoase* 6, 15-16 (1931).

2) B. Tiutunicov și N. Casianova, *Industria grăsimilor și uleiurilor* Nr. 2, 22 (1933).

3) C. B. Boys, *Bule de săpun* (1919).

4) J. Perrin, *K. Z.* 51, 2 (1930).

XV. FENOMENE DE ADSORBȚIE LA LIMITA SOLID-LICHID ȘI SOLID-GAZ

1. ISOTERMA LUI FREUNDLICH

Am studiat formarea stratului de adsorbție la limitele lichid-gaz și lichid-lichid și legătura acestui fenomen cu variația tensiunii superficiale la limitele acestor faze.

Formulele fundamentale au fost ecuația lui Gibbs (87) și ecuația lui Langmuir (96).

Dar ecuația lui Gibbs necesită cunoașterea variației tensiunii superficiale în funcție de concentrație $\frac{d\sigma}{dc}$, ceea ce la un corp solid

este foarte greu de determinat. Ecuația lui Langmuir a apărut abia în timpul din urmă. Fenomenul de adsorbție la limita solid-lichid și solid-gaz a fost observat în anul 1785 de academicianul rus Loviț, care a observat că substanțele colorante din soluții sunt extrase de către cărbune. Această însușire a fost în curând utilizată pentru purificarea soluțiilor.

Este foarte natural, că atât cercetările teoretice, cât și problemele practice să fi necesitat o formulă comodă, care să lege cantitatea de substanță adsorbită de concentrația soluției. Trebuia dată o relație empirică, chiar dacă aceasta n'ar fi fost bazată pe teorie. O asemenea formulă empirică a fost dată în anul 1894 ¹⁾ și a fost cercetată detaliat și aplicată de Freundlich ²⁾ (1907), (cunoscută sub numele de **isoterma de adsorbție a lui Freundlich**). Ea se aplică des sub forma următoarei relații :

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{1/n}, \quad (98)$$

1) G. C. Schmidt, Z. phys. Ch. 15, 56 (1894); Georgievitsch Monatsl. Ch. 15, 70 (1894) Appleyard a Walker, J. Ch. Soc. London 59, 1334 (1896).

2) H. Freundlich, Z. phys. Ch. 57, 385 (1907); 73, 385 (1910).

unde x este cantitatea de substanță adsorbită, care se determină direct din diferența între cantitatea de substanță dizolvată în soluția dată și cantitatea rămasă după ce sistemul a intrat în echilibru; m — cantitatea de substanță adsorbantă în gr. (să denumim această substanță **adsorbant**, iar substanța adsorbită — **adsorbit**); c — concentrația de echilibru a substanței adsorbite; α și $\frac{1}{n}$ — constante, care se determină pe cale experimentală.

Ecuția (98) s'a dovedit a fi foarte comodă și dă rezultate bune la cercetarea adsorbției soluțiilor diluate de substanțe nedisociate, sau foarte puțin dissociate în diferiți solvenți (apă, alcooli, eter, benzen ș. a.) pe diferiți adsorbenți: cărbune, lână, mătase, kieselgur ș. a.

Prin introducerea în coordonate rectangulare a mărimilor $\frac{x}{m}$ și c obținem o curbă (fig. 78), foarte asemănătoare curbei de adsorbție la suprafața de separație lichid-lichid și lichid-gaz (vezi fig. 59) care satisface parțial, la concentrații mici, ecuațiile lui Gibbs și Langmuir, dar care diferă de ele prin aceea că la concentrații mari, curbele lui Gibbs și Langmuir devin paralele cu axa absciselor, în timp ce curba lui Freundlich trece la concentrații mari într-o dreaptă înclinată, care se ridică în sus.

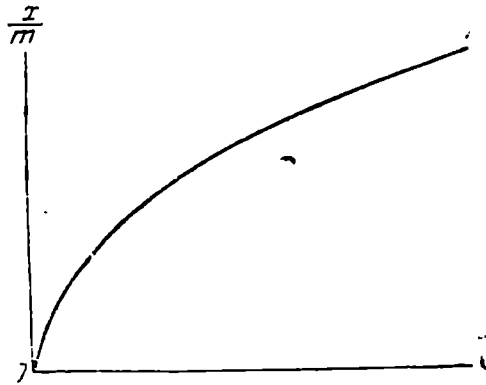


Fig. 78. — Isotherma lui Freundlich.

Constantele α și $\frac{1}{n}$ se pot determina, fie prin calculul valorii medii dintr'un număr mare de experiențe, fie grafic. Ultima metodă este în primul rând mai ușoară și în al doilea rând ea servește în acelaș timp drept control prin care se determină dacă fenomenul cercetat este un fenomen de adsorbție sau nu.

Logaritmând ecuația (98) obținem :

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \alpha + \frac{1}{n} \lg c \quad (99)$$

Ecuția obținută este ecuația unei drepte (fig. 79). Constantele se determină grafic, căci

$$\lg \alpha = OA \text{ și } \frac{1}{n} = \operatorname{tg} \varphi.$$

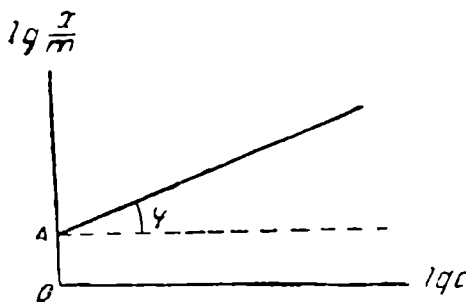


Fig. 79. — Isoterma lui Freundlich în coordonate logaritmice.

Să ne oprim asupra adsorbției de către un corp solid a unei substanțe dizolvate în lichid, care fenomen este foarte important în chimia coloidală și, pentru o înțelegere mai bună, să efectuăm mai întâi următoarea experiență. Să pregătim soluții de coloranți — de ex. de fuxină, verde brilliant, metilviolet, cristal violet, și să adăugăm în fiecare balon 1 gr. de cărbune animal,

să agităm puternic și să filtrăm printr'un filtru de hârtie. Lichidul filtrat se obține, fie complet incolor, fie mult mai puțin colorat. S'a produs reținerea colorantului de către suprafața cărbunelui, deci fenomenul de adsorbție. Cu cât cărbunele va avea o suprafață specifică mai mare, cu atât fenomenul de adsorbție va fi mai vizibil.

Isoterma care reprezintă relația (98) a fost cercetată foarte amănunțit de Freundlich între anii 1907-1910; ea se aplică și actualmente, extrem de des, din cauza simplității sale.

Unii autori, de ex. Schmidt¹⁾ au dat formule empirice mai perfecte, dar după cercetările lui Boutaric²⁾, ele nu prezintă avantaje prea mari, fiind în același timp mai complicate.

Să cercetăm mai îndeaproape aplicabilitatea isotermei lui Freundlich.

Constanta $\frac{1}{n}$ variază relativ puțin pentru diferiții adsorbanti și substanțe adsorbite, oscilând de obicei între limitele de la 0,1 până la 0,5 și atinge numai rareori valori mari. Tab. 29 dă unele valori ale acestei constante. Constanta α variază însă foarte mult în funcție de substanța respectivă.

O variație relativ mică a constantei $\frac{1}{n}$ schimbă foarte mult caracterul isotermei.

Cercetând isoterma lui Freundlich, o serie de autori au arătat că există o imperfecție fundamentală, care constă în aceea că orice teorie care explică fenomenul adsorbției trebuie să ia în

1) Schmidt, Z. Phys. Ch., 74, 689 (1910); 83, 674 (1913).

2) A. Boutaric, C. r., 188, 450 (1926); J. chim. phys., 26, 492 (1926).

Tabela 29

Valorile constantei $\frac{1}{n}$
(după Freundlich¹⁾)

Adsorbentul	Soiventul	Substanța adsorbită	1/n
cărbune	apa	acid formic	0,451
		acid acetic	0,425
		acid propionic	0,394
		acid butiric	0,301
		acid picric	0,240
		alcool isobutilic	0,555
cărbune	benzen	acid acetic	4,419
mătase	apa	acid picric	0,347
mătase	alcool	acid picric	0,363

considerație stratul superficial saturat ; formula dată nu-l ia în considerație.

În ecuația (98), cantitatea de substanță adsorbită este raportată la 1 g de adsorbent ; în realitate, însă, există numai o dependență indirectă de masa m și o dependență directă de suprafața adsorbantului ; deaceia, în această formulă de adsorbție ar trebui să existe o mărime care să caracterizeze dimensiunile suprafeței. În formula lui Freundlich o asemenea valoare este constanta S . S'a observat că structura adsorbantului are o foarte mare importanță ; de ex., conform cercetărilor lui Oden ²⁾ sulful amorf și cel cristalin au capacități diferite de adsorbție. Dumanschi și Iacovlev ³⁾ au observat creșterea coeficientului α la adsorbția tartratului de Na din soluții apoase pe un precipitat de $Al(OH)_3$ atât puternic dispersat cât și slab dispersat ; în primul caz, α era egal cu 959, iar în al doilea, cu 94.

1) H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 263, 3 Aufl. (1923).

2) Sv. Oden, *Kolloidschwefel*, *Nova Acta Reg. Soc. Upsalensis*, 1913.

3) A. Dumanschi și A. G. Iacovlev, *J. R. F. H. O.* 61, 151 (1929).

Constanta $\frac{1}{n}$ caracterizează relația între adsorbant și substanța adsorbită și are deci o oarecare legătură cu chimismul procesului. (Chakravarti și Dhar¹⁾).

Un număr imens de experiențe a fost efectuat cu cărbunii²⁾, întrebuințați ca adsorbanti, căci capacitatea de adsorbție a cărbunilor este extrem de mare în comparație cu alte substanțe. Multe experiențe au fost efectuate cu diferite fibre (pentru studiul procesului de colorare). A fost deasemenea cercetată și anhidrida acidului silicic, așa numitul silicagel, kiselgurul și argilele.

Studiind curba de adsorbție nu este greu de observat că îndepărtarea cea mai completă a substanței dizolvate se produce la concentrațiile mici ale soluțiilor (ascendența rapidă a curbei dela zero); aceasta și trebuie folosit în practică. La concentrații mari, rentabilitatea aplicării adsorbției scade mult.

Conform regulii lui Traube-Duclaux, capacitatea de adsorbție a acizilor, alcoolilor și altor compuși organici cu radicali polari crește în serie omoloagă. Freundlich³⁾ a arătat că regula lui Traube-Duclaux se poate aplica la adsorbția acizilor organici din soluții apoase pe suprafețele nepolare ale cărbunelui. În cazurile cercetate lichid-gaz (nepolar) și lichid-cărbune (nepolar) orientarea moleculelor pe suprafață este complet identică: grupa polară este îndreptată spre lichidul polar (apa), iar catena hidrocarbonată nepolară — către faza nepolară. Dacă însă se ia un solvent nepolar și un adsorbent polar (silicea), atunci la adsorbția acizilor grași se obține o orientare inversă: grupa polară este îndreptată înspre faza solidă, iar catena hidrocarbonată nepolară înspre lichid. Ca o urmare a acestui fapt, rezultă că, cu cât este mai lungă catena hidrocarbonată reținută de lichid, cu atât adsorbția se va produce mai greu, adică în acest caz are loc regula inversată a lui Traube-Duclaux: capacitatea de adsorbție scade în seria omoloagă, ceea ce a fost confirmat și experimental⁴⁾.

În soluții concentrate, fenomenul este mult mai complex: curba de adsorbție are un maxim, după care coboară foarte des până la axa absciselor trecând în domeniul adsorbției negative. În afară de aceasta, aici trebuie luată în considerație nu concentrația obișnuită a adsorbantului, ci activitatea moleculelor lui în soluție. Aceste două valori devin egale numai în soluții diluate.

1) N. Chakravarti și N. D. Dhar, J. Phys. Ch. 31, 997.

2) M. M. Dubinin, Principii fizico-chimice la tehnica adsorbției M. 1932.

3) H. Freundlich, *Kolloidchemie*, 259, 4 Aufl. 1930.

4) H. Holmes a J. B. Mc Kelvey, J. Phys, Ch. 32, 1522 (1928).

La concentrații mari valorile concentrației și activității se pot deosebi foarte mult una de alta ¹⁾.

2. ISOTERMA LUI LANGMUIR

O formulă rațională de adsorbție va fi în cazul de față și formula lui Langmuir (96), discutată mai sus.

În ecuația lui Langmuir Q este raportat la 1 cm². Dacă un gram de adsorbant are o suprafață S , atunci

$$QS = Q_{\infty} S \frac{c}{A + c}$$

sau

$$Q' = Q'_{\infty} \cdot \frac{c}{A + c} \quad (100)$$

Atunci ecuația poate servi pentru cazurile când nu se poate cunoaște direct valoarea S și cantitatea de substanță adsorbită trebuie determinată pentru întreaga suprafață, pe care o are 1 gr. de adsorbant.

Concentrația de echilibru se găsește din experiență prin determinarea cantității inițiale și finale de substanță adsorbită în soluție. Constantele Q'_{∞} și A se determină pe baza curbei de adsorbție, găsită experimental.

Este foarte ușor de determinat valoarea constantelor prin metoda grafică, propusă de P. Rebinder. Să aducem pentru aceasta membrii ecuației (100) la același numitor; atunci

$$Q'c + Q'A = Q'_{\infty}c.$$

Împărțind ambii membri ai ecuației la produsul $Q' \cdot Q'_{\infty}$ vom obține:

$$c \frac{1}{Q'_{\infty}} + \frac{A}{Q'_{\infty}} = \frac{c}{Q'}, \quad (101)$$

unde $\frac{1}{Q'_{\infty}}$ și $\frac{A}{Q'_{\infty}}$ sunt constante, iar c și $\frac{c}{Q'}$ — variabile.

Ecuația (101) este ecuația unei drepte. Reprezentând-o grafic (fig. 79) (luăm ca ordonată $\frac{c}{Q'}$; iar ca abscisă concentrația c) vom avea:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{Q'_{\infty}} \text{ și } AO = \frac{A}{Q'_{\infty}}.$$

1) S. Broese, K. Z. 91, 20 (1940).

Concentrația de echilibru c se cunoaște din experiență, cantitatea de substanță adsorbită de întreaga cantitate de adsorbant sau de 1 g de adsorbant se determină și ea din experiență, fiind astfel ușor de determinat valoarea $\frac{c}{Q'}$. Mărimea AO și unghiul φ se măsoară pe diagrama obținută; apoi se calculează Q'_∞ și A .

Conform teoriei lui Langmuir, stratul de adsorbție este monomolecular. Fiecare moleculă ocupă în stratul saturat o suprafață strict delimitată, independent de suprafața de separație¹⁾. Pe această bază nu este greu de rezolvat problema privitoare la mărimea suprafeței adsorbantului. Să cercetăm un exemplu luat din lucrările lui L. A. Lagutchina²⁾.

La adsorbția alcoolului amilic pe 1 g negru de fum s'au obținut:

$$Q'_\infty = 85,4 \cdot 10^{-5} \text{ g. mol.}$$

Pe baza studiului adsorbției alcoolului amilic la limita apă-aer s'a găsit:

$$Q_\infty = 6,4 \cdot 10^{-10} \text{ g. mol/cm}^2.$$

De unde suprafața unui gram de negru de fum este egală cu:

$$S = \frac{Q'_\infty}{Q_\infty} = \frac{85,4 \cdot 10^{-5}}{6,4 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 = 130 \text{ m}^2.$$

În acest fel se poate calcula că suprafața unui gram de cărbune animal $S=6,2 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 = 620 \text{ m}^2$. Cărbunile pentru măștile de gaze³⁾ are $S=720 \text{ m}^2$.

Un alt adsorbant tehnic — gelul de silice — posedă de asemenea o suprafață foarte mare:

$$S = 100 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 = 100 \text{ m}^2.$$

Pe suprafața unui corp solid, ca și pe suprafața lichidelor, se produce orientarea moleculelor, radicalii lor dispunându-se diferit, în funcție de caracterul fazei solide sau lichide.

3. ADSORBȚIA ȘI FORȚELE REȚELEI CRISTALINE

Pentru adsorbție are o foarte mare importanță caracterul structurii fazei solide.

Moleculele (atomii sau ionii) se rețin în cristal grație forțe-

1) A. B. Taubman, J. O. H. 1, 1039 (1931).

2) L. A. Lagutchina, Lucrările inst. de pedagogie, No. 9 (1930), Moscova.

3) Z. Volkov, J. F. H. 2, 702 (1931).

zor rețelei cristaline, adică prin forțele fundamentale sau reziduale ale afinității chimice. La atomii care se găsesc la suprafața cristalului, o parte din forțele de coeziune (situate în faza intermediară) sunt nesaturate; din această cauză moleculele substanței dizolvate se pot atrage și orienta pe suprafață.

Cercetând astfel adsorbția, nici o asemănăm întrucâtva cu cristalizarea. Paneth, iar ceva mai târziu Fajans¹⁾ au presupus că cel mai ușor se vor dispune la suprafață acei atomi (grupe) care există fie în rețeaua cristalină, fie că îi pot înlocui (atomi izomorfi).

De exemplu, pe cărbune se vor dispune cel mai ușor radicalii în a căror compoziție intră carbonul, iar pe suprafața oxidilor sau hidroxizilor metalici (Al_2O_3 și Fe_2O_3), se vor dispune radicalii care conțin oxigen.

În afară de molecule mai pot fi adsorbiți și ionii; în acest caz ionul adsorbit va comunica suprafeței sarcina sa electrică. Lottermoser²⁾ a arătat că suprafața $AgCl$, introdusă într-o soluție de clorură, de ex. KCl , grație forțelor rețelei cristaline va adsorbi la suprafață Cl^- (în nodurile rețelei cristaline se găsesc ioni de Cl^-), lăsând K^+ în soluție, din

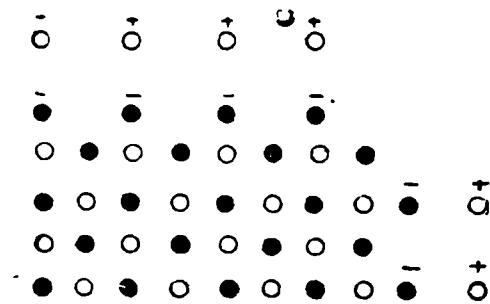


Fig. 80. — Adsorbția pe cristal; după Fajans: ● ionul clor; ○ ionul argint.

care cauză suprafața clorurii de argint se va încărca negativ. Dacă însă se introduce $AgCl$ într-o soluție de $AgNO_3$, atunci, către suprafață, vor fi atrași ionii Ag^+ , fiindcă în nodurile rețelei cristaline există ioni de Ag^+ , în timp ce NO_3^- rămâne în soluție și suprafața este încărcată pozitiv. Adsorbția pare să completeze în acest fel cristalele de pe suprafață cu ioni, caracteristici compusului dat (fig. 80).

Forțele care efectuează acest travaliu sunt forțe chimice.

Puncte de vedere analoge au fost exprimate și de alți autori³⁾.

1) K. Fajans u. K. von Beckerath, Z. phys. Ch. 97, 478 (1921).

2) A. Lottermoser, J. prakt. Ch. (2), 72, 39 (1908); Z. phys. Ch. 62, 359 (1918).

3) J. Mukherjje, Trans. Farad. Soc. (A), 16, 103 (1920/21); Paneth u. W. Vorwerk, Z. phys. Ch. 101, 445 (1922); H. R. Kruyt u. P. van der Willigen, Z. phys. Ch. 139, 53 (1928); 167, 137, 149, 312 (1933).

Exemplul citat arată că procesul de adsorbție amintește o reacție chimică. Această asemănare poate fi în unele cazuri și mai mare. Așa, de pildă, silica (SiO₂), introdusă în apă o adsorbe cu ajutorul forțelor afinității chimice ¹⁾ și suprafața siliceei în apă este acoperită cu un strat de apă de hidratare sub formă de hidroxizi, care, disociindu-se, dau ioni de H⁺, din care cauză suprafața adsorbantului se încarcă pozitiv. Silicea, sub forma așa numitului „gel de silice“, este un adsorbant tehnic. Utilizându-l într'un mediu apos, trebuie reținut că suprafața lui este hidratată. În mediile neapoase SiO₂ este, din motivele indicate, un foarte bun deshidratant.

Michaelis și Rona ²⁾ au observat adsorbția ionilor la adsorbirea lor din soluțiile apoase de coloranți. Cationul fiind un derivat al hidrocarburilor se orientă pe suprafața cărbunelui, în timp ce anionul (de ex. ionul Cl⁻) rămânea în soluție. În acest fel se adsorbea clorura albastrului de metilen. Dacă se face legătura între fenomenul de adsorbție și cristalizarea primară pe suprafață, atunci la diferite limite cristaline fenomenul adsorbției va decurge diferit, ceea ce se și observă în realitate. Moleculele corpului străin, adsorbându-se, ocupă poziții determinate în rețeaua cristalină, deslocuind moleculele substanței, care cristalizează, din care cauză se produce o întârziere a cristalizării, iar muchia cristalului crește mai mult ³⁾.

Experiența confirmă această presupunere. Întârzierea cristalizării este provocată de acele materii colorante care colorează cristalul. De ex., cristalele de Na₂SO₄ se colorează cu brunul lui Bismarck, cu roșul de purpur, cu galbenul de chinolină; aceiași coloranți au o acțiune inhibitorie asupra cristalizării. Coloranți ca albastrul de metilen și extractul de campêche nu colorează cristalul și nu influențează asupra vitezei de cristalizare. Din cauză că adsorbția decurge diferit pe diferitele suprafețe ale cristalului, creșterea cristalului în prezența unor corpuri străine, decurge câteodată complect diferit. De exemplu, la cristalele care se separă din soluții ce conțin asemenea substanțe tensicative cum sunt coloranții, se dezvoltă acele suprafețe care adsorb mai puțin din care cauză forma cristalului ce se separă poate varia mult.

Prezența în solvent a substanțelor care se adsorb pe cristal

1) P. C. Carman, Usp. Chim. 11, 53 (1942).

2) L. Michaelis u. P. Rona. Bioch. Z. 102, 258 (1920).

3) R. Mark, Z. phys. Ch. 58, 101 (1910); 73, 685 (1910); V. C. Semencenco, usp. chim. 3, 741 (1934).

poate schimba nu numai forma cristalului, dar poate împiedica cristalizarea¹⁾.

Toate acestea sunt foarte importante la cristalizarea tehnică și preparativă. De aceea, pentru buna conducere a procesului trebuie îndepărtate cu grijă substanțele străine, în special cele tensioactive — de exemplu la cristalizarea zahărului. În alte cazuri, care se întâlnesc în industria alimentară este, dimpotrivă, necesară o încetinire a cristalizării zahărului prin adăugarea substanțelor respective, care se adsorb ușor.

4. ACTIVAREA

Cercetând fenomenul de adsorbție noi am presupus că suprafața corpului solid adsoarbe la fel în toate punctele ei; totuși, studiul detaliat al adsorbției (Taylor²⁾) a arătat că pe suprafață există locuri deosebit de active, unde fenomenul decurge deosebit de intens. Asemenea locuri sunt proeminențele bruște pe suprafața muchiilor microcristalelor. Insușirea acestor proeminențe se poate explica prin aceea că pe ele se plasează foarte izolat, complet independent, atomi separați cu valențe libere, care provoacă o atracție puternică a substanței ce se adsoarbe.

În afară de aceasta, noi am amintit în treacăt că substanțele cu structură amorfă trec dela sine în cristale. Conform principiilor termodinamicii, un asemenea proces este legat de pierderea energiei libere. De aici se poate trage concluzia, că suprafața materiei amorfe posedă o energie superficială mai mare și adsoarbe mai energic, decât suprafața cristalină. Întrucât pentru adsorbție este importantă structura stratului superficial și întrucât în partea interioară a corpului solid, este suficient ca prelucrând suprafața, s'o facem sgrunțuroasă, în locul unei suprafețe netede vom obține o suprafață neregulată, cu un mare număr de proeminențe microscopice și ultramicroscopice, care va avea o mare capacitate de adsorbție.

Interesându-se de chestiunea adsorbțiilor energice, tehnica a pus problema activării. Activarea constă în conferirea unei capacități de adsorbție mai energice, ceea ce se realizează în primul rând prin eliberarea suprafeței de substanțe străine, iar în al doilea rând, prin dezvoltarea suprafeței. Multe feluri de cărbune activat se prepară supunând cărbunele de lemn unui tra-

1) M. L. Cepelevetchi și B. B. Evzlina, Chim. ref. j. 2, 47 (1938).

2) H. S. Taylor, J. Phys. Ch. 30, 145 (1926).

tament cu abur supraîncălzit sau cu bioxid de carbon la temperatură ridicată.

Temperatura de activare influențează puternic însușirile cărbunelui. La temperatură joasă se obține o structură amorfă, iar la temperatură ridicată — o structură microcristalină (grafitul). Ruff și Mautner¹⁾, studiind influența temperaturii de activare, au efectuat cercetarea roentgenografică a cărbunilor și au găsit că la temperaturi înalte și la activare îndelungată, cărbunii dau pe roentgenogramele lor linii care corespund rețelei cristaline a grafitului. Capacitatea de adsorbție scade prin aceasta foarte mult.

Activitatea cărbunilor este diferită în funcție de substanța ce se adsoarbe. Aceasta indică existența unei oarecare dificultăți la caracterizarea lor generală²⁾.

5. INFLUENȚA SOLVENTULUI

Până acum am cercetat cazurile de adsorbție din soluții apoase; totuși, acest proces poate decurge și în alți solvenți, de ex. în solvenți organici. În cazul cărbunelui adsorbția va fi probabil mai slabă, din cauză că substanța organică este foarte puternic reținută de suprafața cărbunelui.

Experiența următoare a adsorbției acidului picric pe cărbune ilustrează bine influența solventului asupra procesului de adsorbție. Acidul picric se adsoarbe foarte bine pe cărbune din apă. După aceasta, cărbunele cu acidul adsorbit poate fi spălat cu o mare cantitate de apă, aproape fără îndepărtarea acidului adsorbit. Dacă însă se spală cărbunele cu alcool, care are în comparație cu apa o tensiune superficială mică, sau cu eter, are loc o îndepărtare masivă a acidului picric. Un alt adsorbant, care este astăzi foarte răspândit — gelul de silice, adsoarbe mult mai slab din soluții apoase, căci pe suprafața lui se rețin ușor moleculele de apă, care conțin oxigen și hidroxil, ceea ce are ca urmare o îngreunare a adsorbției substanțelor organice tensio-active. Din acest motiv, gelul de silice poate fi întrebuințat cu succes la adsorbția moleculelor polare din soluții neapoase.

Se poate stabili următoarea regulă :

Adsorbții polari adsorb bine moleculele polare ale substanței ce se adsoarbe din solvenți nepolari. Adsorbții nepolari,

1) O. Ruff u. P. Mautner, K. Beih 26, 312 (1928).

2) M. M. Dubinin, J. R. F. H. O. 62, 1627 (1930).

adsorb bine din solvenți polari moleculele nepolare, sau moleculele cu radicali mari, nepolari (substanțe tensioactive).

Echilibrul de adsorbție se stabilește pe suprafață extrem de repede¹⁾. La adsorbantii poroși, viteza scade repede din cauza greutății pătrunderii substanței adsorbite prin pori și se măsoară nu în secunde, ca în primul caz, ci în ore și chiar și în zile²⁾.

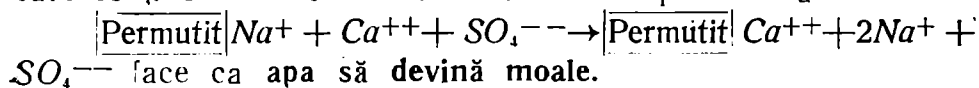
Viteza de adsorbție depinde în mare măsură de viteza de difuziune a substanței disolvate. Deaceia viteza de adsorbție depinde de concentrația substanței ce se adsorbe și se micșorează cu mărirea viscozității mediului și cu scăderea temperaturii.

6. ADSORBȚIA ELECTROLIȚILOR

La adsorbția electroliților tari pe cărbune, se observă, fie o adsorbție echivalentă a ambilor ioni, fie o adsorbție selectivă a unuia din ioni, când se produce hidroliza și suprafața adsorbantului se încarcă.

În sfârșit, din cauză că adsorbantul are ioni pe suprafața lui, la adsorbția electroliților (ionilor) se observă o **adsorbție de schimb**. În acest caz cantitatea de ioni adsorbită corespunde cantității echivalente de ioni de acelaș semn deplasați depe suprafața adsorbantului. Adsorbția de schimb este foarte răspândită în sistemele coloidale. Ea are o foarte mare importanță în studiul rocilor (K. Gedreuz); ea este folosită pentru înlocuirea ionilor nedorii din apă, întrebuințată pentru scopuri industriale, de ex. pentru micșorarea densității apei de alimentare a cazanelor cu aburi, cu scopul de a se evita crustele.

Din asemenea substanțe fac parte permutiții: Aceștia sunt silicați, obținuți pe cale artificială, care trimit în soluțiile apoase anumiți ioni. De ex. permutitul de Na, plasat într'o apă dură care conține Ca^{++} este înlocuit cu Na^+ după schema



Cărbunii activați, care se găsesc într'o atmosferă de aer, adsorb oxigen. Dacă după aceasta ei sunt cufundați în apă, ei se comportă conform cercetărilor lui Bruns și Frumchin³⁾ asemenea unui electrod de gaz, dând OH^- solventului și încărcându-se **pozitiv**. Dacă un astfel de cărbune este încălzit până la 1000°

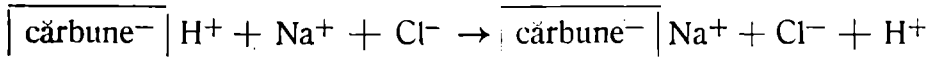
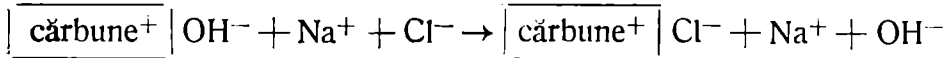
1) R. Mark. Z. Electroch. 20, 515 (1914).

2) M. M. Dubinin, Z. phys. ch. 155, 116 (1931).

3) B. Bruns și A. N. Frumchin. Z. phys. Ch. 141, 141 (1929).

într'o atmosferă de hidrogen, și apoi cufundat în apă, el cedează H^+ și se încarcă negativ. Sarcina electrică a cărbunelui influențează mult asupra proprietăților lui de adsorbție: cărbunele încărcat pozitiv (care a adsorbit oxigen) adsoarbe acizii, iar cărbunele încărcat negativ (care a adsorbit hidrogen) adsoarbe bazele.

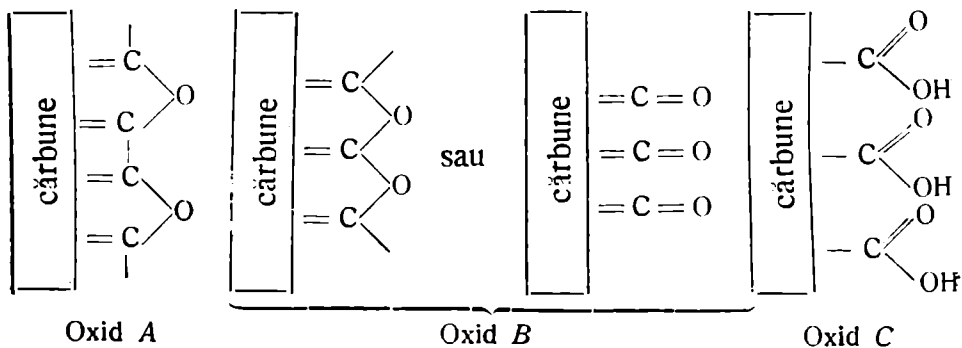
În cazul adsorbției unei sări, se produce hidroliza după schema



și soluția capătă după adsorbție o reacție acidă sau alcalină.

Cercetările lui A. N. Frumchin ¹⁾ și ale colaboratorilor săi au clarificat influența micilor cantități de platină asupra capacității de adsorbție a cărbunelui. S'a constatat că acest cărbune încărcat pozitiv, care adsoarbe anionii (Cl^- din $NaCl$, soluția devenind alcalină) începe să-și piardă însușirile lui pozitive, când i se adaugă mici cantități de platină și devine încărcat negativ. Schimbarea sarcinii electrice a cărbunelui face să varieze însușirile lui de adsorbție și din soluțiile sărurilor neutre cărbunele începe să adsoarbă cationii, din care cauză soluția devine acidă.

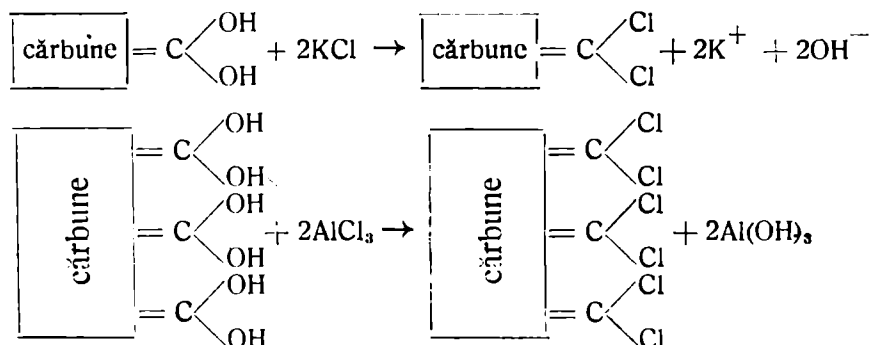
Șilov ²⁾ explică altfel particularitățile de adsorbție ale cărbunelui. Se știe ³⁾ despre cărbunii activați, obținuți la o temperatură moderată ($500-600^\circ$) că adsorb substanțele alcaline din soluție; această proprietate dispare la o încălzire până la 1100° . Șilov explică particularitățile de adsorbție ale cărbunilor prin formarea pe suprafață a următorilor oxizi:



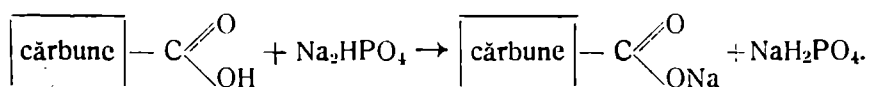
- 1) A. N. Frumchin, O. Zarubina și S. Levina, J. F. H. 2, 545 (1931).
 2) N. A. Șilov și C. Cimutov, Z. phys. Ch. 13, 188 (1928); N. A. Șilov, K. Z. 52, 107 (1930); J. F. H. 2, 213 (1931); N. A. Șilov, E. Șatunovscaia și K. Cimutov Z. phys. Ch. 149, 211, 150 (1930).)
 3) J. Ogava, Bioch. Z. 161, 275 (1925); 102, 249 (1926).

La temperaturi mari (până la 1000°) se formează oxizii *A* și *B*.

Primul oxid se obține numai la presiuni mici de oxigen, posedă însușiri bazice și adsorbe acizii, dar nu produce hidroliza sărurilor. Al doilea oxid se formează la presiuni mari de oxigen și se găsește pe cărbuni activați, obținuți la temperaturi înalte. El posedă însușiri bazice, adsorbe acizii și produce hidroliza sărurilor, hidratându-se întâi după schema:



Oxidul *C* se formează la încălzirea cărbunelui la temperaturi joase (până la 500°), are caracter acid și produce o adsorbție hidrolitică a sărurilor.



Existența unei suprafețe oxidate se confirmă printr'o serie de experiențe. În chimia coloidală trebuie întotdeauna avut în vedere la studiul însușirilor soluțiilor că suprafața particulei coloidale poate fi foarte des acoperită cu **compuși superficiali analogi**.

În ultimul timp au început să fie întrebuințați în tehnică, pentru adsorbția de schimb, așa numiții „permutați ionici” ¹⁾ de tipul rășinilor sintetice, care servesc la prepararea maselor plastice. Astfel, rășinile de tipul bachelitei au caracter acid, în timp ce aminoplastele au caracter bazic. Primele adsorb prin permutare cationii, celelalte — anionii. Adsorbția de schimb are o mare importanță pentru o întreagă serie de procese tehnologice, care necesită îndepărtarea ionilor și sărurilor nedorite din soluțiile apoase.

1) R. Griessbach, *Berh. zur angew. Ch.* 1939, Nr. 16; F. W. Weitz, *Sugar* Nr. 1, 26 (1943); *Piscev Prom. U. R. S. S.* 5—6, 70 (1944).

7. ADSORBȚIA MAI MULTOR SUBSTANȚE

Am cercetat până acum cazul adsorbției unei substanțe oarecare. În cazul adsorbției din amestecuri, fenomenul se complică ¹⁾. În general, se poate spune, că la adsorbția a două sau a câtorva substanțe tensioactive se observă o deplasare reciprocă, din care cauză substanțele în amestec se adsorb mai prost decât dacă s'ar găsi în aceeași concentrație singure în soluție. Substanța a doua o deplasa cu atât mai puternic pe prima, cu cât concentrația ei în soluție era mai mare și cu cât capacitatea ei de adsorbție este mai mare.

Aceasta decurge din punctul de vedere al lui Langmuir și se observă atât la limita solid-lichid, cât și la limita lichid-gaz. Există totuși cazuri când se observă un fenomen invers. Unele substanțe se adsorb mai puternic din amestec decât atunci când se găsesc singure în soluție. Astfel, la limita apă-aer fenolul se adsorbe dintr'o soluție apoasă de fenol și anilină mai puternic, decât soluția de fenol fără adaosuri.

8. ADSORBȚIA ACTIVATĂ

Am cercetat cazul cel mai simplu al raportului între suprafața unui corp solid și a unui lichid, pe care l-am numit adsorbție. Dar la suprafață se mai poate produce și o dizolvare obișnuită (absorbție) sau acțiune chimică (chemosorbție).

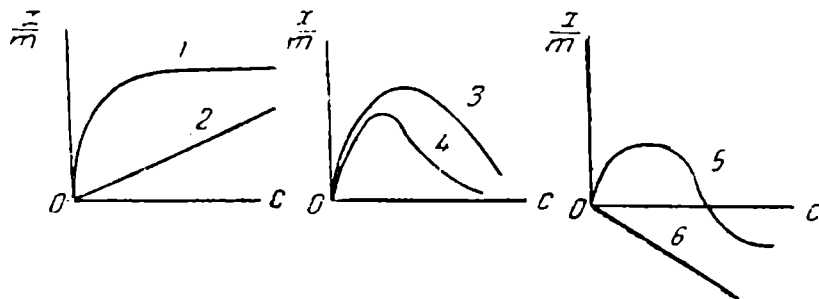


Fig. 81. — Diferitele forme ale izotermelor de adsorbție complexă.

Procesele enumerate decurg adesea paralel și se produc fenomene mai complexe, denumite adsorbție activată.

Izotermele reprezentate în fig. 81 ilustrează cât de variat

1) H. Freundlich, *Kapillarchemie* I, 276, 4 Aufl. 1930; L. Michaelis u. P. Rona, *Bioch. Z.* 15, 196 (1908); H. Freundlich u. M. Masius, *van Bemmelen Festschrift* 88, 1910; P. Rona u. K. Toth, *Bioch. Z.* 64, 293 (1914).

poate decurge fenomenul de adsorbție activată ¹⁾ curba 1 reprezintă o izotermă ideală, care se supune ecuației lui Langmuir, curba 2 corespunde cazului când predomină fenomenul formării unei soluții solide (aplicabilitatea legii lui Henry), curbele 3 și 4 reprezintă așa numita anomalie a izotermelor; curba 5 reprezintă cazul trecerii unei adsorbții pozitive într-una negativă. De ex. la concentrațiile mici ale acidului acetic în toluen, cărbunele adsorbe acidul pozitiv, iar la concentrații mari (0,40 g la 1 g de soluție) îl adsorbe negativ. Curba 6 corespunde adsorbției negative. De ex. pielea ²⁾ și amidonul ³⁾ adsorb negativ zaharoza, dextroza, albumina din soluții apoase.

9. INFLUENȚA TEMPERATURII

Procesul de adsorbție decurge cu degajare de căldură. Căldura de adsorbție este egală cu variația energiei totale a sistemului la o adsorbție izotermă a unui gram mol/cm² de suprafață. În practică, căldura de adsorbție se raportează foarte des nu la un cm² de suprafață ci la 1 g de fază dispersă, iar în loc de un gram-mol se ia un gram.

Echilibrul de adsorbție depinde de temperatură și, ca la orice proces exotermic, se deplasează cu creșterea temperaturii înspre micșorarea adsorbției.

Considerațiile cinetice ale lui Langmuir duc la aceeași concluzie — scăderea adsorbției la urcarea temperaturii, ceea ce s-a confirmat experimental. Există totuși date experimentale, care pledează pentru o mărire a adsorbției la o oarecare urcare a temperaturii. În soluții, o astfel de mărire a adsorbției cu creșterea temperaturii se poate explica prin mărirea activității moleculelor, sau prin variația altor însușiri ale substanței disolvate cu temperatura ⁴⁾.

Deoarece procesul de disolvare și unele reacții chimice au un coeficient de temperatură negativ, însuși procesul adsorbției activate poate crește cu temperatura.

Este indispensabil de a menționa, că în strânsă legătură cu fenomenul de adsorbție sunt unele fenomene ale catalizei hetero-

1) Wo. Ostwald u. R. Izaguirre, K. Z. 30, 279 (1922).

2) R. O. Herzog, Z. physiol. Ch., 57, 315 (1908); R. O. Herzog u. K. Adler, K. Z., 2, II. Suppl. (1908).

3) Berzeller, Bioch. Z. 90, 290 (1918).

4) L. K. Lepin și E. E. Polocinscaia. Koll. J. 1, 239 (1935); V. P. Mișin și G. V. Strahova, Koll. J. 2, 317 (1936).

gene. După cum a arătat Taylor, și în cazul catalizei nu ia parte întreaga suprafață a catalizatorului, ci numai unele regiuni active. La un catalizator de nichel metalic, utilizat la hidrogenarea uleiurilor, suprafața activă reprezintă numai 1% din suprafața totală.

10. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ A CORPURILOR SOLIDE

În capitolul consacrat adsorbției la limita fază solidă-gaz, am întâmpinat dela început dificultatea de a determina pe cale experimentală legătura fenomenelor de adsorbție cu variația tensiunii superficiale a corpului solid. Totuși, există metode indirecte de determinare a acestei tensiuni, ca de ex.: determinarea solubilității, a tensiunii de vapori [ecuația lui Thomson (76), (78) și tab. 20].

Drept asemenea însușire poate servi măsurarea durității suprafeței, căci duritatea se determină prin travaliul care trebuie cheltuit pentru ca, prin zgâriere, să se distrugă stratul superficial al solidului (duritate sclerometrică).

Din cercetătorii noștri au îndreptat atenția asupra acestui fapt Weinberg (1903) și Cuznețov (1927)¹⁾; Rebinder²⁾ a întreprins cercetarea fenomenelor de adsorbție pe corpurile solide din punctul de vedere al variației durității sclerometrice.

Adsorbția este legată de orientarea particulelor, iar suprafețele formate din molecule polare adsorb bine moleculele polare și mult mai slab pe cele nepolare. Deaceia suprafețele unor asemenea substanțe ca sticla, gipsul, calcitul (suprafețe polare) adsorb mai bine din lichidele nepolare substanțe capilar-active, ca de ex. acizii heptilic, butiric, valerianic și alcoolii, decât hidrocarburile (ulei de vaselină) și adsorb mult mai rău din lichide polare (apa), căci moleculele polare ale apei, orientându-se pe suprafața polară solidă, o ocupă și nu lasă loc pentru moleculele substanțelor tensioactive. Fenomenul invers se observă în cazul când corpul solid este compus din molecule nepolare (grafitul); atunci adsorbția substanțelor capilar-active decurge mai bine din lichidele polare (soluțiile apoase).

Cercetarea variației durității confirmă starea de fapt ex-

1) V. D. Cuznețov, J. P. F. 5, I, 33 (1930); Z. Phys. 42, 302 (1927); 44, 226 (1927); 52, 420 (1929).

2) P. A. Rebinder, Cercetarea fizico-chimică a suspensiilor tehnice, M. 144, 1933; P. A. Rebinder, Cercetări în domeniul fenomenelor superficiale, M. 251 (1936).

primată mai sus. Gipsul și calcitul se mărunțesc mai bine la imbibarea cu soluții hidrocarbonate de substanțe tensioactive, iar grafitul — la imbibarea cu soluții apoase.

Considerațiile expuse asupra durității și variației ei au, în afară de un interes teoretic, și o mare importanță practică. În tehnică e foarte des nevoie de a mărunți o substanță prin frecare, măcinare, pilire. În unele cazuri avem interes ca procesul să decurgă cât se poate de repede, în alte cazuri, dimpotrivă, acest proces ne stânjenește. Punctul de vedere exprimat mai sus ne permite să conducem aceste procese după dorința noastră, folosind cunoașterea dependenței durității de adsorbția substanțelor tensioactive.

11. ADSORBȚIA GAZELOR

După cum a arătat Fontano încă din anul 1777, suprafața corpului solid, venind în atingere cu faza gazoasă, adsoarbe gazul. Mai târziu, a fost observat un paralelism între adsorbția gazului și ușurința cu care se lichefiază. Există o serie de excepții dela această regulă; de ex., Claude (1914) a arătat că hidrogenul se adsoarbe incomparabil mai puternic decât neonul, deși primul se lichefiază la o temperatură mai joasă. Până în anul 1916, adsorbția era privită ca o comprimare a gazului la suprafață și se presupunea că densitatea la suprafață este maximă și scade treptat până la cea normală. În anul 1916 Langmuir a dat o interpretare nouă a fenomenului de adsorbție, care a jucat un mare rol în elaborarea teoriei acestui fenomen. Suprafața adsorbantului este compusă, după părerea lui Langmuir, din regiuni elementare, care includ un număr mic de atomi. Asemenea domenii elementare au valențe reziduale, care, fiind forțe chimice, acționează la o distanță foarte mică, egală cu dimensiunile moleculare (10^{-8} cm). Aceste forțe atrag și rețin la suprafață moleculele substanței adsorbite. O asemenea interpretare a forțelor de adsorbție duce, în primul rând, la formarea imaginii despre stratul de adsorbție monomolecular și, în al doilea rând, la aceea că adsorbția nu se produce pe toată suprafața, ci numai în locuri determinate, active, unde există valențele reziduale, de care s'a vorbit mai sus. Presupunându-se că moleculele adsorbite nu se influențează una pe cealaltă a fost dedusă ecuația, care ne este cunoscută

$$Q = Q_{\infty} \frac{c}{A + c}$$

Adsorbția decurge cu un efect termic pozitiv, după cum se vede din datele indicate în tabela 30 pentru adsorbția vaporilor și gazelor pe cărbunele de lemn¹⁾.

Echilibrul de adsorbție trebuie să atingă, conform legii lui Le Chatelier, valori mai mari la temperaturi scăzute, decât la temperaturi ridicate.

În fig. 82 sunt date o serie de izoterme de adsorbție a CO de către cărbunele de cocs la diferite temperaturi. Din figură

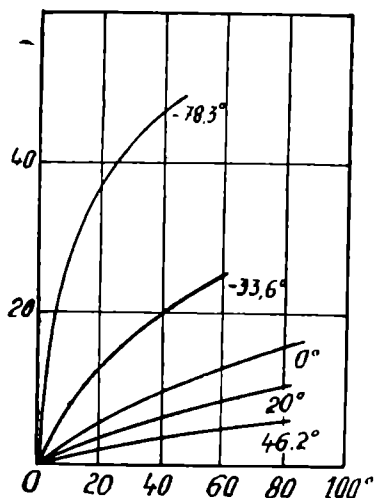


Fig. 82. — Izoterma adsorbției CO pe cărbunele de cocs la diferite temperaturi.

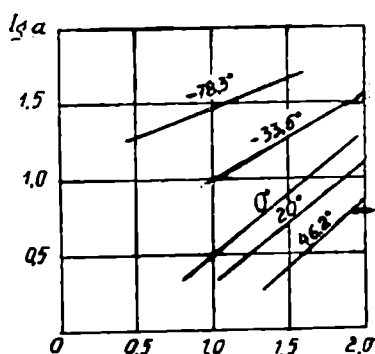


Fig. 83. — Izoterma adsorbției CO pe cărbune la diferite temperaturi în coordonate logaritmice.

se vede că la creșterea temperaturii, cantitatea de substanță adsorbită scade într-adevăr și ascendența curbei de adsorbție devine mai puțin bruscă.

Din dreptele din fig. 83, în care aceleași izoterme de adsorbție ale CO de către cărbune de cocs sunt reprezentate în coordonate logaritmice, se vede cât de bine satisfac curbele, reprezentate în fig. 82, formula lui Freundlich.

La adsorbția gazelor, înafara scăderii obișnuite a adsorbției cu mărirea temperaturii, există și cazuri de mărirea adsorbției cu temperatura²⁾. Acest fenomen denotă două procese: adsorbția obișnuită, care scade la urcarea temperaturii și adsorbția

1) F. G. Keyes și M. J. Marschall, J. Am. Ch. Soc. 49, 156 (1927).

2) P. A. Rebinder, Cercetarea fizico-chimică a suspensiilor tehnice, M. Frumchin, J. F. H. 3, 106 (1932); M. Dubinin, Principiile fizico-chimiei la tehnica adsorbției 179 (1935).

activată, care crește cu temperatura. Pentru activarea moleculelor este necesară o cheltuie de căldură (creștere de temperatură) pentru ruperea moleculelor. De ex. O_2 și H_2 se desfac în atomi; în mod analog, moleculele mai complexe se desfac în radicali (Pollany). După o asemenea desfacere se produce adsorbția. Atunci procesul de adsorbție decurge, apropiindu-se de echilibru și viteza lui este mai mare, la temperaturi înalte, decât la cele joase.

Tabela 30

Cantitatea de calorii calculată la 1 mol de substanță adsorbită

Substanța adsorbită	Calorii
eter sulfuric	7250
amoniac	6456
bioxid de carbon	5450
metan	4600

La adsorbție, energia se cheltuiește pentru atracția moleculelor ce se adsorb; au fost făcute încercări de a se calcula, cunoscând căldura de adsorbție, presiunea care se poate produce, cheltuind această energie. Nuttig¹⁾ a efectuat un astfel de calcul pentru apă, adsorbită la suprafața anhidridei silicioase și a găsit o presiune egală cu 17.410 atm.

Nu toată cantitatea de gaz adsorbit este la fel de solid legată de suprafață. Astfel, Neuhausen și Patrik²⁾ au arătat că ultimele cantități de apă adsorbită (4,8%) pe SiO_2 nu sunt cedate nici în vid la o încălzire până la 300° timp de 6 ore. Adsorbția gazelor nu se limitează numai la un strat monomolecular, ci la presiuni mari poate merge și mai departe, formând un înveliș din câteva straturi³⁾.

Dintre substanțele care se întrebunțează pentru adsorbția în faza gazoasă, trebuie indicat cărbunele, în special cărbunele

1) P. G. Nuttig, J. Phys. Ch. 31, 531 (1927).

2) W. A. Patrik a. F. V. Grimm, J. Am. Ch. Soc. 43, 2144 (1921); B. Neuhausen, J. Am. Ch. Soc. 43, 1844 (1921).

3) F. G. Keyes a. M. J. Marschall, J. Am. Ch. Soc. 49, 156 (1927).

activ, și gelul de silice. Dintre aplicările cărbunelui ca adsorbent vom indica aplicarea lui la măștile contra gazelor și în tehnică, pentru captarea fracțiunilor ușor volatile de țigăi, la separarea lor odată cu gazele din sonde.

Silicea având o mare afinitate pentru apă, servește pentru adsorbirea vaporilor de apă, adică pentru uscarea gazelor¹⁾. Insușirile SiO_2 , formarea și activarea lui pentru obținerea unui adsorbant cât mai bun, au fost cercetate detaliat de A. P. Ocatov²⁾. Din motivul indicat mai sus, un deshidratant foarte bun este oxidul de aluminiu. În afară de adsorbantii simpli, pe care i-am amintit mai sus, se pot întrebuița și amestecuri, de ex. cărbunele cu SiO_2 ³⁾, cărbune cu oxid de aluminiu⁴⁾.

Actualmente, teoria adsorbției este supusă unei prelucrări foarte detaliate: locul de frunte îl ocupă problema naturii forțelor de adsorbție, care, după cum s'a reușit a se stabili, au un caracter electric⁵⁾.

Lucrări ample pentru cercetarea adsorbției în faza gazoasă au fost efectuate de N. Șilov și elevii săi.

12. CONDENSAREA CAPILARĂ

La adsorbția vaporilor și gazelor de către pulberi sau corpuri poroase la o temperatură mai joasă decât cea critică, se observă, în afară de adsorbție, și condensarea capilară. Se numește condensarea capilară condensarea vaporilor în capilare. Procesul care duce la condensarea capilară se poate închipui sub forma următoare (fig 84). La presiuni mici de vapori se stabilește un

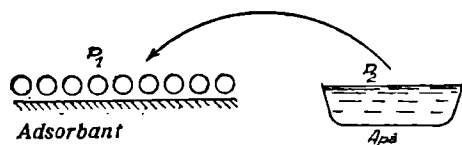


Fig. 84. — Distilarea izotermică.

echilibru de adsorbție cu stratul monomolecular al lui Langmuir la presiunea P_1 . Dacă vom plasa acum suprafața cu stratul de adsorbție într'un spațiu cu o presiune de vapori mai mare

P_2 , de ex., a vaporilor de apă, va începe o distilare izotermică

1) Williams, J. Soc. Ch. Ind. 49, 97 (1924); E. L. Capelevici și N. I. Troițaia, J. P. H. 9, 673 (1936).

2) A. P. Ocatov, J. P. H. 2, 21 (1921).

3) N. Șilov, M. M. Dubinin și S. Tronov, J. R. F. H. O. 61.1755 (1929).

4) E. V. Alexeevski și G. Moscvin, J. O. H. 5, 839 (1936).

5) B. V. Ilin, Forțele moleculare și natura lor electrică M. 1935; Mac Benn, Adsorbția gazelor și a vaporilor de către corpurile solide M. 1934.

a apei la suprafața adsorbantului, până când presiunea vaporilor deasupra adsorbantului și deasupra soluției apoase (presiunea de echilibru P_2) vor deveni egale, ceea ce va duce la formarea pe suprafața a unui strat polimolecular, ale cărui molecule exterioare se vor găsi în echilibru cu presiunea de vapori P_2 . În prezența spațiilor capilare, pe suprafața lor se formează straturi polimoleculare, care împreunându-se cu cele învecinate, formează meniscuri concave cu raze mici (fig. 85). Pe aceste meniscuri continuă să decurgă condensarea vaporilor la o mărire treptată a presiunii de vapori, după cum urmează din ecuația lui W. Thomson,

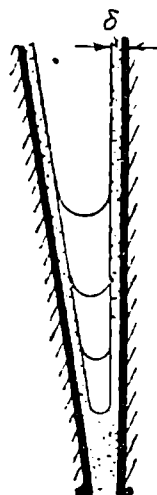


Fig. 85. Condensarea capilară.

XVI. UMECTAREA

1. SUPRAFETE LIOFILE ȘI LIOFOBE

La atingerea unui corp solid cu un lichid se observă fenomenul de **umectare** (Quinke, 1877), care constă în aceea că o picătură de lichid situată pe suprafața corpului solid se întinde pe această suprafață (fig. 86). Unghiul θ format de suprafața

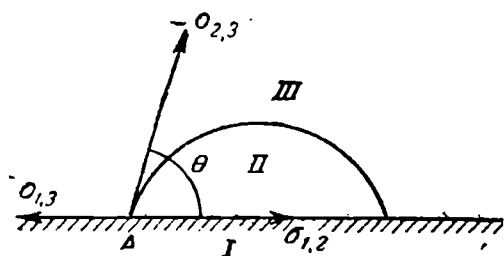


Fig. 86. — O picătură de lichid situată pe suprafața unui corp solid pe care-l udă.

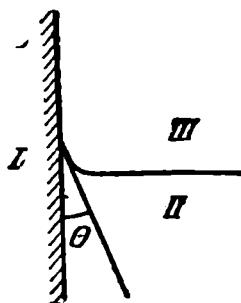


Fig. 87. — Umectarea unei plăci cufundată într'un lichid.

picăturii cu suprafața corpului solid se numește **unghi de margine**. Un fenomen analog se produce și la cufundarea unei plăci solide în lichid (fig. 87).

Acest fenomen se poate pune ușor în legătură cu energia superficială (tensiunea superficială) la limita a trei faze.

În fig. 86 se dă secțiunea transversală a picăturii de lichid II, situată la suprafața corpului solid I într'o atmosferă de gaz sau de lichid III, nemiscibil cu lichidul II. De ex., corpul solid (I) este sticla, lichidul (II) — apa și lichidul sau gazul (III) — o hidrocarbură sau aerul. La limita acestor trei faze vor avea loc următoarele tensiuni superficiale: între fazele I și II — $\sigma_{1,2}$ între fazele I și III $\sigma_{1,3}$; între fazele II și III — $\sigma_{2,3}$. Atunci, aceste trei forțe fiind aplicate fiecărui punct al perimetrului picăturii vor produce deplasarea lichidului pe suprafața corpului.

solid și când se va stabili echilibrul, adică atunci când lichidul va înceta de a curge, valorile lor se vor găsi în următoarea relație (Thomas Jung, 1805):

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} \cdot \cos \theta \quad (102)$$

Din ecuația (102) se vede că se poate compara capacitatea de umectare a două lichide (II și III) sau a unui lichid și a unui gaz (dacă III este un gaz) și considera $\cos \theta$ ca o măsură pentru umectarea selectivă.

Studiul umectării dă posibilitatea de a aborda studiul însușirilor corpurilor solide și interdependența suprafeței solidului și a lichidului înconjurător.

Moleculele lichidului pot fi puternic atrase de moleculele solidului (adeziune), din care cauză lichidul se întinde pe suprafață (fenomenul umectării); în acest caz se poate spune că există o mare afinitate între lichid și corpul solid. Dimpotrivă, dacă forțele de atracție între moleculele lichidului și solidului sunt mici, mult mai mici decât între moleculele lichidului (coeziunea), atunci lichidul nu udă suprafața.

În primul caz vom denumi corpul solid — liofil, iar în al doilea — liofob.

În cazul unui solid liofil avem

$$\cos \theta > 0 ; \theta < 90^\circ \text{ și } \sigma_{1,2} < \sigma_{1,3}.$$

În cazul unui solid liofob:

$$\cos \theta < 0 ; \theta > 90^\circ \text{ și } \sigma_{1,2} > \sigma_{1,3}.$$

În fig. 86 se arată situația când picătura de lichid se găsește pe un solid liofil față de picătură, întreg sistemul găsindu-se în mediul III (gaz sau lichid), față de care solidul este liofob. O situație inversă, când solidul este liofil față de lichidul III și liofob față de lichidul II, este reprezentată în fig. 88.

Din punct de vedere al structurii polare a moleculelor, situațiile citate se pot reprezenta în felul următor:

Situația dată în fig. 86: solidul I — un dipol (sticla), lichidul II (apa) — un dipol, lichidul III (gazul) — nepolar. Ca o urmare a acestora se produce orientarea moleculelor lichidului II pe suprafața solidului I și lichidul udă suprafața.

Situația din fig. 88: solidul I — un dipol, lichidul II — nepolar; lichidul III — un dipol. Deaceia, moleculele lichidului III,

orientându-se, se întind pe suprafața solidului, iar moleculele lichidului nepolar sunt inerte, din care cauză se produce un aflux sub picătura II și marginile picăturii se întorc înspre interior. Dacă însă solidul I nu este polar (parafina), lichidul II — un dipol, iar lichidul III — nepolar, atunci se observă același tablou ca și în fig. 88.

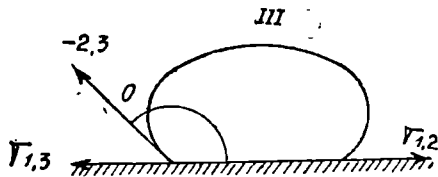


Fig. 88. — O picătură de lichid situată pe suprafața unui corp solid pe care nu-l udă.

În tabl. 31 sunt date caracteristicile gradului de umectare a corpurilor solide cu apă la limita cu aerul, mărimea caracteristică fiind unghiul θ .

Trebuie menționat că suprafața solidelor polare poate fi foarte des acoperită cu un strat de adsorbție de aer. În

acest caz, lichidul care o udă nu poate pătrunde îndată la suprafața liofilă și se obține o imagine greșită asupra liofiliei corpului solid. De exemplu, turba este hidrofilă, dar turba uscată nu se umectează instantaneu cu apa; același fenomen se observă și la roce.

Tabela 31

Umectarea corpurilor solide cu apa la limita cu aerul
(după Rebinder)

Solidele	θ	Solidele	θ
cuarțul	0°	grafit de Ceylon . . .	55-60°
malachitul	17°	talcul	69°
ceritul	33°	sulful	78°
galena	47°	parafina	106°

Fenomenele de adsorbție schimbă mult capacitatea de umectare a suprafeței solidului. De ex., dacă pe suprafața malachitului, calcitului (CaCO_3), în petrol, se plasează o picătură de apă, atunci, din cauza hidrofiliei acestor materiale, apa se întinde. Dacă însă se disolvă în prealabil în petrol acid oleic, iar apoi se introduce picătura de apă, nu se va observa nicio umectare. Acidul oleic, adsorbindu-se din petrol pe calcit se dispune cu grupa polară COOH pe suprafața polară a calcitului și radi-

calii hidrocarbonați dispuși la exterior fac ca suprafața să fie hidrofobă. Un fenomen analog, dar în ordine inversă, se observă dacă se introduce o picătură de petrol pe o placă de calcit în apă.

Din ecuația (102) urmează că toate lichidele cu tensiune superficială mică udă bine suprafața unui solid.

Fenomenele de umectare au fost studiate amănunțit de Rebinder¹⁾, Harkins ș. a.

Cercetarea proprietăților mecanice ale lichidelor, care umectează solidele lângă suprafața corpului solid, a arătat că stratul de lichid suferă schimbări la o distanță considerabilă de suprafața de separație. Hardy și Nottage²⁾ (1928) au arătat că un cilindru de oțel cu baza foarte bine șlefuită nu poate fi adus în atingere perfectă cu o placă șlefuită — între ele va rămâne întotdeauna un spațiu de 40.000 \AA , la care se oprește cilindrul. Dacă se adaugă greutatea pe cilindru, acesta se lasă intrucâtva în jos, dar după îndepărtarea încărcăturii el se ridică din nou până la poziția anterioară.

O serie de lucrări în aceeași direcție, dar mult mai complexe, au fost efectuate de Dereaghin³⁾, care a arătat că lângă placa șlefuită de sticlă se găsește un strat de apă cu o grosime de $0,075 \mu$, care posedă întocmai ca un corp solid, un modul de deplasare. Studiind proprietățile acestor straturi lichide, s'a arătat acțiunea lor de spintecare⁴⁾. De ex. dacă se face o incizie într'o placă de mică cu un ascuțiș de briciu și se introduce în fanta obținută o picătură de apă, aceasta, pătrunzând în interior, lărgește și adâncește fanta, (B. Dereaghin) asemănător unui corp solid.

Pe baza celor spuse se poate trage o concluzie importantă. Dacă se transformă corpul solid într'un praf și se introduce într'un lichid care-l umectează, atunci particulele separate vor fi despărțite una de alta prin straturi de lichid, legate solid de ele. Din această cauză sistemele disperse liofile — suspensiile — vor fi stabile. Ele vor fi menținute în stare de suspensiune de sfera apoasă înconjurătoare.

1) P. Rebinder, K. Z. 65, 268 (1933); P. Rebinder, M. Lipeș și M. Rimscaia, K. Z. 66, 40, 212 (1934). P. Rebinder, Cercetări în domeniul fenomenelor superficiale. O. N. T. I, 1936.

2) W. Hardy a M. Nottage, Proc. Roy. Soc. London (A), 118, 209 (1928).

3) B. V. Dereaghin, J. F. H. 3, 29 (1932); 5, 379 (1934); B. V. Dereaghin și M. M. Cusacov, Izv. A.N. U.R.S.S. OMEN, 743 (1936).

4) B. V. Dereaghin și E. Obuhov Koll. J. I. 385 (1935); Izv. A.N. U.R.S.S. OMEN 743. (1936); B. V. Dereaghin și M. M. Cusacov Izv. A.N. U.R.S.S. OMEN, 746 (1936).

În sistemele liofobe, aceasta nu se va observa. În afară de aceasta, rezerva de energie superficială a sistemelor liofile $A_1 = S_0\sigma_{1,2}$ va fi mai mică decât la sistemele liofobe $A_2 = S_0\sigma_{1,3}$, ceea ce indică deasemenea marea stabilitate a sistemelor liofile. Particulele disperse ale sistemelor liofobe se împreunează ușor — **coagulând** sub formă de **agregate**. Particulele liofile, sunt înconjurate de o sferă lichidă și se împreunează greu prin suprafețele lor. Soliditatea invelișului lichid scade treptat dela suprafața solidului spre interiorul lichidului. Față de apă, corpurile solide pot fi împărțite în **hidrofobe** și **hidrofile**. Din cele hidrofobe fac parte metalele, parafina, cărbunele, iar din cele hidrofile — hidrații metalelor, oxizii, silicații, celuloza. Față de hidrocarburi (uleiuri) sunt liofile: metalele, combinațiile sulfuroase, cărbunele; și liofobe: hidrații, oxizi, silicații ș. a.

Moleculele sau radicalii se pot orienta pe suprafața unui lichid în funcție de limita fazei cu care s'a format această suprafață. Această orientare se menține și la trecerea lichidului în stare solidă (răcire). Experiențele lui Devaux ¹⁾ au confirmat aceasta pentru ceară și naftalină, care fiind topite și răcite în aer dădeau o suprafață hidrofobă, pe când suprafața obținută la limita cu apa era hidrofilă. Pcelin ²⁾ a arătat că suprafața părului este hidrofobă atunci când însăși substanța este hidrofilă. Suprafața gelatinei obținută la limita cu aerul este hidrofobă. În mod analog, suprafața acidului stearic, obținută la limita cu aerul, este hidrofobă, iar la limita cu sticla — hidrofilă ³⁾.

2. CĂLDURA DE UMECTARE

Udarea suprafeței corpului solid este însoțită de eliminarea de căldură, ceea ce a observat Pouglier la pulberi, încă în anul 1822; ulterior, au mai fost efectuate foarte multe cercetări în această direcție (Chapuis, 1833), dar nu s'a obținut o imagine clară asupra cauzei acestui fenomen. Actualmente s'a stabilit legătura între căldura de umectare și micșorarea energiei superficiale totale a sistemului ⁴⁾.

1) A. Marcellin, Soluțiile superficiale 124 ONTI, 1936.

2) V. Pcelin, Koll. J. 2, 247 (1936); 4,241 (1938); 5, 721 (1939).

3) N. S. Balalauev, A. V. Dumanschi și T. F. Ilfnschi, Koll. J. 7, 407 (1941).

4) W. Patrik e. F. V. Grimm, J. Am. Ch. Soc. 43, 2144 (1921); L. F. Browne a. I. H. Mathews I. Alexander, Colloid Chemistry, 1 450 (1926); A. V. Kiselev, usp. chim. 9, I (1940); A. V. Dumanschi, Ja F. Mejenin și E. F. Necreaci, Koll. J. 9, 355 (1947).

La umectare, energiile superficiale la suprafețele de separație solid — gaz și lichid — gaz dispar și sunt înlocuite cu energia superficială solid — lichid, al cărei rezultat este căldura eliminată. Deoarece energia superficială se raportează la unitatea de suprafață, se numește **căldură de umectare**, căldura care se elimină la umectarea unui cm^2 . Căldura de umectare a unui cm^2 oscilează între 10^{-3} și 10^5 calorii. Deoarece căldura de umectare determină variația tensiunii superficiale la limita între două faze, prin această căldură se poate determina însuși procesul: cu cât corpul se umectează mai bine, cu atât efectul termic este mai mare; cu cât căldura de umectare este mai mare, cu atât suprafața este mai liofilă. La suprafețele netede este ușor de a caracteriza umectarea, studiind unghiul de margine. Pentru pulberi, determinarea unghiului de margine este mult mai grea; în acest caz se determină căldura de umectare a unui gram de praf.

În tab. 32 sunt date valorile căldurii de umectare a diferitelor pulberi cu apă (lichid polar) și cu benzen (lichid nepolar).

Tablou 32

Valorile căldurilor de umectare a diferitelor pulberi cu apă și benzen¹⁾

Substanța	Căldura de umectare în calorii		
	apă Q_1	benzen Q_2	$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{q_1}{q_2} = \beta$
cărbune	11,2	30,0	0,37
cărbune din zahăr . . .	5,9	16,0	0,37
cărbune animal	9,3	30,7	0,30
norit	7,6	22,3	0,34
grafit	1,7	1,72	0,98
Si O ₂	11,1	6,1	1,82
Si O ₂ cu un alt grad de dispersiune	9,1	4,4	2,00

Din datele acestei tabele se vede că:

1) pulberile hidrofobe dau o căldură de umectare mai mare cu benzenul, iar cele hidrofobe cu apa;

1) M. E. Lipeț și M. M. Rimscaia, J. F. H. 1, 703 (1930).

2) căldura de umectare depinde de gradul de dispersiune, de ex. cărbunele — 11,2, iar cărbunele din zahăr — 5,9 ;

3) este foarte practic de a caracteriza însușirea suprafeței, care se umectează prin raportul $\frac{Q_1}{Q_2} = \beta$ (pentru pulberi hidrofobe $\beta < 1$, pentru cele hidrofile $\beta > 1$) (Rebinder);

4) mărimea β depinde foarte puțin de gradul de dispersiune și din acest motiv este practică pentru caracterizarea suprafeței.

Din cele ce urmează se vede clar că β nu depinde de dispersiune: să presupunem că sistemul dispers are o suprafață totală S ; căldura de umectare a unui cm^2 de suprafață cu apă este egală cu q_1 , iar cu benzen cu q_2 cal. Atunci $Q_1 = S \cdot q_1$ și $Q_2 = S q_2$; împărțind expresiile una la alta, vom avea:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{q_1}{q_2} = \beta$$

adică raportul căldurilor de umectare a unui cm^2 de suprafață a prafului.

Unghiul de umectare se schimbă prin adăugarea la lichid a unor substanțe tensioactive, care, adsorbîndu-se la suprafață și orientând radicalii lor, schimbă liofilia suprafeței. Prin adăugarea substanțelor tensioactive se schimbă căldura de umectare deoarece aici va participa și căldura de adsorbție a substanței adăugate¹⁾. De ex., căldura de umectare a unui gram de praf de cărbune²⁾ cu apă este egală cu 3,0 cal.; cu o soluție de 0,1 moli alcool isopropilic — 5,4 cal; hidrofilia cărbunelui crește la adsorbție; determinările analoge, făcute cu amidonul, dau rezultate inverse — hidrofilia amidonului scade la adsorbția alcoolului.

Introducând în mercur pulberi fine, pe care Hg nu le udă deloc, Parkes a observat o adsorbție de căldură corespunzătoare energiei de formare a suprafeței mercurului lângă suprafața pulberii [vezi ecuațiile (71) și (73)].

3. FLOTAȚIA

Să introducem în apă o substanță hidrofobă măcinată, de ex. cărbune și să turnăm pe suprafața apei un strat de hidro-

1) P. A. Rebinder, Izv. Voron. SHI. Colloquium de chimie coloidală, Ianuarie, 1929, pag. 28; Z. phys. Ch. 142, 282 (1929); 111, 444 (1924).

2) B. V. Ilin, V. Semencenco și V. Ivanov, Z. phys. Ch. 165, 382 (1938).

carbură lichidă; de ex. benzen și să agităm bine. In acest caz particulele de cărbune hidrofobe dar benzofile, ajungând la suprafața de separație a picăturilor de benzen cu apa, vor fi umectate de benzen și deplasate din faza apoasă în faza benzenică, așa cum este reprezentat în fig. 89. Când vom opri agitarea, ele se vor deplasa împreună cu picăturile de benzen, la stratul superior al lichidului. Dacă vom lua în această experiență, în locul pulberii hidrofobe, de cărbune, un praf hidrofîl de argilă, nu se va observa fenomenul de trecere a prafului în benzen, căci particula de argilă, care a nimerit la limita între cele două faze, fiind umectată de apă va fi atrasă spre faza apoasă, așa cum se vede în fig. 90.

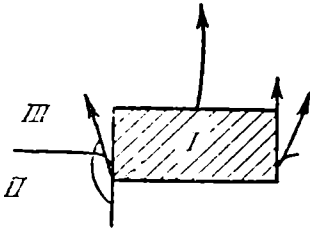


Fig. 89. — O particulă care nu este udată de lichidul II.

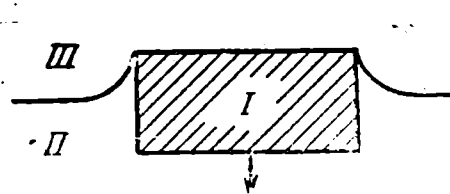


Fig. 90. — O particulă care este udată de lichidul II.

Pentru o mai clară înțelegere să facem următoarea experiență: amestecăm praf de cărbune cu praf de argilă și introducem amestecul într'o eprubetă, în care turnăm mai întâi un strat subțire de benzen, iar apoi un strat mai mare de apă; scuturăm bine eprubeta și lăsăm să se depună. Când lichidul se va decanta și se vor forma două straturi, cel de sus va conține tot praful de cărbune, iar cel de jos — stratul apos — o suspensie de argilă. Această experiență se explică destul de simplu, pe baza celor expuse mai sus.

Pentru ca să arătăm că în experiența de față greutatea specifică a prafului nu are importanță, să luăm în locul benzenu-lui, care este ușor, cloroformul care este greu. După scuturare se va face separarea, praful de cărbune trecând în stratul de jos cu cloroform, praful de argilă în stratul superior — apos.

Fenomenul descris se folosește în tehnică pentru separarea prafulor hidrofobe de cele hidrofîle și se numește flotație. Folosindu-se flotația, se pot îmbogăți minereurile sulfuroase, care conțin o mare cantitate de gangă (silicați). Pentru aceasta, minereul se macină; se obține un praf, care constă dintr'un a-

mestec de grânule de sulfuri și silicați. Prin agitarea energetică a prafului cu apa, căreia i se adaugă o cantitate mică de substanță uleioasă, insolubilă în apă, se produce acelaș fenomen ca și în experiența noastră cu cărbunele și argila: praful hidrofil de silicat se adună în apă, iar praful hidrofob de sulfură se ridică la suprafață, odată cu uleiul. Pentru o mai bună plutire și separare a minereului flotat toată masa se înspumează. Atunci bulele hidrofobe de gaz, lipindu-se de minereul hidrofob, umectat de un lichid hidrofob, fac ca praful de minereu să spurnege ușor și astfel el se și culege odată cu spuma, care se poate lesne îndepărta ¹⁾.

1) P. A. Rebinder și a. Fizico-chimia proceselor de flotație. M. 1933.

XVII. SARCINA ELECTRICĂ LA LIMITA ÎNTRE DOUĂ FAZE

1. POTENȚIALUL ELECTROTERMODINAMIC

Prin introducerea unui metal în soluția unei sări a acestui metal, odată cu presiunea osmotică p se formează, la limita metalului cu lichidul, o diferență a potențialului. Valoarea acestui potențial electrotermodinamic ϵ , se supune legii lui Nernst, dedusă pe baza principiilor termodinamice:

$$\epsilon = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \text{ volți,} \quad (103)$$

unde P este presiunea electrolitică de disolvare a metalului, R — constanta gazelor, egală cu 8,313 wați — secunde, T — temperatura absolută, n — valența ionului și $F=96.490$ coulombi. Potențialul ϵ , calculat în volți, după cum se vede din ecuația (103), depinde de concentrația ionilor metalului din care e făcut electrodul (dacă electrozii sunt de zinc, atunci el depinde de ionii Zn^{++}) deoarece presiunea osmotică P este direct proporțională cu concentrația. În cazurile când $P > p$, potențialul metalului este negativ; când însă $P < p$ — potențialul este pozitiv. Pentru hidrogen $P=24$; de aceea, la concentrații mici de ioni de H^+ , electrodul de hidrogen are semnul negativ. La argint, $P=10^{-12}$, la aur $P=10^{-24}$, adică de fapt la concentrațiile cele mai mici de ioni de Ag^+ și Au^{++} , care se găsesc întotdeauna în soluție, potențialul metalului este încărcat pozitiv, ceea ce coincide perfect cu observațiile.

2. STRATUL DUBLU AL LUI HELMHOLZ

În soluția electrolitică a metalului, atomii lui trecând în stare de ioni, capătă o sarcină pozitivă și se dispun sub formă de strat lângă suprafața metalului, încărcată negativ, fiind atrași de forțe electrostatice. Se obține un dublu strat electric de echi-

libru, de tipul unui condensator, care se numește stratul dublu al lui Helmholtz (fig. 91).

Suprafața încărcată a metalului micșorează tensiunea sa superficială în funcție de mărimea sarcinii electrice a unei unități de suprafață ρ și de diferența de potențial ϵ la limita între metal și stratul de ioni. Această relație se exprimă prin ecuația lui Lippmann și Helmholtz:

$$-\frac{\delta\sigma}{\delta\epsilon} = \rho. \quad (104)$$

Variația tensiunii superficiale în funcție de sarcina metalului se observă ușor la mercurul care se găsește într'un capilar. Meniscul mercurului, care n'are sarcină electrică, se găsește în capilar mai jos decât meniscul mercurului încărcat electric. Construcția electrometrului capilar este bazată tocmai pe acest fenomen.

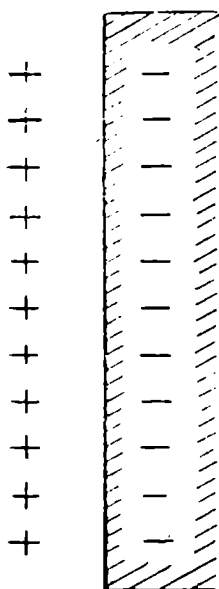


Fig. 91. — Dublul strat al lui Helmholtz.

Foarte sugestivă este experiența cu picătura mobilă de mercur. Pentru aceasta se toarnă pe o sticlă mare de ceas, atâta mercur, cât este necesar pentru formarea unei picături plane, cu un diametru de aproximativ 5 cm.; apoi se adaugă aici o soluție de acid sulfuric (destul de concentrată) cu câteva picături de so-



Fig. 92. — Picătura mobilă de mercur.

luție de $K_2Cr_2O_7$, așa încât picătura de mercur să fie complet acoperită cu stratul de soluție. Dacă acum picătura se atinge cu un vârf metallic, ea se va descărca, tensiunea superficială se va mări, picătura se va strânge și se va îndepărta de conductor. Prin aceasta ea se va încărca din nou în lichid, ca rezultat al

acestui fapt se va produce scăderea tensiunii superficiale, picătura se va întinde și se va apropia de vârful conductorului unde, descărcându-se, se va strânge din nou.

O astfel de contractare și dilatare a picăturii va continua ritmic foarte mult timp. Pentru ușurința experienței, conductorul (o sârmă groasă), al cărui capăt este ascuțit, se fixează de un stativ, așa cum este indicat în fig. 92. Variind poziția vârfului conductorului și mărimea picăturii de mercur se poate obține o mișcare foarte frumoasă a mercurului.

3. POTENȚIALUL ELECTROKINETIC

Imaginea expusă mai sus referitor la stratul dublu este numai o primă aproximație. Ionii situați în acest strat nu sunt complet imobili; din cauza mișcării lor cinetice poate avea loc, fie un mic deficit sau, în cazul adsorbției specifice, un exces de ioni.

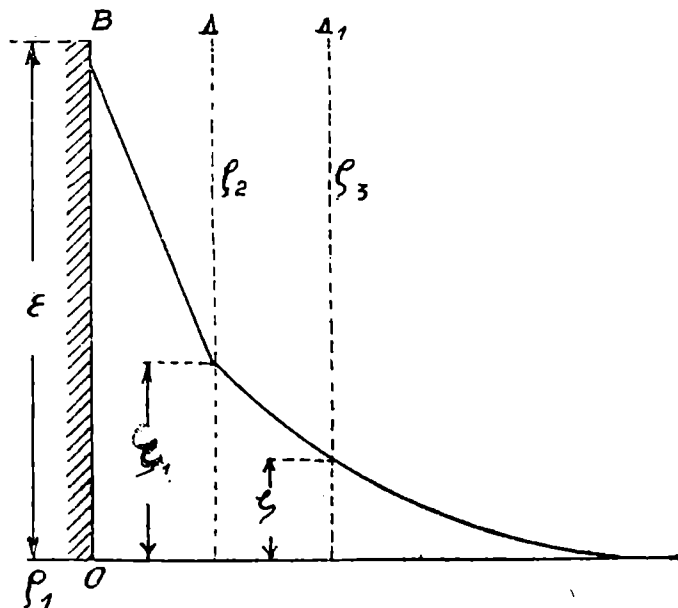


Fig. 93. — Dispoziția potențialelor ϵ și ζ . Semnele potențialelor ϵ și ζ rămân identice.

În primul caz, sarcina stratului de ioni va fi mai mică decât sarcina de semn opus a metalului. Din acest motiv vor fi atrași din exterior ioni de acelaș semn dispuși mai rar lângă stratul dublu. Ca rezultat se obține următoarea dispoziție a ionilor: lângă suprafața încărcată, la o distanță egală cu raza ionului, se află un strat puțin mobil A (fig. 93) de ioni, încărcăți cu electricitate de

semn contrar, de densitate ρ_2 . După stratul A se află un strat difuz (care se rărește înspre periferie) al aceluiași ioni, de densitate ρ_3 existând următoarea relație:

$$\rho_1 = \rho_2 + \rho_3,$$

unde ρ_1 este densitatea sarcinii electrice pe suprafața B . În fig. 93 este reprezentată schema căderii potențialului dela B înspre interiorul lichidului pentru cazul când în stratul A $\rho_2 < \rho_1$.

Diferența totală de potențial dintre metal și lichid ε este egală cu diferența de potențial ε_1 în stratul dublu al lui Helmholtz plus diferența de potențial ζ în stratul de difuziune adică:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \zeta.$$

În al doilea caz, când în stratul A sarcina electrică a stratului ionic va fi mai mare decât sarcina suprafeței B (fig. 94),

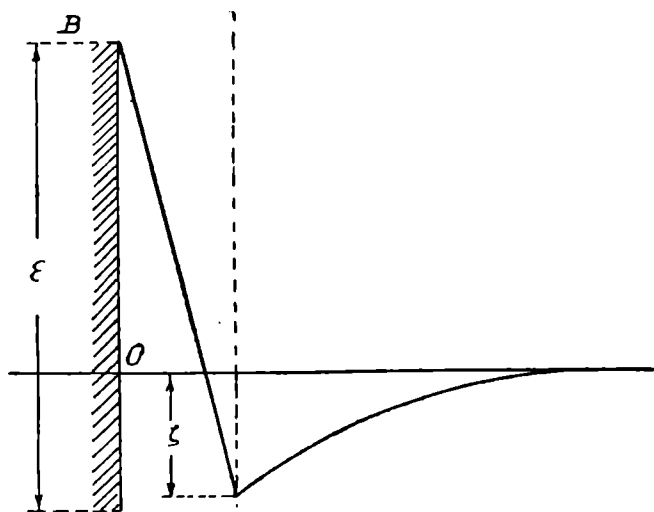


Fig. 94. — Dispoziția potențialelor ε și ζ . Semnele potențialelor ε și ζ sunt opuse.

ceea ce este în legătură cu adsorbția specifică a ionilor, din exterior vor fi atrași și dispuși în mod difuz ioni de sarcină contrară față de ioni stratului A și va avea loc următoarea condiție:

$$\rho_1 = \rho_2 - \rho_3; \rho_2 > \rho_1; \varepsilon = \varepsilon_1 - \zeta.$$

O asemenea dispunere a straturilor ionice la suprafață și distribuția sarcinilor de ioni, care este în legătură cu aceasta,

cât și diferența de potențial în straturi, se observă nu numai la suprafețele metalice în lichide, dar, în general, la limita între două faze: solid-lichid, lichid-lichid, lichid-gaz, care trimit în sau adsorb ioni din soluție. De ex., suprafața precipitatului de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se încarcă în apă pozitiv, căci ionii foarte mobili OH^- , disolvându-se, formează un strat de ioni încărcat negativ.

Stratul de ioni al lui Helmholtz și stratul de difuziune diferă destul de mult unul de celălalt. Primul este legat puternic, este puțin mobil și este dispus la o distanță foarte mică de suprafață (egală cu raza ionului); al doilea este legat mult mai slab, este mult mai mobil și se întinde la o distanță destul de mare în interiorul fazei lichide. La mișcarea fazelor, care sunt în atingere, una cu cealaltă, primul strat rămâne legat solidar de una din faze (de ex., de cea solidă) și se mișcă odată cu dânsa, pe când cel de al doilea poate rămâne în urmă la mișcarea lichidului.

Întreg sistemul, compus din faza B și din ambele straturi de ioni, are un număr egal de sarcini pozitive și negative și va fi neutru din punct de vedere electric. Dacă însă sistemul va fi pus în mișcare, adică dacă faza B se va deplasa în lichid, sau lichidul se va deplasa de-a-lungul fazei imobile B , atunci ionii stratului A , vor rămâne legați de suprafața B , în timp ce lichidul cu stratul difuz care se găsește în el se va deplasa antrenând cu sine o parte mai mare sau mai mică din sfera difuză de ioni. În acest caz sistemul nostru nu va mai fi electric neutru, ci încărcat până la un potențial ζ_1 . Dacă odată cu lichidul se va deplasa și stratul cu sfera difuză de ioni până la stratul A_1 , atunci se observă potențialul ζ_2 (vezi fig. 93) ș. a. m. d. Potențialul ζ care se observă la mișcarea sistemului poartă numele **potențial electrocinetic** și se poate observa la deplasarea relativă a două faze, la limita cărora s'a format.

Particulele coloidale, găsimdu-se în mișcare browniană, deplasează ionii stratului de difuziune, din care cauză ele se comportă ca niște particule încărcate, având un potențial ζ care determină însușirile electrocapilare ale solului.

O astfel de reprezentare a dublului strat electric nu s'a format deodată, ci a apărut treptat. La început a apărut studiul despre stratul dublu al lui Helmholtz, iar apoi Gouy ¹⁾ a observat în anul 1910, că ionii din stratul dublu nu se găsesc numai sub acțiunea forțelor electrostatice ale suprafeței încărcate, ci că asupra lor acționează forțele de difuziune, îndreptate în sens invers, care dispersează ionii și care formează stratul de difuziune.

1) Gouy, J. phys. 9, 457 (1910); C. r. 149, 654 (1929); Ann. phys. (9), 7, 129 (1917); vezi Usp. chim. K. V. Astahov, 3, 882 (1934).

Totuși o dezinere completă de stratul lui Helmholtz și accep-tarea numai a stratului de difuziune, nu putea explica unele fe-nomene, ca de ex. variația semnului stratului de difuziune. Din această cauză, în anul 1924 Stern¹⁾, iar mai târziu Müller²⁾ au combinat aceste două teorii, arătând că în realitate se obține atât stratul de ioni, presupus de Helmholtz, cât și stratul de difu-ziune. Stratul de ioni al lui Helmholtz este analog unui strat ad-sorbit și se supune ecuației de adsorbție a lui Langmuir. Stratul adsorbit nu neutralizează sarcina liberă a suprafeței și sarcina remanentă se neutralizează prin stratul difuz al lui Gouy.

Potențialul electrocinetic este mult mai mic decât potențialul total ϵ de pe suprafață. De ex., pentru stratul dublu de mercur în soluții de acid clorhidric de diferite concentrații avem urmă-toarele relații.

la 0,1 N	$\epsilon = 0,7$ volți	$\zeta = 0,070$ volți
0,01 N	$\epsilon = 0,7$ „	$\zeta = 0,124$ „
0,001 N	$\epsilon = 0,7$ „	$\zeta = 0,18$ „

Dimensiunea (grosimea) stratului de difuziune nu este o va-loare constantă. Creșterea concentrației electrolitului în care se găsește sistemul micșorează grosimea stratului de difuziune, care se apropie la concentrații mari de grosimea stratului Helmholtz.

Stratul de difuziune se formează nu numai la limita apă-solid, ci și în alte lichide, de ex. piridina, alcoolii. În cazul lichide-lor învecinate nemiscibile se formează un strat de difuziune, ceea ce influențează asupra stabilității emulsiei. Sarcina la supra-fața fazei solide se produce nu numai din cauza ionilor prezenți, ci și din cauza orientării moleculelor nedisociate, adsorbite³⁾.

4. POTENȚIALELE ϵ ȘI ζ

Aceste potențiale⁴⁾ coexistă simultan și unul dintre ele (potențialul ζ) poate fi observat la deplasarea unei faze față de cealaltă, iar celălalt (potențialul ϵ) prin măsurare directă, con-form ecuației lui Nernst.

Asemenea cercetări au fost efectuate în anul 1920 de Freund-lich și Rona⁵⁾ la limita sticlă-lichid. S'a determinat potențialul ϵ

1) O. Stern, Z. Electroch. 30, 508 (1924).

2) H. Müller, K. Berh. 26, 274 (1928); A. N. Frumch in usp. chim. 4, 987 (1935).

3) Strickler a. Mathews, J. Am. Ch. Soc. 44, 1644 (1922).

4) Pentru amănunte, vezi art. lui M. Gouy, O. Stern și G. Müller în cartea „Coagularea coloizilor” în red. lui A. Rabinovici, M. 1936.

5) H. Freundlich u. P. Rona, Sitzung der Preuss. Akad. Wiss, 397 (1920).

al electrodului de sticlă; paralel, s'a determinat și potențialul ζ pentru suprafața aceleiași sticle (în timpul mișcării lichidului).

Tabela 33

Comparația între semnul potențialelor ζ și ε pe metale în apă distilată ¹⁾

Metalul	ε	ζ	Metalul	ε	ζ
argint	+	—	wolfram	+	—
aur	+	—	zinc	—	—
platină	+	—	plumb	—	—
molibden	+	—			

Mai târziu, măsurătorile exacte ale potențialului electrocinetic la limita sticlă-lichid și cuarț-lichid au fost efectuate de Kruyt și Willigen ²⁾. Cele două potențiale studiate diferă nu numai prin mărimea lor, dar pot avea și semne contrarii (tab. 33).

Pe baza celor spuse, potențialul ζ se poate observa la mișcarea reciprocă a două faze: solid-lichid, lichid-lichid și lichid-gaz.

Fenomenele care se studiază la această mișcare ³⁾ au diferite numiri:

- 1) electroosmoza — mișcarea lichidului într'un capilar, sub acțiunea unui potențial electric exterior;
- 2) potențialul de curgere — apariția potențialului la presarea mecanică a lichidului în capilar;
- 3) electroforeza — mișcarea particulelor disperse într'un mediu sub acțiunea unui potențial electric exterior;
- 4) potențialul particulelor în mișcare — observarea potențialului la mișcarea particulelor în medii diferite.

5. ELECTROOSMOZA

La limita fazelor solid-lichid, există o diferență bruscă de potențial, suprafața unei faze fiind încărcată pozitiv, iar a celeilalte — negativ, adică are loc un dublu strat electric (vezi fig. 91)

1) A. Cohen u. G. Schofmeister, Z. phys. Ch. 125, 401 (1927).
 2) H. R. Kruyt u. P. van der Willigen, K. Z. 45, 307 (1928).
 3) P. H. Prausnitz u. J. Reitslötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Electrolyse in Flüssigkeiten, 1931.

sarcina stratului interior fiind legată solidar de faza solidă, iar sarcina stratului de difuziune putând să se deplaseze odată cu lichidul.

Din cauza unei asemenea mobilități a stratului încărcat, putem forța stratul de lichid să se deplaseze, dacă se pun într'insul electrozi, legați de o sursă de curent. În fig. 95 se arată mișcarea unui strat de lichid, încărcat negativ în direcția anodului. Trebuie menționat că în timpul mișcării stratul se înnoiește mereu. O astfel de mișcare a unui lichid încărcat electric se poate observa ușor în tuburi capilare sau în corpuri poroase, pe care ni le putem închipui ca fiind compuse dintr'o masă de asemenea capilare.

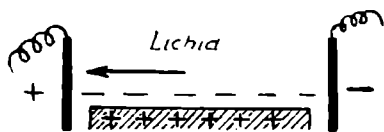


Fig. 95. — Deplasarea stratului de lichid la electroosmoză.

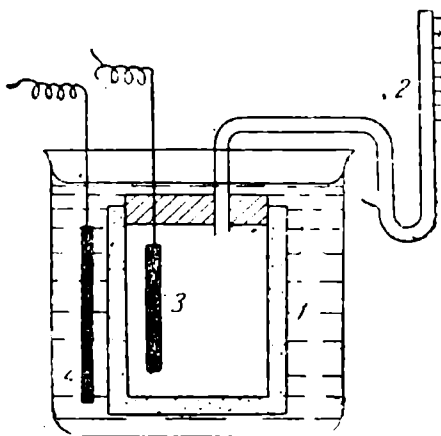


Fig. 96. — Aparat pentru demonstrarea fenomenului de electroosmoză. 1. cilindru poros; 2. tub manometric; 3, 4. electrozi.

Acest fenomen se observă ușor (fig. 96) dacă se astupă un cilindru de argilă sau de gips (cilindri poroși de porcelan pentru elemente, filtru de porcelan) umplut cu apă, care conține foarte puțin electrolit, cu un dop, prevăzut cu un tub manometric de sticlă 2 și cu un electrod 3, se introduce într'un pahar, care conține aceeași apă, cu electrodul 4 și se trece curentul. Atunci, lângă suprafața încărcată negativ a capilarelor vasului de argilă se va dispune stratul de apă, încărcat pozitiv, care se va deplasa către polul negativ, situat în interiorul vasului, ridicându-se astfel lichidul în tubul 2. Acest fenomen de producere a presiunii prin trecerea curentului în prezența unei despărțituri din material poros (diafragmă) poartă denumirea de **electroosmoză**; el a fost observat pentru prima dată în anul 1807 de Reiss la Moscova.

Fenomenul a fost cercetat mai amănunțit de Wiedeman în 1852, iar apoi de Quincke (1861) și de Helmholtz (1879); dublul strat electric la limita între faze, observat de el, a fost denumit după numele lui. Legile cantitative au fost date de Lamb, Smoluchovschi, Perrin ¹⁾ și a.

1) Lamb, Phil. Mag. (5) 25. 52 (1888); M. Smoluchovschi, Bull. Acad. Sci. Cracovie 182 (1903); J. Perrin, J. Chim. phys. 2, 601 (1904).

Teoretic, acest fenomen poate fi explicat în felul următor:

Ne putem imagina un corp poros sub forma unui fascicol de capilare. Dacă E este diferența de potențial între electrozi, aplicată din exterior, η — viscozitatea lichidului în dyne, D — constanta dielectrică a mediului, atunci volumul de lichid (apă), de plasat într-o unitate de timp prin n capilare de rază r , va fi egal cu:

$$V = \frac{r^2 \zeta E D n}{4 \eta l}, \quad (105)$$

unde l este distanța între electrozi. Deoarece corpul poros constă din n capilare cu secțiunea totală $q = n \pi r^2$, ecuația (105) va căpăta forma următoare:

$$V = \frac{q \zeta E D}{4 \pi \eta l} \text{ sau } \zeta = \frac{4 \pi \eta l}{E q D} V. \quad (106)$$

Dacă tubul 2 (vezi fig. 96) se construiește nu orizontal, ci în forma unui manometru închis sau deschis, atunci, din cauza unei asemenea mișcări, lichidul se ridică în tubul manometric, apărând astfel forța presiunii hidrostactice, care tinde să împingă lichidul din vas prin porii acestuia. În cele din urmă se stabilește un echilibru și potențialului E îi corespunde o presiune determinată a lichidului în vasul poros. Ecuația (105) se poate transforma, introducând presiunea P din ecuația lui Poiseuille, în condiția $\tau = 1$ (formula 40). Atunci obținem:

$$P = \frac{2 \zeta E D}{\pi r^2} \quad (107)$$

Pe baza celor două ecuații (106) și (107) se pot trage următoarele concluzii:

1) Viteza volumetrică a lichidului care curge prin peretele poros (diafragmă) este la electroosmoză direct proporțională cu potențialul ζ și cu diferența de potențial (pe unitatea de lungime) dintre electrozi.

2) Valoarea presiunii electroosmotice este direct proporțională cu potențialul ζ cu potențialul E între electrozi și invers proporțională cu pătratul razei capilarelor.

Ecuația (106) nu este practică, căci în ea intră mărimea q -secțiunea transversală a capilarelor — greu de măsurat. Pentru o mai mare ușurință ea poate fi reprezentată într-o formă întrucâtva diferită.

Legea lui Ohm dă relația:

$$i = \frac{E}{\Omega},$$

unde Ω este rezistența. Dacă conductibilitatea specifică a soluției este χ atunci

$$\Omega = \frac{l}{q \chi};$$

de aici rezultă:

$$i = \frac{Eq\chi}{l} \text{ sau } \frac{E}{l} = \frac{i}{q\chi} \quad (108)$$

Înlocuind expresia (108) în (106) vom avea:

$$V = \frac{\zeta Di}{4\pi\eta\chi}$$

La folosirea formulelor deduse trebuie avut în vedere, că toate valorile, afară de E sunt măsurate în unități c. g. s. În practică potențialul se măsoară de obicei în volți, 1 cgs (unit.—abs.) = 300 volți. Exprimând valorile potențialelor ζ și E în volți, obținem valoarea mărimii ζ în următoarea formă definitivă:

$$\zeta = 90000 \cdot \frac{4\pi\eta\chi}{Di} \cdot V. \quad (109)$$

În ecuația (109) lipsesc mărimile greu de determinat.

Pe baza celor expuse se vede că determinând valorile V sau P se poate rezolva problema valorii potențialului ζ

Tabela 34

Valorile potențialului ζ la limita sticlă-apă

Raza capilarului r în cm	E în volți	ζ în volți
0,0944	148	0,050 ¹
0,0369	5120	0,041 ²
0,0369	8860	0,048 ²
0,0369	10200	0,046 ²
0,0368	11500	0,046 ²

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 113, 513 (1861).

2) Tereșin, Wied. Ann. 32, 333 (1887).

Pentru ilustrarea valorii potențialului ζ la limita sticlă-apă dăm tab. 34. Din această tabelă se vede că potențialul electrocinetic este aproximativ egal cu 0,05 V la limita între sticlă și apă curată.

Nu numai apa se supune electroosmozei, ci și alte lichide, ca de ex. piridina, alcoolii, acetona, nitrobenzenul, toluenul, ș. a.

Viteza lichidului în mișcare crește cu temperatura, creșterea vitezei fiind întrucâtva mai mică decât creșterea fluidității $\frac{1}{\eta}$.

La operațiile cu electroosmoză se pot face observații asupra mișcării lichidului într'un capilar ¹⁾.

De obicei, însă, aparatura este astfel construită, încât substanța de cercetat se ia sub formă de placă, peliculă, praf sau fibră, din care se prepară diafragma. Diafragma se plasează în aparatul care permite determinarea cantității de lichid scurs. Aparatele au fost construite de diferiți cercetători. Primul aparat pentru determinări cantitative a fost construit de Perrin ²⁾. Apoi au mai fost propuse și alte aparate de Michaelis ³⁾, Gyemant ⁴⁾, Jucov și Rabinerson ⁵⁾, Stamm ⁶⁾, Gorticov și alții ⁷⁾.

Tabela 35

Valorile potențialului ζ la limita sticlă-apă⁸⁾
(electroosmoza soluțiilor la $t = 14 - 15^\circ$ la limita cu sticla)

Concentrația în milimolii la litru	Potențialul ζ la suprafața sticlei în milivolți	
	soluție NaCl	soluție HCl
0	$-71,5 \pm 8,7$	$-71,5 \pm 8,7$
0,25	—	$-18,0 \pm 2,4$
5	$-42,4 \pm 2,0$	$-0,8 \pm 0,4$
10	$-33,9 \pm 2,4$	$+0,8 \pm 0,3$
20	$-29,6 \pm 1,0$	$+0,5 \pm 0,3$
40	—	0,0
67,3	$-11,5 \pm 0,8$	—

1) G. Elissafoff, J. chim. phys. 79, 385 (1912).
 2) J. Perrin, J. chim. phys. 2, 601 (1904); 3, 50 (1905).
 3) L. Michaelis, Lucrări practice de chimie fizică, 137, L. 1925; K. Z. 37, 69 (1925).
 4) A. Gyemant, K. Z. 28, 103 (1921).
 5) A. Antipov-Carataev și A. I. Rabinerson, Coloizii rocilor și metode pentru studiul lor, VASHNIL 13, 1930.
 6) A. Stamm, Coll. Symp. Monogr. 4, 245 (1926).
 7) V. M. Gorticov, Koll J. 1, 233 (1935).
 8) P. Tuorila, K. Beih 27, 44 (1928).

Au fost cercetate multe diafragme. S'a cercetat atât semnul potențialului, cât și valoarea lui.

De exemplu în apa obișnuită (puțin acidă) mătasea, lâna, părul, pielea sunt încărcate pozitiv; hârtia de pergament, colodiul, lemnul, sticla sunt încărcate negativ; gelatina cromată este încărcată pozitiv.

Filtrele de silicați — Berkefeld, fabricate din pământ de infuzorii au o sarcină negativă, cele de gips sunt electric neutre, iar cele din carbonat de calciu sunt încărcate pozitiv. Amestecurile de SiO_2 și CaCO_3 dau filtre neutre.

În general, valorile potențialului ζ nu sunt mari (de ex. pentru lemn în apă $\zeta = 0,0136$ V), și depind în mare măsură de electroliții disolvați în apă.

În tab. 35 se arată cum variază potențialul ζ la limita sticlă-apă la adăugarea electroliților.

Din datele tablei 35 se vede că valoarea potențialului ζ variază mult în funcție de concentrația electrolitului.

Creșterea concentrației ionilor de hidrogen schimbă mult valoarea potențialului ζ și se observă schimbarea sarcinii electrice a suprafeței. O concentrație mare de electrolit micșorează, în general, valoarea potențialului.

Potențialul ζ al suprafeței variază în funcție de electroliții adăugați, care adsorbindu-se, îi schimbă nu numai valoarea, dar și semnul. De aici rezultă clar că valoarea potențialului ζ al pulberilor trebuie să depindă de metoda lor de preparare¹⁾. Starea la care suprafața nu este încărcată se numește **stare isoelectrică (punct isoelectric)**.

La electroosmoză, într'o masă poroasă, presată între electrozi, se produce o mișcare a lichidului către unul din electrozi. Aceasta se folosește în tehnică pentru deshidratarea maseilor poroase, de ex. a argilei, a turbei (Schwerin, 1900). Astfel s'au construit așa numitele mașini electroosmotice²⁾ pentru caolină. S'au construit deasemenea și filtre-prese osmotice speciale, care funcționează ca filtrele-presă obișnuite, dar care au plăci ce servesc când drept anod, când drept catod, din care cauză masa de filtrat elimină lichidul cu ajutorul electroosmozei și devine mai uscată.

Pe de altă parte, cu ajutorul electroosmozei se poate efectua mult mai repede impregnarea materialelor poroase, ca de ex. impregnarea țesăturilor, a lemnului, tăbăcirea pieilor.

1) V. M. Gorticov și colab., Kol. J. 1, 303 (1935); 2, 427 (1936).

2) R. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 107 (1927).

O aplicare interesantă a electroosmozei în industrie a fost făcută de Dokins (1913¹). El a propus folosirea electroosmozei la fasonarea cărămizilor. La fasonarea mecanică a cărămizilor, argila umedă se lipește de suprafața metalică netedă și la tăierea cu sârma se folosește un chit care să împiedice lipirea argilei de sârma. Dacă sârma se unește cu polul negativ, iar bucata de argilă cu polul pozitiv, atunci suprafața sârmei, din cauza mișcării apei la electroosmoză, se acoperă cu un strat de apă și argila nu se mai lipește de ea; sârma taie curat și cu un consum mai mic de forță. Crowther și Haines²) au arătat că electroosmoza poate ajuta la arat. În cazul de față, plugul se unește cu polul negativ, iar anodul se cufundă în sol. Lucrările de laborator au arătat că atât în cazul aratului, cât și în cazul tăierii argilei forța de frecare se micșorează până la 20%.

La electroosmoză se observă un câștig de energie numai în acel caz când în sol (argilă) se găsește o cantitate suficientă de apă ușor deplasabilă, ceea ce are loc la o umiditate nu mai mică de 25%.

Electroosmoza se poate folosi pentru epurarea apei de electroliți³).

6. POTENȚIALUL DE CURGERE

La curgerea unui lichid în capilare se observă prezența potențialului ζ , care tinde să oprească curgerea. Deaceia, la curgerea unui lichid prin membrane încărcate electric, când porii membranei sunt într'atât de mici, încât devin de ordinul de mărime al parametrului transversal al stratului dublu, viteza de curgere devine vizibil mai mică⁴).

Dacă schimbăm condițiile experienței precedente (electroosmoza) și în loc să punem în mișcare lichidul în capilare cu ajutorul curentului, presăm lichidul prin capilare cu ajutorul presiunii, se poate observa o diferență de potențial E între electrozii situați la capetele capilarului.

Diferența de potențial datorită curgerii lichidului se numește **potențial de curgere**. Apariția acestui potențial se explică la fel ca și fenomenul de electroosmoză, adică prin prezența stratului dublu. Dacă P este presiunea aplicată, în dyne, atunci:

-
- 1) R. Hortner, Bazele biologiei, partea I-a, Coloizii, 101 (1933).
 - 2) E. M. Crowther a. W. B. Haines, J. Agr. Sci. 14, 221 (1924).
 - 3) I. I. Jucov, Usp. chim. 12, 265 (1943).
 - 4) H. Reichardt, Z. phys. Ch. 166, 433 (1933).

$$\zeta = 4\pi\eta\chi \frac{E}{PDI} \quad (110)$$

sau măsurând ζ în volți, iar P în atmosfere :

$$\zeta = 4\pi\eta\chi \frac{E}{PDI} \cdot 9 \cdot 10^{11}, \quad (111)$$

unde χ este conductibilitatea electrică specifică a lichidului. Potențialul ζ se determină ușor pe baza ecuației (111). Prin această metodă el a fost determinat de Kruyt¹⁾, iar mai târziu de Freundlich și Rona²⁾. Ideea experienței constă în aceea că între două vase de sticlă 1 și 2 (fig. 97) se găsește un tub capilar 3

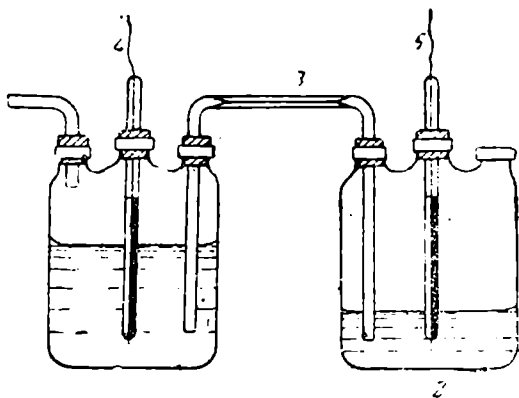


Fig. 97. — Aparatul lui Kruyt pentru cercetarea potențialului de curgere.

Și curenții de curgere coincid destul de bine³⁾.

În toate formulele de electroosmoză și potențial de curgere intră valoarea constantei dielectrice, care se consideră egală cu constanta dielectrică a mediului. Totuși, în stratul dublu, structura lichidului este alta; acolo moleculele polare sunt orientate, ceea ce trebuie să schimbe valoarea constantei dielectrice. E posibil ca în stratul dublu valoarea constantei dielectrice să fie mult mai mică.

După cum s'a mai spus, la curgerea lichidului prin capilare (pori), care au la suprafața lor potențialul ζ , viteza de curgere a lichidului scade simțitor, ceea ce influențează asupra vitezei de filtrare.

1) H. R. Kruyt, K. Z. 22, 81 (1918); H. R. Kruyt u. P. van Willigen, K. Z. 45, 307 (1928).

2) H. Freundlich u. P. Rona, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 20 397 (1920); H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie, 12, Dresden, 1926.

3) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Auf., 336 (1923).

7. ELECTROFOREZA

Fenomenul de electroosmoză este în legătură cu prezența unei faze imobile, solide (poroase). Curentul electric aplicat din exterior produce deplasarea fazei lichide. Fenomenul decurge invers, dacă într'o masă mare de fază lichidă este dispersată o substanță oarecare; adică dacă există un sistem dispers.

În acest caz, în volumul mare de lichid se găsesc particule, încărcate electric, care sunt capabile să se deplaseze sub acțiunea curentului electric. Sarcina particulei depinde de stratul dublu, care s'a format la suprafața ei. O astfel de mișcare a particulelor încărcate electric către electrozi se numește **electroforeză**.

Denumirea veche de „cataforeză” este mai puțin justă căci ea evidențiază numai mișcarea către catod.

Să presupunem că într'un sistem lichid dispers cu particule *a* se cufundă doi electrozi (fig. 98 A). La trecerea curentului, ionii din lichid, încărcăți pozitiv se vor îndrepta către electrodul negativ, în timp ce particulele disperse libere, încărcate negativ se vor deplasa către electrodul pozitiv. Astfel, în timpul acțiunii curentului, particulele *a* se apropie treptat de polul de sens contrar; stratul mobil de lichid cu ionii încărcăți cu electricitate de semn contrar se îndepărtează de ei în direcția celuilalt pol (fig. 98 B), suma sarcinilor particulelor lichidului, cuprins între electrozi fiind întotdeauna egală cu suma sarcinilor stratului lichid.

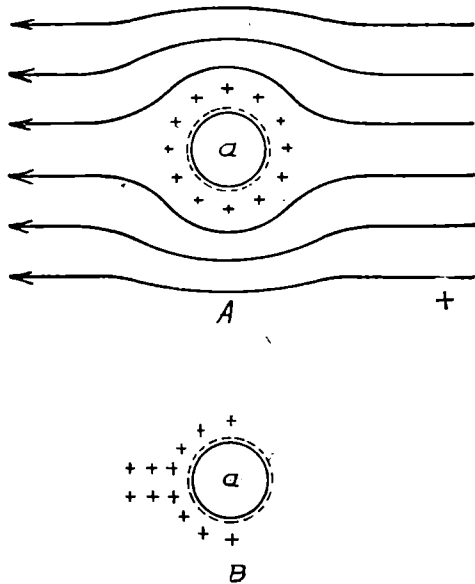


Fig. 98. — Mișcarea particulei *a* în lichid la electroforeză.

Dacă solurile se compun, nu din particule sferice, ci din particule în formă de bastonașe, atunci la electroforeză se produce nu numai deplasarea particulelor, ci și orientarea lor¹⁾ între electrozi (fig. 99).

1) A. Zsegyvari u. G. Wigner, K. Z. 33, 218 (1923).

Figura I arată particula cu stratul ei dublu înaintea trecerii curentului; figura II arată deplasarea stratului ionic de pe particulă, din care cauză aceasta devine dipol, cât și orientarea ei în câmpul de forțe; figura III arată mișcarea particulei negative, orientate.

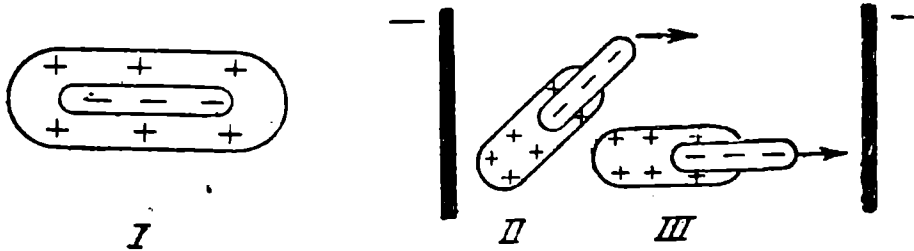


Fig. 99. — Mișcarea particulei nesferice la electroforeză.

Mișcarea particulelor se observă foarte ușor, dacă se toarnă o suspensie sau un sol colorat de ex. solul de hidroxid de fier, As_2S_3 sau o suspensie de argilă într'un tub în formă de U (fig. 100) până la nivelul AB, iar deasupra se adaugă un strat de mediu de dispersiune, până la nivelul CD. La cufundarea electrozilor se poate observa mișcarea stratului de suspensie sau de sol spre unul sau celălalt dintre electrozi, în funcție de încărcarea particulelor. Fig. 100 arată deplasarea în direcția electrodului negativ, până la nivelul A_1B_1 , ceea ce denotă că micelii sunt încărcăți pozitiv. Măsurând deplasarea h și timpul τ în care s'a produs deplasarea, se poate determina ușor viteza:

$$u = \frac{h}{\tau}$$

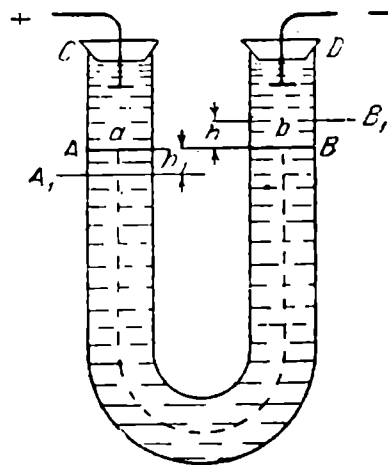


Fig. 100. — Aparat pentru studiul electroforezei.

Dacă diferența de potențial între electrozi este egală cu E iar distanța între ei cu l atunci viteza va fi direct proporțională cu mărimea H — căderea de potențial la distanța de 1 cm între electrozi:

$$H = \frac{E}{l}$$

Datorită prezenței dublului strat din jurul particulelor se poate scrie următoarea ecuație pentru viteza de deplasare a particulelor:

$$u = \frac{\zeta ED}{4\pi\eta l} = \frac{\zeta HD}{4\pi\eta},$$

unde u este viteza în cm/sec.

Exprimând valoarea potențialului ζ în volți, vom avea:

$$u = \frac{\zeta HD}{4\pi\eta} \cdot \frac{1}{300^2} \quad (112)$$

Determinând viteza și cunoscând toate celelalte valori se poate calcula potențialul ζ . Particularitatea ecuației vitezei electroforezei, îl constituie faptul că ecuația (112) nu cuprinde valoarea dimensiunii particulei, adică viteza particulelor la electrod nu depinde de mărimea lor (tab. 36).

Tabela 36

Relația între u , ζ și mărimea particulelor

S u b s t a n Ț a	Dimensiunea particulei	$u \cdot 10^5$	ζ în mili- volți	Cercetătorul	
licopodiu	35 μ	25	-37	Quincke	
emulsie de ulei . . .	2 μ	32	-46	Powis	
emulsie de parafină .	724 m μ	2,4	-57,4	Tuorila	
cuarț (suspensie) . .	1 μ	30	-44	Whitney a. Blake	
argilă (suspensie) . .	< 1 μ	19,9	-48,8	Tuorila	
Au sol	} mai mic de 100 m μ	4	-58	} Whitney a. Blake	
Pt sol		30	-44		
Fe(OH) ₃ sol		3	+44		
Au sol		32	-32	} Burton	
Pt sol		20	-30		
Pb sol		12	+18		
FeO.OH sol			37,4	+52	} Freundlich u. Zeh
As ₂ S ₃ sol			42,3	-89,5	

Dacă vom compara vitezele electroforezei suspensiilor și particulelor coloidale cu viteza deplasării ionilor, vom observa că aceste valori sunt de aceeași ordine de mărime. Prezintă excepții numai ionii de hidrogen și de hidroxil.

$$u_K = 66,9 \cdot 10^{-5}; \quad u_{Ag} = 55,9 \cdot 10^{-5}$$

$$u_{Cl} = 67,7 \cdot 10^{-5}; \quad u_H = 329,4 \cdot 10^{-5}; \quad u_{OH} = 180,2 \cdot 10^{-5}.$$

După părerea lui Helmholtz, forma particulelor nu influențează asupra vitezei de electroforeză. Totuși, Debye și Hückel au arătat că în ecuația (112) coeficientul numeric se schimbă în funcție de forma particulelor. Ecuația (112) se referă la particule cilindrice. Pentru cazul particulelor sferice, formula capătă forma:

$$u = \frac{\zeta HD}{6 \pi \eta} \cdot \frac{1}{300^2}$$

Un aparat pentru electroforeză a fost propus încă în anul 1906. Astăzi există o serie de aparate, care permit măsurarea vitezei de electroforeză la microscop (Cohen¹), Michaelis²), Svedberg³) sau la ultramicroscop (Kruyt⁴).

Tiselius, construind un aparat special, a avut posibilitatea de a separa prin electroforeză amestecurile naturale de albume în fracțiuni și de a efectua astfel analiza acestor amestecuri, lucru care are o mare importanță la studiul preparatelor biologice⁵). Analiza se efectuează pe baza sarcinilor diferite ale particulelor.

Putem să ne facem o imagine despre valoarea sarcinii particulelor, considerând particula ca fiind un condensator sferic, atunci

$$\zeta = \frac{e(r-r_1)}{Drr_1}, \quad (113)$$

unde r este raza particulei, împreună cu suprafața exterioară a dublului strat electric și r_1 — raza particulei.

1) A. Cohen, Z. electrochem. 15, 653 (1909).

2) Michaelis, Bïoch. Z. 16, 81 (1908).

3) Th. Svedberg u. H. Anderson, K. Z. 24, 156 (1919).

4) H. Kruyt u. A. E. van Arkel, K. Z. 32, 91 (1923).

5) A. Tiselius, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsalensis (4), 7 Nr. 4 (1930); A. Tiselius, Trans. Farad. Soc. 33, 524 (1937); K. Z. 85, 129 (1938).

De electroforeză ține și **devierea perilor suspendați** între electrozi. Cohen ¹⁾ a observat acest fenomen la sârme metalice subțiri, suspendate pe un firicel de mătase într'o cuvetă cu apă sau cu soluție (fig. 101).

La trecerea curentului electric prin electrozii 1 și 2 se produce o deviere a firicelului metalic spre dreapta sau spre stânga, în funcție de încărcarea lui. A. și O. Dumanschi ²⁾ au aplicat, independent de Cohen, o metodă analogă pentru determinarea semnului potențialului ζ al firelor și a punctului isoelectric al perilor din gelatină, mătase ș. a. și le-au folosit ca indicatori la titrare (Linnic).

Fenomenul prin care potențialul ζ influențează viteza de deplasare a particulelor a fost cercetat de Dorn ³⁾ și de aceea se numește efectul Dorn. Totuși, folosirea acestei metode pentru determinarea valorii potențialului este mult mai complicată ⁴⁾.

Analog faptului prin care potențialul ζ de pe pereții capilarului micșorează viteza lichidului care curge, tot așa și pe suprafața particulelor în sedimentare, potențialul ζ micșorează viteza de sedimentare. Particulele încărcate sedimentează mai încet decât ar trebui să sedimenteze după mărimea și gradul lor de dispersiune).

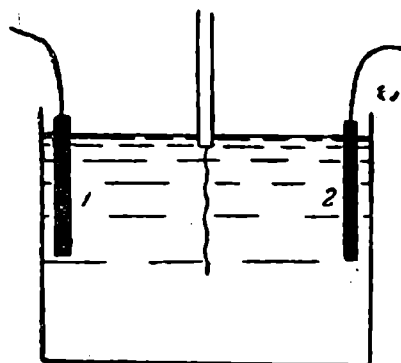


Fig. 101. — Schema aparatului pentru studiul potențialului unei fibre.
1—2 electrozi.

8. SARCINA ELECTRICA A SOLURILOR

Sarcina electrică a particulelor coloidale are o foarte mare importanță; de aceea se dă întotdeauna atenție semnului lor. Solurile pot fi împărțite în soluri încărcate pozitiv și negativ. Par-

1) A. Cohen u. P. Schofmeister, Z. phys. Ch. 125, 401 (1927).

2) A. V. Dumanschi și O. A. Dumanschi, J. F. H. 5, 673 (1934); Iu. A. Linnic, Koll. J. 4, 689 (1938).

3) Dorn, Wied Ann. 10, 70, 188.

4) J. Stock, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau (A) 131 (1913); 95 (1914); E. F. Burton u. J. C. Curie, Phil. Mag. (6), 9, 194 (1925); J. D. Quist u. E. R. Washburn, J. Am. Chem. Soc. 62, 3169 (1940).

5) A. Tiselius, K. Z. 59, 306 (1932).

ticulele primelor se deplasează în câmpul electric către catod, iar particulele celorlalte — către anod (tab. 37).

Tabela 37

Hidrosoluri încărcate pozitiv și negativ

Soluri încărcate pozitiv (mișcarea particulei spre catod).	Soluri încărcate negativ (mișcarea particulei spre anod)
Hidroxizii de: fier, cadmiu, aluminiu, crom, toriu, zircon, ceriu Acidul titanic Coloranți bazici, de ex: bleunuit, albastru de metilen	Aur, argint, platină Sulfuri de: arsen, stibiu, cupru, plumb, cadmiu. Sulf Acizi: silicic, stanic Albastru de moliбden și de wolfram Pentaoxid de vanadiu Mastic, cauciucul, emulsiile de cauciuc Gumă arabică, amidonul, pectina Coloranți acizi, de ex. roșu de Congo, benzopurpurina

La folosirea tab. 37 trebuie să se aibă în vedere, că solurile uneia și aceleași substanțe pot avea atât sarcini pozitive, cât și sarcini negative. De ex. hidroxizii metalelor grele, obținuți în prezența zaharurilor au sarcină negativă.

După semnul sarcinii, solurile pot fi împărțite în două grupe:

- 1) Soluri cu particule încărcate pozitiv — **soluri pozitive.**
- 2) Soluri cu particule încărcate negativ — **soluri negative.**

La trecerea curentului, primele soluri se deplasează către catod, iar celelalte către anod. Este foarte important de a cunoaște starea isoelectrică a particulei ($\zeta = 0$).

Fenomenul de electroforeză se observă nu numai la particulele solide, dispersate în lichid, ci și la particulele lichide (emulsii) sau la bulele de gaz, căci în toate aceste cazuri există un salt de potențial la limita de separație între faze.

9. INSUȘIRILE POTENȚIALULUI ζ

La toate cele trei fenomene — electroosmoza, curgerea lichidului și electroforeza — „potențialul ζ este analog. Valoarea potențialului ζ variază mult la adăugarea chiar a unor mici cantități de electrolit (tab. 38).

Tabela 38

Electroforeza suspensiei de parafină
(la $t = 14,5'$ după Tuorila¹⁾)

Concentrația electrolitului in milimoli la litru	Potențialul ζ la suprafața particulei în milivolți	
	soluție de NaCl	soluție de HCl
0	$- 54,4 \pm 4,7$	$- 54,4 \pm 4,2$
0,25	—	$- 7,1 \pm 0,2$
2,5	—	$+ 1,7 \pm 0,2$
5,0	$- 38,3 \pm 2,0$	$+ 1,6 \pm 0,2$
5,0	$- 30,7 \pm 1,5$	$+ 2,0 \pm 0,2$
20,0	$- 22,3 \pm 0,7$	$+ 1,3 \pm 0,2$
40,0	—	0,0
67,3	$- 9,6 \pm 0,8$	—

Comparând acțiunea sării unui metal (ionii monovalenți) și a unui acid, observăm că variația concentrației ionilor de H^+ influențează mult mai puternic asupra variației sarcinii particulei încărcate electronegativ, decât variația concentrației altor cationi. La rândul său, asupra sarcinii particulelor electropozitive are o influență mai mare variația concentrației ionilor OH^- , a căror acțiune amintește acțiunea ionilor bivalenți. Trebuie menționat că ionii bivalenți acționează mult mai puternic decât ionii mo-

Tabela 39

**Influența cationilor mono- și bivalenți asupra variației
valorii potențialului ζ .**

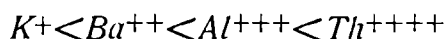
Potențialul ζ s'a determinat după viteza u (după Tuorila)

Concentrația in miliechivalenți	Potențialul ζ în milivolți	
	soluție NaCl	soluție $BaCl_2$
0	$- 48,8$	$- 48,8$
0,0005	—	$- 45,2$
0,007	—	$- 17,2$
2,0	$- 48,4$	—
4	$- 47,0$	—
8	$- 45,3$	—
20	$- 37,4$	—

1) P. Tuorila, K. Beih. 27. 44 (1928).

novalenți. În tabela 39 se compară influența cationilor mono și bivalenți asupra variației valorii potențialului ζ al particulelor unei suspensii de argilă, încărcate negativ.

Acțiunea principală o are ionul de semn contrar. De exemplu, particulele de argilă, încărcate negativ se descarcă prin cationi încărcăți cu electricitate de semn contrar, valența cationilor având o mare importanță¹⁾. Cu cât este mai mare valența cationului, cu atât e necesară o concentrație mai mică de electrolit pentru micșorarea valorii potențialului ζ (Freundlich²⁾. După acțiunea lor crescândă cationii se pot aranja în modul următor:



În tabela 40 sunt date ca exemple valorile concentrației cationilor, la care se produce o schimbare egală a potențialului la limita sticlă-apă.

Tabela 40

Concentrațiile cationilor, la care se produc variații identice ale potențialului la limita sticlă-apă

(după datele lui Powis³⁾)

Electrolitul	Concentrația electrolitului în milimoli
KCl	25
BaCl ₂	0,87
AlCl ₃	0,02
ThCl ₄	0,015

Acțiunea crescândă a cationilor nu variază proporțional cu valența lor, ci mult mai puternic — regula lui Schulze-Hardy. Pe baza datelor tab. 40, raportul concentrațiilor cu acțiune identică, va fi:

$$K^+ : Ba^{++} : Al^{+++} : Th^{++++} = 1670 : 58 : 1,3 : 1.$$

1) Vezi: lucrarea lui I. I. Jucova și M. Socolova, J.R.F.H., O. 51, 1081 (1939).

2) H. Freundlich, Kapillarchemie I, 367, 4 Aufl., 1930.

3) F. Powis, Z. Phys. Ch. 89, 91 (1915).

O influență analoagă a valenței ionului asupra potențialului se poate observa la cercetarea fenomenului de electroforeză. Astfel, aceiași autori au studiat influența anionilor și cationilor complecși asupra particulelor coloidale ale solului electro-negativ de As_2S_3 și asupra solului electropozitiv (FeO.OH). Pri-mului sol i se adaugă electrolitul sub forma sărurilor complexe de cobalt și se determină concentrația, care avea aceeași in-fluență asupra micșorării potențialului. La al doilea sol s'au adăugat săruri complexe cu anioni de diferite valențe (tab. 41). Din datele acestei tabele se vede că asupra particulelor încărcate negativ de As_2S_3 au influență în special cationii polivalenți, iar asupra particulelor încărcate pozitiv de FeO.OH au influență anionii polivalenți și că sarcina fazei solide se descarcă cu aju-torul ionilor de semn contrar.

Tabela 41

Influența sărurilor complexe asupra coagulării solurilor de As_2S_3 și FeO.OH (După Freundlich și Zeh¹⁾)

Denumirea solului	Electrolitul	Concentrația electrolitului în milimoli
As_2S_3	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+ Cl$	56
	$[Co(NH_3)_5 Cl]^{++} Cl_2$	9
	$[Co(NH_3)_6]^{+++} Cl_3$	2,1
	$[(NH_3)_4 Co \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OH \end{matrix} Co(NH_3)_4]^{++++} Cl_4 4H_2O$	1,2
	$[Co[(OH)_2 Co(NH_3)_4]_3] Cl_6^{+++++}$. . .	1,0
FeO.OH.	$K[Au(CN)_2]^-$	320
	$K_2[Pt(CN)_4]^{--}$	17
	$K_3[Cu(CN)_4]^{---}$	9
	$K_4[Fe(CN)_6]^{----}$	3,1

În tab. 40 au fost indicate datele obținute cu soluțiile sărurilor simple. Aceste săruri se descompun ușor prin hidroliză, ceea ce complică fenomenul; de aceea s'au luat săruri complexe,

1) H. Freundlich u. H. Zeh, Z. phys. Ch., 114, 65 (1925):

care nu se supun hidrolizei (tab. 41). În acest fel se excludea posibilitatea apariției ionilor H^+ sau OH^- care stânjeneau determinarea.

O asemenea relație între valența ionului, care-și descarcă suprafața, și între concentrația acestui ion, la care acțiunea de descărcare decurge mult mai repede decât creșterea valenței, se numește **regula valenței**. Această regulă se poate formula în modul următor: capacitatea de descărcare a ionilor, încărcăți cu electricitate de semn contrar cu sarcina suprafeței, este cu atât mai mare, cu cât este mai mare valența lor. Concentrația necesară pentru atingerea unei micșorări egale de potențial nu variază proporțional cu valența, ci mult mai repede.

După Freundlich, variația potențialului în funcție de valența ionului se numește **adsorbția ionilor**. Freundlich explică acest fenomen în modul următor:

Să presupunem că avem o suprafață a unui corp solid, încărcată negativ, care servește drept adsorbant pentru sarea noastră. La adsorbția cationilor de diferite valențe (de ex. K^+ , Ba^{++} , Al^{+++}) se va produce descărcarea suprafeței, cantitatea de cationi adsorbiți pentru atingerea punctului isoelectric, trebuind să fie invers proporțională cu valența lor, adică:

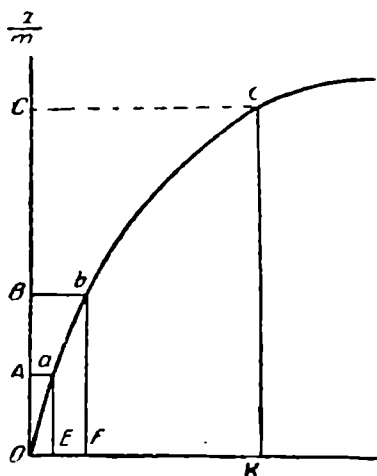


Fig. 102. — Adsorbția și variația potențialului.

în soluție; obținem segmentele OE, OF și OK. Este ușor de observat că raportul $OE:OF:OK$ este mult mai mare decât raportul $1:2:3$, ceea ce coincide cu influența discutată mai sus a valenței ionului de semn contrar.

$$\frac{x}{1} : \frac{x}{2} : \frac{x}{3}$$

Raportându-ne acum la fig. 102 în care este reprezentată isoterma de adsorbție (pe axa ordonatelor s'au luat cantitățile de substanță adsorbită, iar pe axa absciselor — concentrația electrolitului) să luăm aceste cantități pe ordonată

$$OA : OB : OC = \frac{x}{3} : \frac{x}{2} : \frac{x}{1}$$

și să notăm punctele respective cu **a, b, c**, pe curba de adsorbție. Să determinăm acum pe axa absciselor concentrația cationilor

Teoria de adsorbție a lui Freundlich, care a jucat un mare rol în chimia coloidală, nu poate fi considerată complet justă, căci aici a fost admisă fără dovezi situația că adsorbția ionilor de diferite valențe se exprimă printr'una și aceeași curbă. Un șir de autori, iar mai târziu chiar însuși Freundlich¹⁾ au indicat cazuri în care această teorie nu se poate aplica. A. I. Rabinovici²⁾ și colaboratorii lui au cercetat detaliat relația între scăderea potențialului ζ și concentrația electroliților adăugați și au făcut critica teoriei lui Freundlich. Toate acestea nu permit încă să ne decidem de această teorie, ci denotă numai că ea nu prezintă o valabilitate atât de generală cum s'a părut la început.

Fenomenul variației potențialului ζ nu decurge atât de simplu. Adăugarea electrolitului nu trebuie să producă neapărat o micșorare a potențialului; se întâmplă des ca la concentrații mici să se producă o creștere, care atinge un maxim, iar la creșterea ulterioară a concentrației, potențialul începe să scadă, ajun-

gând la zero. La ionii polivalenți, încărcăți cu electricitate de sens contrar, se produce instantaneu o scădere bruscă de potențial până la zero, după care are loc încărcarea suprafeței cu electricitate de sens contrar. O creștere ulterioară a concentrației electrolitului mărește potențialul care și-a schimbat semnul, îl aduce la un maxim, și la concentrații mari îl schimbă din nou. Cele spuse sunt ilustrate prin curbele (fig. 103), obținute de Freundlich și Ettisch³⁾ la cercetarea potențialului de curgere

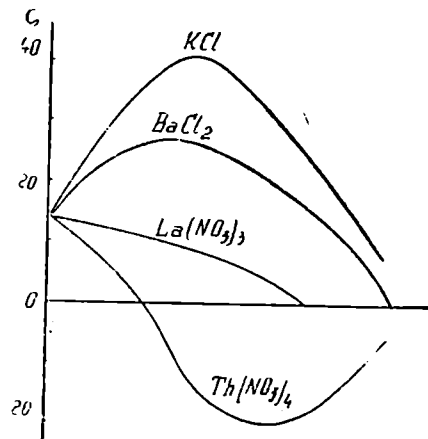


Fig. 103. — Variația potențialului ζ la adăugarea electrolitilor.

într'un capilar de sticlă, folosind formula (111). Pe axa ordonatelor sunt luate valorile ζ , iar pe axa absciselor — valorile logaritmului concentrației în moli ($\lg c$). Pe figură se vede ascensiunea curbelor până la maxim la adăugarea KCl și BaCl₂, coborirea bruscă a curbelor la adăugarea La(NO₃)₃ și Th(NO₃)₄ și schimbarea semnelor potențialului la adăugarea Th(NO₃)₄.

1) H. Freundlich, K. Joachims u. G. Ettisch, Z. phys. Ch. 141, 129 (1929); H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie, 39, 1926.

2) A. I. Rabinovici, J. F. H. 5, 220 (1934).

3) H. Freundlich, u. Ettisch, Z. phys. Ch. 116, 401 (1925).

XVIII. SUSPENSIIILE

Pentru obținerea suspensiilor sunt necesare următoarele condiții:

1) un mare grad de dispersiune, pentru ca particulele să se depună destul de încet;

2) legătura particulelor cu lichidul, pentru ca particulele să fie împiedicate să se contopească în timpul mișcării lor;

3) prezența sarcinii electrice la particule, pentru a se împiedica ciocnirea și coagularea particulelor în mișcare.

Pentru obținerea unei suspensii substanța se fărâmițează mecanic, sistemul cu energie superficială mică și cu un mic grad de dispersiune trecând astfel într-un sistem cu un mare grad de dispersiune și cu energie liberă mai mare.

La sfărâmare prin malaxare, șlefuire, măcinare, trebuie cheltuită energie pentru învingerea durității corpului, care se dispersează.

1. STRATUL DE ADSORBȚIE

În anul 1913, Dumanschi¹⁾ a observat că la suprafața particulelor disperse există întotdeauna învelișuri lichide stabile. Aceste învelișuri îngreunează contopirea particulelor una cu alta. Legile umectării arată diferența între particulele liofile și liofobe. Astfel, sunt hidrofiele prafurile de ZnO, Fe₂O₃, MgCO₃ și altele, iar hidrofobe: cărbunele, din care s'a extras cenușa²⁾, suspensiile de parafină, negrul de fum, cauciucul. Mai târziu, acelaș autor a dezvoltat ipoteza lui și bazându-se pe un șir de lucrări ale altor autori a exprimat părerea despre „lichidul legat“, la suprafața particulelor liofile.

Dereaghin³⁾, studiind umectarea, a indicat existența unui

1) A. Dumanschi, Despre soluțiile coloidale, Chișinău 1913.

2) A. Dumanschi, K. Z. 65, 178 (1933). Liofilia sistemelor disperse, editia V. G. U. 1940.

3) B. Dereaghin. Izv. AN. U.R.S.S. OMEN 1936, 741; 1937, 1119. KcA. J. 5, 257, 605 (1939).

strat rezistent și variabil de lichid pe suprafața solidului, a emis teoria acestui fenomen și a determinat grosimea acestui strat care atinge valori foarte mari — până la 0,075 μ .

Astfel, particulele suspensiei, liofile față de mediul de dispersiune, sunt solid legate de lichid și fiind imbibate, nu se pot lipi ușor una de alta — **nu se pot coagula** — ci formează o turbureală destul de stabilă la un grad destul de mare de dispersiune. Invelișul lichid joacă rolul de **stabilizator**.

Particulele liofobe nu posedă un astfel develiș; ele se împreunează ușor, se **autocoagulează**. De ex., prafurile de ZnO, MgO, Fe₂O₃ ș. a. nu pot da suspensii câtuși de puțin stabile în hidrocarburi. Cercetând problema stabilității emulsiilor, am menționat rolul emulgatorilor, care schimbă suprafața particulelor liofobe ale emulsiei în particule liofile. Procedând în mod analog, se pot stabiliza și particulele suspensiilor. Pentru aceasta se introduce un stabilizator tensioactiv, care se adsoarbe cu grupa lui polară pe ZnO, MgO ș. a. „disolvându-se“, prin radicalul lui hidrocarbonat, în mediul de hidrocarbură. Astfel de stabilizatori pot fi, în exemplul nostru, acizii oleic, stearic și alcoolii cu catenă hidrocarbonată lungă (octilic, propilic). Stabilizatori deosebit de buni sunt substanțele ale căror grupe polare se fixează chimic pe suprafață, de ex. COOH pe ZnO sau MgCO₃.

Deoarece fenomenele de adsorbție sunt deosebit de clare la concentrații mici, iar după atingerea stratului superficial saturat o mărire ulterioară a concentrației nu mai are importanță, stabilizarea suspensiei atinge și ea limita ei la concentrațiile mici de substanță tensioactivă și deaceia un mare exces al acesteia este inutil.

În afară de aceasta, la adsorbția substanțelor tensioactive din soluții, la limita solid-lichid (cap. XV) regula lui Traube-Duclaux e valabilă și în acel caz, când polaritatea fazelor este diferită: un dipol și o fază nepolară.

Regula nu se evidențiază clar, când nu există o asemenea diferență între însușirile de polaritate ale fazei disperse și ale mediului de dispersiune¹⁾.

Această regulă se aplică la explicarea fenomenului de stabilizare.

P. A. Rebinder²⁾ și școala lui au efectuat multe lucrări referitoare la problema suspensiilor, la stabilitatea lor și la importanța lor în industrie.

1) P. A. Rebinder, Cercetări asupra fizico-chimiei suspensiilor tehnice. M. 1933; L. P. Solov'eva, Kol. J. 5, 886 (1939).

2) P. A. Rebinder, Izv. AN. U.R.S.S. OMEN, 1936, 639, 707.

Pe baza celor spuse, putem să ne reprezentăm structura particulei în felul următor (fig. 104): Particula solidă A este înconjurată de o peliculă moleculară, rezistentă, de adsorbție B,

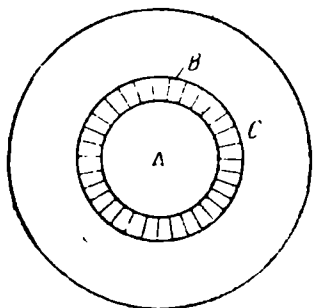


Fig. 104. — Structura învelișului unei particule de suspensie.

din molecule orientate, în jurul căreia se dispune sfera moleculelor mediului C formată din straturi de molecule, parțial orientate. Această orientare dispăre treptat la îndepărtarea de suprafața particulei și se contopește treptat cu mediul de dispersiune în care se găsesc particulele. Prezența unei astfel de sfere nu numai că întârzie sedimentarea, dar împiedică particulele să se apropie una de alta la o astfel de distanță, care ar permite atracția lor reciprocă și coagularea.

2. SARCINA ELECTRICĂ ȘI STABILITATEA

O altă cauză care contribuie la stabilitatea suspensiilor este sarcina electrică a particulelor, care se poate forma grație adsorbției dipolilor, a adsorbției ionice și a altor fenomene electrice la suprafața particulei (a potențialului).

Sarcina se arată a fi un factor stabilizator, din cauza că particulele încărcate electric nu se pot ciocni în mișcarea lor, din cauza respingerii electrostatice. Starea electrică a particulei coloidale se compune din sarcina electrică pozitivă sau negativă, legată solid de particulă și care determină încărcarea particulei însăși și dintr'o sferă ionică difuză, care se compune lângă suprafață numai în ioni de semn contrar semnelui particulei, căreia, pe măsura îndepărtării de suprafața particulei, încep să se adauge ioni de alt semn, trecându-se treptat la starea normală a ionilor de electrolit în soluție.

Asfel, întreaga particulă dispersă este un sistem destul de complicat, compus: 1) dintr'un nucleu cristalin sau lichid (emulsie), 2) un strat de adsorbție monomolecular, 3) un inveliș lichid, mai dens la suprafața particulei, care trece treptat în mediul de dispersiune, 4) un strat ionic, legat solidar și 5) un strat ionic difuz, cu sarcină electrică contrară încărcării particulei, care se deplasează liber în timpul fenomenelor de electroforeză și electroosmoză.

Întreg acest sistem se numește **micel**, sarcina micelului poate fi variată, introducându-se electroliți ai căror ioni, adsorbându-se, pot, fie să mărească sarcina și potențialul ζ , **stabilizând** astfel sistemul, fie să micșoreze potențialul ζ , micșorând totodată stabilitatea sistemului sau, cu alte cuvinte — sensibilizându-l.

Regula valenței, găsită pentru variația potențialului este pe deplin aplicabilă variațiilor stabilității sistemului. Astfel, ionii cu sarcina opusă sarcinii particulei, micșorează sarcina și stratul difuz, din care motiv dispare unul din factorii stabilizării și sistemul devine mai puțin stabil. În fig. 105 este dată schema lui Kruyt¹⁾ care arată aspectul pe care-l au micelii la pierderea sau dobândirea factorilor de stabilizare.

Figura I reprezintă un micel apărut de sarcina electrică și de sfera lichidă în stare de stabilitate maximă — o particulă **liofilă** încărcată electric. Figura III reprezintă un micel, lipsit de sarcină electrică, dar având o sferă lichidă, o particulă **liofilă** în stare **isoelectrică**. Figura II reprezintă un micel, lipsit de sfera lichidă și având sarcină electrică — o particulă **liofobă**, încărcată electric. Figura IV reprezintă un micel lipsit și de sarcină și de sfera lichidă, care este sistemul cel mai puțin stabil. Fig. V și VI reprezintă miceli care au schimbat semnul sarcinii electrice.

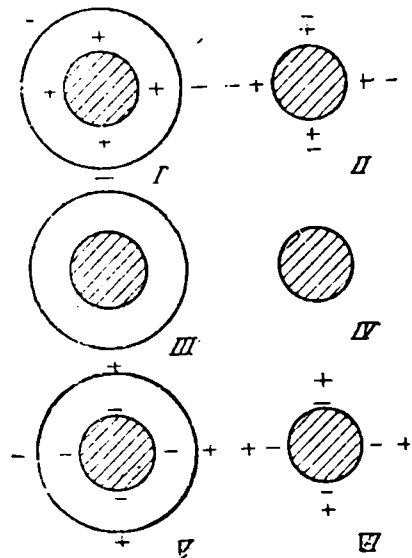


Fig. 105. — Schema lui Kruyt.

Având un astfel de sistem și știind cum se schimbă sarcina pe suprafață și cum se poate varia liofobia particulei, suprapunându-i un strat de adsorbție de substanță tensioactivă, se poate, după dorință, regla stabilitatea suspensiilor. După cum vom vedea mai târziu, o particulă se poate face hidrofیلă, prin adsorbția substanțelor capilar-active coloidale, așa cum s'a vorbit mai sus, în capitolul despre emulsii. Astfel, stabilizatori buni pentru suspensiile de argilă sunt gelatina, huma ș. a. Adăugând suspensiilor soluții de electrolit se poate mări potențialul, contribuind astfel la stabilitatea suspensiei, sau se poate

1) H. R. Kruyt, K. Z. 31, 338 (1922); Z. phys. ch. 100, 250 (1922).

micșora acest potențial făcând ca sistemul să fie puțin stabil, sau în slârșit, se poate schimba semnul potențialului.

Drept exemplu reprezentativ de sistem hidrofili poate servi suspensia de caolină ¹⁾. În apă, sarcina particulelor este negativă, la adăugarea soluțiilor diluate de FeCl_3 stabilitatea scade. Stabilitatea minimă coincide cu punctul isoelectric. Mai departe, odată cu mărirea concentrației de FeCl_3 particulele de caolină își schimbă semnul, devin încărcate pozitiv și stabilitatea crește.

Trebuie menționat, că sarcina suprafeței și hidrofilia ei, adică posibilitatea de a forma o sferă lichidă se influențează reciproc (Dumanschi 1913).

Drept exemplu pentru relația între capacitatea de a lega apa prin adsorbție și variația potențialului ζ , obținută prin a-

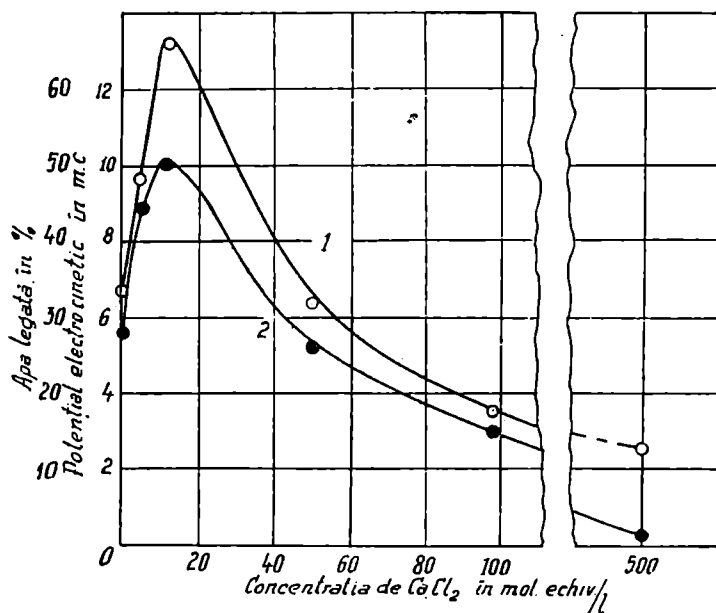


Fig. 106. — Hidrofilia și potențialul: 1. Cantitatea de apă legată; 2. Valoarea potențialului electrocinetic.

dăugare de electrolit, poate servi o masă fărâmițată de turbă. ²⁾ În fig. 106 s'a luat pe axa absciselor concentrația CaCl_2 , iar pe ordonată — cantitatea de apă legată prin adsorbție și poten-

1) I. I. Jucov și M. I. Secolova, J. R. F. H. O. 61, 1081 (1929).

2) A. Dumanschi, M. Ciapac, T. Buraveev și E. Surâghina., Koll. J. 3, 99 (1930).

țialul respectiv. Curba 1 dă cantitatea de apă legată, curba 2 — valoarea potențialului electrocinetic. Amândouă aceste curbe variază.

3. DISPERSIUNEA

Dispersiunea unei suspensii, în cazul unui grad mic de dispersiune, se determină cel mai comod prin metoda sedimentării (Cap. II), ceea ce se vede clar din formula (3) și tabelele 2 și 3. La un grad mare de dispersiune (coloidal) trebuie să se recurgă la centrifugă și ultracentrifugă (formula 9) sau la ultramicroscop [formula (38)].

În afară de aceasta, formula lui Rayleigh (34) permite de asemenea determinarea dispersiunii particulelor coloidale. Această metodă a fost folosită de Mie ¹⁾ (1908) care a rezolvat problema formei particulelor coloidale ale metalelor. Experimentele lui au arătat că aceste particule aveau forma unei sfere, sau una apropiată de aceasta.

La un mare grad de dispersiune, frecarea internă a soluțiilor particulelor hidrofobe, încărcate electric, nu se supune legii lui Einstein (49), fiindcă particulele încărcate se influențează reciproc la o distanță mai mare decât cele neîncărcate. Această influență mărește viscozitatea solului, ceea ce a fost indicat de Smoluchovschi ²⁾; el a dat o formulă care leagă valoarea frecării interne de potențialul ζ al particulei:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \varphi \left[1 + \frac{1}{\chi \eta_0 r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (114)$$

unde χ este conductibilitatea electrică. Semnificația celorlalte valori este cunoscută.

Cercetând structura micelului, am presupus că suprafața lui este peste tot identică. În realitate, nu este așa. Suprafața particulei poate fi foarte neomogenă. De ex. pe una și aceeași particulă pot exista atât sectoare hidrofobe, cât și hidrofobe; de aceea stabilizatorul și învelișul apos se pot dispune foarte neomogen pe suprafața ei. Folosind fenomenele de adsorbție se poate determina suprafața specifică a suspensiei — o valoare foarte importantă pentru caracteristica acestor sisteme. Considerând că stratul de adsorbție are o structură monomoleculară,

1) G. Mie, Ann. phys. 25, 377 (1908).

2) M. Smoluchovschi, K. Z. 18, 190 (1916).

Panet ¹⁾ a propus, iar Kolthoff ²⁾ a elaborat o metodă pentru determinarea suprafeței particulelor unei suspensii după cantitatea coloranților adsorbiți (albastrul de metilen, cristalviolet ș. a.). Metode mai perfecționate sunt metodele adsorbției substanțelor radioactive, propuse de acelaș autor ³⁾. Aceste metode dau posibilitatea de a se determina suprafața absolută a particulelor cu o mare precizie.

Pentru lămurirea însușirilor sistemelor coloidale s'a acordat o mare atenție fenomenelor superficiale, care au loc pe suprafețele microscopice de separație. Regulile găsite au fost trecute direct asupra sistemului de tipul emulsiilor, suspensiilor, iar mai departe — asupra solurilor foarte disperse. Aici nu trebuie uitat, că o asemenea trecere pur mecanică a însușirilor macrosuprafețelor asupra ultrasuprafețelor particulelor coloidale, nu este întotdeauna posibilă. Despre aceasta s'a vorbit la începutul cărții, când s'a tratat problema atât de importantă a energiei superficiale a sistemelor coloidale, care nu creștea monoton odată cu creșterea valorii suprafeței particulelor, ci trecea printr'un maxim. La acelaș lucru ne putem aștepta și la fenomenele de adsorbție la formarea liosferelor în jurul particulelor coloidale. Vorbind despre potențialul ζ și despre straturile ionice difuze, de obicei se aplică în mod tacit regulile suprafețelor mari asupra particulelor coloidale. Kruyt ⁴⁾ arată foarte just că nu se poate considera un fenomen care se produce pe macroelectrozi pe particulele coloidale metalice, care sunt microscopice.

Apoi, trebuie avut în vedere că odată cu variația gradului de dispersiune, diferitele însușiri ale particulelor coloidale și de aici și ale sistemului, variază diferit ⁵⁾. Deaceea însușirile sistemelor disperse pot diferi calitativ foarte mult unele de altele, pe măsura variației gradului de dispersiune. De ex., dacă particula posedă unele însușiri, exprimate cantitativ prin **a**, **b**, **c** la o rază **r**, atunci la o altă rază **r**₁ valorile **a**, **b**, **c**, nu se vor schimba numai devenind **a**₁**b**₁**c**₁ — ci va varia și raportul între ele și anume **a**₁:**b**₁:**c**₁ nu vor fi egale cu **a**:**b**:**c**, adică sistemul capătă alte însușiri. Una din problemele chimiei coloidale este

1) F. Panet u. Radu, Ber. 57, 1221 (1924).

2) J. M. Kolthoff u. Ch. Rosenblum, J. Am. Ch. Soc. 55, 851, 2655 (1933).

3) F. Panet u. Vorwek, Z. Phys. Ch. 101, 445 (1922); V. T. Hlopîn și M. Mercuțova, J. F. H. 13, 1282 (1939).

4) H. R. Kruyt u. H. L. van Nouhuys, K. Z. 92, 325 (1940).

5) H. C. Hamaker, Trans. Farad. Soc. 36, 186 (1940).

lămurirea dependenței însușirilor sistemelor de gradul lor de dispersiune, considerând această dependență într'un sens nu îngust, ci larg.

4. ADSORBȚIA DE SCHIMB

S'a arătat mai sus, că din cauza disociației electrolitice a moleculelor stratului superficial sau datorită adsorbției selective a ionilor soluției, pe suprafață se formează un dublu strat electric, compus dintr'un strat interior, solid legat, și dintr'un strat exterior de ioni, difuz și mobil. Ionii prezenți în soluție nu influențează aproape deloc asupra ionilor stratului interior, care par a fi o parte componentă a suprafeței particulei coloidului. Stratul exterior de ioni denumit în literatură „strat adsorbit” este mai dinamic și poate fi înlocuit ușor cu ioni de acelaș semn din soluție. Fenomenul de înlocuire a ionilor micelului cu ionii soluției se numește **permutare adsorbțivă**. Această permutare amintește reacțiile chimice obișnuite de schimb; diferența între ele constă în aceea că în primul caz ea are un caracter de suprafață, iar în al doilea caz, permutarea se produce în volum.

O adsorbție pur selectivă a unuia din ionii soluției se numește **adsorbție polară**, spre deosebire de **adsorbția apolară**, când se adsoarbe întreaga moleculă. Adsorbția selectivă este întotdeauna însoțită de deplasarea ionului adsorbit, deaceia ea trebuie considerată ca o adsorbție de schimb.

Suspensiile (solurile) posedă o suprafață specifică mare și deaceia este clar că trebuie dată o mare atenție adsorbției de schimb, care influențează asupra însușirilor electrice ale suprafeței.

Adsorbția de schimb (permutarea) are o mare însemnătate practică, atunci când e vorba de sisteme disperse coloidale (roce, argilă, cărbune, diferitele precipitate disperse, organisme animale și vegetale, etc.). La sistemele disperse solide, adsorbția de schimb a fost constatată pentru prima dată de agrochimisti, ceea ce se explică prin marea ei importanță practică în agricultură.

La soluri, adsorbția de schimb în legătură cu coagularea a fost cercetată de Freundlich¹⁾, Kruyt²⁾, Rabinovici³⁾ ș. a. La roce, adsorbția de schimb a fost constatată pentru prima

1) H. Freundlich, Z. phys. Ch. 141, 249 (1924).

2) H. Kruyt u. Vewey, Z. phys. Ch. 157, 312 (1934).

3) A. Rabinovici și colab. J. F. H. 5, 534, 724, 969 (1934); 6. 1132 (1936) ș. a.

oară de Way în anul 1850; cercetări mai amănunțite, cât și stabilirea echivalenței schimbului aparțin lui van Bemmelen ¹⁾, Kellner ²⁾. Mai târziu, adsorbția de schimb la roce, argile și permutați a fost studiată de Gedroitz ³⁾, Wiegner și colaboratorii lui ⁴⁾.

G. Wiegner distinge următoarele momente ale adsorbției de schimb: intrarea ionului, deplasarea ionului și starea de echilibru a acestor două procese opuse de schimb. După capacitatea lor de a fi adsorbiți, ionii se dispun într-o serie, care coincide aproape complet cu seria lui Hofmeister.

După Wiegner, capacitatea ionilor de a fi adsorbiți, depinde de sarcina electrică, de hidratarea ionilor și de solubilitatea „compusului”, pe care-l formează ionul cu adsorbantul.

Fersman ⁵⁾ consideră adsorbivitatea ionilor în legătură cu raza lor de valență, înțelegând prin aceasta raportul între raza ionului și numărul electronilor lui de valență.

Au fost propuse multe ecuații pentru adsorbția de schimb; dintre acestea, cele mai raționale sunt ecuațiile lui Gans ⁶⁾ și Gapon ⁷⁾, care iau în considerație valența ionilor care se permută. Ecuația adsorbției de schimb după E. Gapon, poate fi reprezentată în forma ei generală în modul următor:

$$x [M_1] \frac{1}{m} + \frac{1}{n} [M_2] \rightleftharpoons x [M_2] \frac{1}{n} + \frac{1}{m} [M_1],$$

unde x este suprafața adsorbantului, M_1 — ionul adsorbit; m , n — valențele acestor ioni; M_2 — ionul soluției, care deplasează ionul M_1 .

Aplicând legea acțiunii maselor, se poate obține pentru cazul cel mai simplu, când $m=n=1$, următoarea ecuație:

$$(Q \sim - Q_{M_1}) C_{M_2} = K Q_{M_2} C_{M_1}, \quad (115)$$

-
- 1) Van Bemmelen, Landw. Versuchst., 35 (1888)
 - 2) O. Kellner, Landw. Versuchst 33 (1887).
 - 3) K. Gedroitz, Studiul despre capacitatea de adsorbție a rocilor, 1935.
 - 4) G. Wiegner și colab., K. Z. 36, 341 (1925); 42, 268 (1927). Z. Phil. Bcd. 11, 185 (1928), 14, 321 (1929); K. Beih. 38, 99 (1933); G. Wiegner. Lucrări alese 1941.
 - 5) E. Fersman, J. soł. zemł. 9, 10 (1938).
 - 6) R. Gans, Centr. Mineral. Geolog. Paleont. 2023 (1913).
 - 7) E. N. Gapon, J. O. H. 3, 144, 153, 159 (1933).

unde Q_{∞} este adsorbția maximă, Q_{M_2} — cantitatea cationilor adsorbiți, Q_{M_2} — concentrația de echilibru a ionului M_2 , C_{M_1} — concentrația de echilibru a ionului M_1 .

Ecuția (115) se poate reprezenta sub forma următoare:

$$\frac{Q_{M_2}}{Q_{\infty}} = \frac{K\gamma}{1 + K\gamma} \quad (116)$$

unde γ este raportul între concentrațiile ionilor din soluție care se permută.

O ecuație analogă (116), în care însă nu s'a luat în considerație valența, a fost obținută de Nicolschi ¹⁾.

Ecuția (115) poate fi reprezentată și sub forma ecuației unei drepte, comodă pentru rezolvarea grafică:

$$\frac{1}{Q_{M_1}} = \frac{KC_{M_1}}{Q_{\infty} C_{M_2}} + \frac{1}{Q_{\infty}}$$

Pe suprafețele homeopolare, ca de exemplu, la cărbune, capacitatea de adsorbție de schimb poate fi conferită prin prelucrarea lui (călirea în atingere cu apa într'o atmosferă de gaz). În funcție de prelucrarea lui, cărbunele poate avea o sarcină diferită, iar pe suprafața lui poate avea un strat electric diferit, ai cărui ioni vor fi capabili să se permute echivalent cu ionii monovalenți ai soluției.

1) Nicolschi, J. F. H. 5, 266 (1934).

XIX. FUMURI, PRAFURI ȘI CEȚURI

I. AEROSOLURILE

Am cercetat cazurile a două sisteme disperse în care mediul de dispersiune era lichid — suspensiile și emulsiile. Am făcut cunoștință în aceste exemple cu aplicarea fenomenelor superficiale la studiul sistemelor cu un grad relativ mic de dispersiune. Acum vom trece la studiul sistemelor în care mediul de dispersiune este un gaz. În acest caz substanța dispersată poate fi în stare solidă — asemenea sisteme le vom denumi **prafuri** (prafuri, fumuri); sau în stare lichidă — **cețuri**.

Se cunosc deasemenea și sisteme mixte. De exemplu, în fumuri, faza dispersă poate fi atât solidă (particule de praf, de cărbune nears) cât și lichidă (picături de apă, ceață).

Dispersiunea acestor sisteme este de obicei relativ mică (vezi tab. 42).

Asemenea sisteme disperse gazoase, cu tot gradul lor mic de dispersiune se numesc **aerosoluri**, deși în realitate se pot denumi soluri sistemele al căror grad de dispersiune nu este mai mic de 10^5 . Sistemele cu un grad de dispersiune mai mic ar fi trebuit să fi denumite mai corect **aerosuspensii**, când particulele sunt solide și aeroemulsii (cețuri), când par-

ticulele sunt lichide: numai pentru fumul înalt disperse este pe deplin aplicabilă denumirea de aerosoluri. Pentru a nu introduce termeni noi, vom denumi primele sisteme prafuri și fumuri, iar celelalte, cețuri.

Tabela 42

Dimensiunile particulelor aerosolurilor
(după Gibbs¹⁾)

Aerosolul	Diametrul particulei în cm.	Gradul de dispersiune
prafuri . .	$> 10^{-3}$	$< 10^3$
cețuri . . .	$10^{-3} - 10^{-5}$	$10^3 - 10^6$
fumuri . .	$10^{-5} - 10^{-7}$	$10^5 - 10^7$

1) W. H. Moř, K. Z. 81, 225 (1937); W. Gibbs, Aerosolurile (trad.) L. 1929.

Aerosistemele au o mare asemănare cu suspensiile și emulsiile. Particulele lor se găsesc în mișcare browniană și se supun aceleiași legi despre care s'a discutat în cap. IX. Sub acțiunea forței de gravitație se produce o sedimentare analoagă a prafurilor și cețurilor. Pe suprafața particulelor se produc fenomene de adsorbție și particulele pot avea o sarcină electrică. Analog liosolurilor aerosolii dispersează lumina; dispersiunea luminii depinde de mărimea particulelor și de lungimea undei de lumină¹⁾.

Obținerea și formarea aerosolurilor se produce, fie prin condensare, fie prin dispersiune. Există câteva cazuri de formare a aerosolurilor:

a) **La răcirea vaporilor saturați la o dilatare adiabatică.** Prezența prafurilor pe care se produce condensarea vaporilor influențează asupra dispersiunii ceții obținute. Lipsa prafului dă sisteme mai disperse, căci astfel se formează un număr maxim de centre de condensare. Inafară de aceasta, există o relație între gradul de suprasaturare a vaporilor și tensiunea superficială a lichidului evaporat²⁾.

b) **La reacții fotochimice.** De ex. la iradierea vaporilor pentacarbonilului de Fe³⁾ se obține un sol de Fe₂O₃; la iradierea vaporilor dimetilului de Mg se obține un sol monodispers⁴⁾, la iradierea clorului umed se obține o ceață de acid clorhidric.

c) **Prin răcirea produșilor de evaporare.** Pentru aceasta produșii de evaporare obținuți la încălzire se amestecă cu o mare cantitate de aer și se răcesc într'un volum mare. Astfel se obțin, de ex., cețurile de uleiuri minerale⁵⁾, solul de As₂O₃.

d) **La reacțiile chimice în fază gazoasă,** de ex. la reacția amoniacului cu HCl gazos. La arderea metalelor în aer s'au obținut aerosolii hidroxidului de fier, de cadmiu, de magneziu.

e) **La dispersarea substanțelor solide sau lichide în gaze,** aerosolurile se formează cu ajutorul acțiunii mecanice, de ex. prin prăfuire sau explozie. Când vâna este încărcată până la un potențial electric înalt (de câteva mii de volți) se produce o dispersare puternică a lichidului în gaz⁶⁾.

Diferența între aerosoluri și sistemele lichide este deter-

1) H. P. Walmsley, Proc. Phys. Soc. 40, 54 (1928); N. O. Gurevici și G. P. Lucirnschi, J. F. H. 3, 151 (1932).

2) M. Volmer u. H. Foad, Z. phys. Ch. 170, 273 (1934).

3) G. Jander u. A. Winkler, K. Z. 63, 5 (1933).

4) J. Harms u. G. Jander, K. Z. 77, 267 (1936)

5) N. Fuchs, I. Petranov și B. Rotzeig, Act. 5, 893 (1936).

6) Auerbach, K. Z. 43, 114 (1927).

minată de particularitatea mediului gazos. De ex., gazul nu este un mediu în care să se producă fenomenul de disociație electrolică. Valoarea mică a frecării interioare a gazelor condiționează o mișcare browniană mai energică, ceea ce se observă foarte ușor la ultramicroscop, comparând un hidrosol și un fum cu acelaș grad de dispersiune. Particulele fumului au o mișcare mult mai vie decât particulele hidrosolului. De Broglie ¹⁾ a fost primul care a cercetat posibilitatea de aplicare a formulei lui Smoluchovschi-Einstein (55) la sistemele gazoase.

Sedimentarea particulelor sub influența forței gravitației se produce după formula lui Stockes (4). Deoarece însă, frecarea internă este mult mai mică la gaze decât la lichide, viteza de cădere este mult mai mare, ceea ce face ca sistemele să fie foarte nestabile.

Prin compararea valorilor de sedimentare a particulelor prafului de argint, date în tab. 43, cu valorile din tab. 2, în care este dată viteza de sedimentare a acestor particule în apă, se poate vedea cu cât mai repede se produce sedimentarea particulelor în aer. În tab. 43 sunt date razele echivalente ale firicelelor de praf; trebuie reținut însă că, dacă la sistemele disperse lichide (liosisteme) particulele nu sunt întotdeauna sferice, la suspensiile gazoase forma particulelor este foarte îndepărtată de cea sferică. Structura cristalină a particulelor fumurilor se observă ușor pe fotografiile obținute cu ajutorul supermicroscopului electronic ²⁾.

Tabela 43

Viteza de sedimentare a particulelor prafului de argint

Raza particulelor r	In aer		In apă
	viteza u în cm/sec	$\frac{1}{u} = \tau$	$\frac{1}{u} = \tau$
1 μ	$12 \cdot 10^{-2}$	8,33 sec.	9,2 min.
10 $m\mu$	$12 \cdot 10^{-4}$	1,4 min.	16 ore
10 $m\mu$	$12 \cdot 10^{-6}$	2,3 ore	68 zile
1 $m\mu$	$12 \cdot 10^{-8}$	9,6 zile	19 ani

1) De Broglie, C. 2. 148, 1163, 13515 (1909).

2) H. Mahl, K. Z. 91, 114 (1940).

Pentru aerosoluri formula lui Stokes nu se poate aplica fără o corecție, căci moleculele se găsesc în gaze la o distanță relativ mare una de alta (drumul liber al moleculelor aerului la presiune normală este egal cu aprox. 10^{-5} cm.), întrecând de 300 ori dimensiunea moleculelor; în schimb, în lichid, moleculele sunt foarte apropiate una de alta. În consecință, particulele mici ($<10^{-5}$ cm.) vor sări din timp în timp în spațiile intermoleculare, fără să fie supuse frecării și vor cădea mai repede decât o cere formula lui Stokes.

Acest lucru a fost observat de Cunningham ¹⁾ și Millikan ²⁾, care au propus următoarea formulă, ce leagă viteza u a firicelului de praf în sedimentare de valoarea parcursului liber λ al moleculei mediului gazos și cu raza r a firicelului de praf:

$$u = \frac{2}{9} r^2 g \frac{\delta_1 - \delta}{\eta} \left(1 + \frac{A\lambda}{r} \right)$$

unde δ , este densitatea particulei disperse, care este egală cu densitatea substanței numai în cazul picăturilor lichide (cețurilor) (pentru particulele solide, care sunt de obicei agregate de particule mai mici, densitatea este de vreo 10 ori mai mică decât cea reală ³⁾ δ — densitatea gazului, η — frecarea internă a gazului, $A=1,63$ și g — accelerația gravitației.

În afară de această metodă se mai cunosc multe altele, bazate pe fotometrie, pe numărătoarea directă a particulelor sedimentate, pe cercetarea roentgenogramelor și electronogramelor ⁴⁾.

2. STRUCTURA ȘI INSUȘIRILE SISTEMELOR AERODISPERSE

Pe suprafața particulelor aerodisperse, ca și pe particulele lió-sistemelor (sistemelor lichide) se găsește un strat de molecule adsorbite ale mediului. Un astfel de strat de adsorbție contribuie la stabilitatea sistemului, căci la atingerea particulelor el împiedică atracția și contopirea lor în fulgi.

Conform teoriei lui Langmuir, la presiuni mici de gaz pelicula de adsorbție este monomoleculară. La presiuni mari este, însă, posibilă formarea unei sfere cu mai multe straturi. Atunci,

1) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A), 83, 357 (1910).

2) R. Millikan, Phys. Z. 11, 1097 (1910).

3) G. J. Romășev, Schema teoretică a sedimentării și coagulării prafurilor industriale L. 1935.

4) În articolul lui Ouang-Te-Tchao, C.r. 204, 852 (1937) se dă comparația metodelor de determinare a dimensiunilor particulelor în cețuri.

în jurul particulelor prafurilor, fumurilor și cețurilor există un fel de sferă de adsorbție gazoasă, din gaz comprimat a cărui presiune este mare la suprafața particulelor și, scăzând destul de repede, ajunge la presiunea gazului inconjurător. Prezența sferei gazoase explică de ce prafurile fine nu se contopesc, putând fi foarte des transvazate, la fel cu lichidele. Invelișul de aer apără particulele de udare, de aceea fumul poate să treacă prin apă, fără ca particulele să rămână în ea. Volumul gazului adsorbit întrece adesea volumul particulelor disperse care l-au adsorbit. De exemplu, ¹⁾ la un litru de funingine revin numai 50 cm³ funingine propriu zisă solidă, pe când volumul de aer, adsorbit de ea, raportat la presiunea și temperatura normală ar ocupa 2,5 l. Acest exemplu denotă că lângă particule aerul este comprimat.

Trebuie totuși menționat că există o serie de date experimentale, care neagă prezența pe particule a unei mari cantități de gaz adsorbit ²⁾.

Adesea, particulele solide ale fumului servesc drept centru de condensare a vaporilor de apă, explicându-se astfel formarea cețurilor mari în centrele industriale. O asemenea condensare a apei s'a observat pe particulele de cărbune de fum.

Fumul (funinginea) obținut la arderea incompletă a țiteiului are pe suprafața sa un înveliș de țitei ³⁾. Asupra stabilizării fumurilor are influență adsorbția substanțelor tensioactive, care, formând un strat orientat de molecule, împiedică contopirea particulelor ⁴⁾.

Făcând o analogie între stabilizarea aero- și liosistemelor, trebuie menționată diferența esențială, care există între ele și care constă în aceea că în lichide este mai ușor de a se ajunge la sisteme stabile prin crearea de pelicule rezistente, care să împiedice contopirea particulelor. De aceea, în general, aerosistemele sunt mult mai puțin stabile decât sistemele disperse în lichide.

Particulele de praf și ceață sunt numai la începutul formării lor, neutre din punct de vedere electric; de obicei, însă, ele

1) W. Gibbs, Praful și pericolul pe care-l prezintă în industrie (trad.) 28, L. 1930.

2) O. Brandt, K. Z. 85, 24 (1938).

3) R. Irvine, J. Ch. Soc. 8, 377, 378 (1889); 9, 110 (1890); W. Gibbs, Aerosolurile (trad.) L. 1929.

4) E. Rumeanțeva, J. H. 2, 283 (1931).

au o sarcină electrică, formată fie prin adsorbția directă a ionilor gazului ¹⁾, fie datorită contactului între două faze, fie din cauza acțiunii unui factor ionizant — lumina ultravioletă sau substanțe radioactive. Semnul sarcinii particulelor de praf depinde și de compoziția chimică a prafului; astfel, substanțele puternic bazice (varul) dau prafuli încărcate negativ, iar cele acide — prafuli încărcate pozitiv (tab. 44).

Tabela 44

Sarcina electrică a prafulilor

Substanța	Sarcina electrică	Substanța	Sarcina electrică
cărbune	+	făină	—
nisip	+	oxid de fier	—
clorura de natriu . .	+	oxid de magneziu . .	—
dextrina	—	zinc	—
amidonul	+	oxid de zinc	—

La suspensii și soluri o mărime electrică caracteristică este potențialul ζ , iar la aerosisteme — valoarea sarcinii particulei. Determinarea acestei valori se face după o metodă specială ²⁾.

Sistemele disperse gazoase, în care particulele izolate una de alta și potențialele particulelor pot fi foarte diferite, se deosebesc fundamental de sistemele lichide. Câteodată sistemul se compune din particule, încărcate cu electricitate de sens contrar ³⁾, iar printre ele se găsesc și particule electric neutre. La aceste sisteme nu există o relație între gradul de dispersiune și mărimea sarcinii electrice. Sistemele cele mai stabile sunt sistemele cu particule încărcate cu electricitate de acelaș fel.

În timpul de față se dă o mare importanță cercetării sistemelor aerodisperse în meteorologie ⁴⁾. Într'un număr de cazuri, formarea aerosistemelor este nedorită, întrucât: 1) ele contribuie

1) P. Ahrend u. H. Kallman, Z. phys. Ch. 35, 421 (1926); G. Jander u. A. Winkel, K. Z. 62, 10 (1933).

2) N. Fux și I. Petranov, J. F. H. 4.567 (1933), 7, 372 (1936).

3) De Broglie, Ann. chim. phys. [8] 16, 5 (1909); C. r., 148, 1457, 149, 923, 924, (1909).

4) A. Wiggand, Naturwiss, 18, 31, 265 (1930); Phys. Z. 31, 204 (1930); H. Grimm, K. Z., 54, 1 (1934); E. Kleinschmidt, Handbuch der meteorologischen Instrumentenkunde und ihre Auswertung, 1935.

la antrenarea elementelor prețioase (praful în metalurgie); 2) impurifică produsele; 3) au o acțiune dăunătoare asupra sănătății (fumul); 4) dau cu aerul amestecuri explozive periculoase, (praful de cărbune, de zahăr, de făină); 5) adsorb puternic lumina.

Stabilitatea fumurilor este în funcție de un grad mare de dispersiune, de o energie superficială mică a particulelor, de formarea în jurul particulelor a unei sfere gazoase, și de sarcină. Metodele de luptă cu stabilitatea aerosistemelor trebuie să fie bazate pe înlăturarea acțiunii factorilor care le stabilizează. Aceste metode de luptă sunt următoarele: 1) depunerea prafului cu ajutorul aspiratoarelor de praf, a centrifugelor, etc.; 2) filtrarea¹⁾; 3) îndepărtarea prafului prin udare; și 4) prin electroforeză.

Să ne oprim asupra purificării gazelor de fum și praf cu ajutorul curenților de înaltă tensiune. Particulele fumurilor și prafulor sunt încărcate diferit și la tensiuni mici — viteza lor de deplasare pe electrozi este mică; de aceea se lucrează cu tensiuni foarte mari — nu mai mari de 50.000 volți. Tensiunea se transmite de obicei catodului. Catodul servește drept izvor pentru un puternic flux de electroni, care ionizează gazul, din care cauză se obține o încărcare mai mare (și o schimbare a sarcinii) a particulelor și particulele se transportă mai repede prin electroforeză. Se produce deasemenea și un ciclon electronic, care contribuie la transportul particulelor spre anod, unde praful se depune, pierzând sarcina sa. Ideea precipitării fumului a fost experimentată în anul 1824 de Holfeld, experiența de îndepărtare a fumului pe cale electrică, făcută de Hilard a părut curioasă contemporanilor săi (1886), iar însăși aparatura, magică. În acelaș an (1886) Lodge a făcut o încercare nereușită de a aplica metoda electrică pentru îndepărtarea particulelor disperse din fumul de plumb. Abia în anul 1905, Cottrell, în America a abordat rezolvarea practică a precipitării fumului prin electroforeză.

În timpul din urmă, experiențele au arătat că fumurile pot fi precipitate cu ajutorul sunetului de înaltă frecvență.²⁾ Această metodă de precipitare este bazată pe aceea că particulele fumului vibrează sub acțiunea undelor sonore, devenind astfel

1) H. Witzmann, K. Z. 95, 102 (1941).

2) E. N. la C. Andrade, Trans. Farad. Soc. 32, 1111 (1936); R. C. Parker, Trans. Farad. Soc., 32, 1115 (1936).

mai dese ciocnirile care duc la coagularea particulelor, după care are loc sedimentarea.

Există o valoare optimă a frecvenței. Ultrasunetul de frecvențe foarte înalte, nu produce o acțiune coagulantă atât de puternică, căci undele foarte scurte nu permit formarea agregatelor mari.

La aerosoluri se observă un caz interesant de coagulare sub acțiunea temperaturii. Dacă se introduce un corp fierbinte (200°) în jurul lui, aerosolul se distruge și se obține un spațiu lipsit de fază dispersă ¹⁾.

1) W. Cawood, *Trans. Farad. Soc.* 32, 1059 (1936); H. H. Watson, *Trans. Farad. Soc.* 32, 1073 (1936).

XX. COAGULAREA

I. COAGULAREA ȘI SEDIMENTAREA

Stabilitatea unui sistem dispers în stare de sol este determinată în esență de doi factori: 1) de învelișul lichid și 2) de sarcina electrică a particulei.

Învelișul lichid din jurul particulei și sarcina electrică împiedică particulele să se apropie una de alta în așa măsură, încât, din cauza forțelor de atracție, ele să se contopească în agregate mai mari și să formeze particule secundare.

Să ne oprim mai întâi asupra cazului celui mai simplu al particulelor liofobe, adică atunci când ele nu au un mare înveliș lichid și stabilitatea lor depinde în exclusivitate de sarcina electrică. În acest caz adăugarea electroliților poate descărca particula și particula lipsită de sarcină electrică, poate, în deplasarea ei în lichid sau gaz, să se apropie atât de mult de alte particule, încât să se producă atracția, al cărui rezultat va fi formarea de particule mai complexe.

Procesul contopirii particulelor în agregate se numește coagulare.

Ne este deja cunoscut că în mediile disperse lichide, sub acțiunea forței gravitației, particulele se depun mai repede sau mai încet și se adună la fund. O astfel de depunere, care se produce în sisteme cu orice grad de dispersiune (tab. 2), o vom denumi **sedimentare**.

În cazul coagulării, particulele formează agregate, care sedimentează de obicei mult mai repede decât particulele primare care le-au dat naștere. Astfel, una din consecințele coagulării este o sedimentare mai rapidă¹⁾. În afară de acest fenomen, se observă variația unui șir de însușiri ale sistemului. Se schimbă, de exemplu proprietățile lui optice: sistemul înalt dispers, care era aproape complet transparent, devine turbure (particulele cresc, mărindu-se astfel intensitatea fenomenului Tyndall, se

1) Wo. Ostwald u. F. Hahn, K. Z: 30, 62 (1922).

schimbă colorația¹⁾. Apoi, la o mărire ulterioară a agregatelor, când acestea devin mai mari decât lungimea de undă, efectul Tyndall trece în dispersiunea luminii prin reflecție; gradul de opalescență trece, datorită acestui fapt, adesea, printr'un maxim. Astfel, întâi se produce creșterea particulelor ultramicroscopice, care trec în fulgi macroscopici ce se observă ușor cu ochiul liber.

La studiul coagulării trebuie să știm să determinăm începutul și viteza ei. Teoretic, trebuie considerat ca început al coagulării momentul împreunării a două particule primare cu formarea unei particule secundare, după care are loc o mărire consecutivă a tuturor particulelor existente.

Este destul de greu de a observa direct începutul acestui fenomen; aceasta este posibil numai la ultramicroscop²⁾. Prin toate celelalte metode este foarte greu de determinat momentul real al începerii procesului de coagulare. Deaceia, începutul coagulării se determină începând dela un moment oarecare, când sistemul s'a schimbat într'atât încât devine ușor de observat una din însușirile lui variabile, de ex: colorația, turbureala vizibilă, viscozitatea³⁾, etc.

2. PROCESUL COAGULĂRII. TEORIA LUI SMOLUCHOVSKI

Procesul coagulării nu se produce instantaneu, ci necesită un oarecare interval de timp. De aici derivă noțiunea de **viteză de coagulare**.

Deoarece drept început al coagulării se consideră atingerea a două particule și contopirea lor într'un agregat cu formarea unei particule secundare, procesul ulterior se poate închipui ca o mărire a agregatelor datorită întâlnirii și împreunării particulelor primare rămase cu cele secundare, etc. până la formarea fulgilor mari.

O asemenea interpretare a coagulării a fost expusă în anul

1) Wo. Ostwald K. Beih. 10, 179 (1919); 30, 416 (1930); F. Hahn, K. Z. 27, 172 (1920); J. H. Mukherjee a. B. Papa-Constantionou, J. ch. Soc. L. 117, 1563 (1920).

2) R. Zsigmondy, Z. Elektroch. 23, 148 (1917); Z. phys. Ch. 92, 610 (1918); P. Tuoriia, K. Beih. 22, 191 (1926); H. R. Kruyt u. A. van Arkel, Z. Elektroch. 32, 29 (1923).

3) O. Scarpa, Gaz. chim. ital. 40, 271 (1910); S. S. Jeshia a. K. S. Viswanath, J. Indian ch. Soc. 10, 329 (1933).

1916 de Smoluchovschi¹⁾. Mecanismul coagulării, dat de Smoluchovschi este identic cu mecanismul reacțiilor chimice de ordinul II, căci și la aceste reacții este indispensabilă întâlnirea a două particule (molecule). Diferența constă numai în aceea că moleculele ce au reacționat pot să nu mai participe la reacție, pe când agregatele de particule continuă să participe la procesul de coagulare, formând complexe din ce în ce mai complicate.

Pe baza celor spuse, vom considera viteza de coagulare numărul de particule ce s'au unit într'o unitate de timp. Astfel, dacă într'o unitate de volum se găseau la începutul procesului n particule, atunci viteza de coagulare va fi egală cu:

$$u = - \frac{dn}{d\tau}$$

Cum însă procesul decurge după tipul reacțiilor de ordinul II (probabilitatea ciocnirii a două particule întrece cu mult probabilitatea ciocnirii a trei, patru, etc. particule) atunci:

$$u = - \frac{dn}{d\tau} = kn^2, \quad (116)$$

unde cifra n este suma numărului de particule diferite, de diferite ordine. Notând cu v cu indicii 1, 2, 3, etc. numărul particulelor (în unitatea de volum) de ordinul I, II, etc. putem scrie pentru starea sistemului în fiecare moment de timp expresia:

$$n = \Sigma v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots$$

Înlocuind $n = \Sigma v$ în ecuația (116) vom avea:

$$- \frac{d\Sigma v}{d\tau} = k(\Sigma v)^2$$

După integrare, obținem:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{\Sigma v} - \frac{1}{v_0} \right) \text{ sau } \Sigma v = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau} \quad (117)$$

1) M. Smoluchovschi, Phys. Z. 17. 557, 585 (1916); Z. phys. Ch. 92. 129 (1917) trad. în culegerea Coagularea coloizilor 7, 1936; K. Z. 21, 98 (1917).

unde ν_0 este numărul inițial de particule, care se găseau în unitatea de volum la începutul coagulării, $\Sigma \nu$ — numărul de particule de diverse complexități, obținute după intervalul de timp τ , k — o constantă proporțională cu probabilitatea ciocnirii unei particule cu alta.

Cum pentru un sistem dat, numărul inițial de particule primare este constant, pentru fiecare sistem cercetat procesul $k\nu_0$ este constant. Notând $k\nu_0$ cu β și înlocuind în (117) găsim:

$$\Sigma \nu = \frac{\nu_0}{1 + \beta \tau} = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots \quad (118)$$

Ecuția (118) permite să se determine câte particule de diferite ordine mai există în sistemul nostru după un interval de timp τ dela începutul coagulării.

Evident, că pe măsură ce decurge procesul coagulării, numărul total de particule trebuie să se micșoreze; ecuația (117) nu contrazice acest fapt, căci odată cu mărirea lui τ valoarea fracției se micșorează. Pentru o înțelegere mai bună, să figurăm grafic variația numărului de particule în diferite momente ale coagulării. Pentru aceasta luăm pe axa absciselor (fig. 107) timpul, iar pe axa ordonatelor numărul de particule exprimat prin raportul $\frac{\Sigma \nu}{\nu_0}$. Conform acestei notații, numărul de particule

la începutul experienței $\frac{\Sigma \nu}{\nu_0} = 1$; pe măsură ce decurge exper-

riența, mărimea $\frac{\Sigma \nu}{\nu_0}$ va scădea. Curba 1 arată micșorarea ge-

nerală a particulelor conform ecuației (118). Se poate da o expresie pentru determinarea numărului de particule primare, rămase după timpul τ dela începutul coagulării; această ecuație are următoarea formă:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + \beta \tau)^2} \quad (119)$$

Curba 2, corespunzătoare acestei ecuații, arată dispariția treptată a particulelor primare.

În momentul începerii experienței nu existau particule secundare ($\nu_2 = 0$). Ele s'au format în timpul coagulării, datorită contopirii particulelor primare. Particulele secundare formate au dat la rândul lor prin ciocnire particule de ordine superioare.

La început, când au fost puține particule secundare și multe particule primare, viteza de formare a particulelor secundare a fost mare, iar viteza dispariției lor, datorită trecerii lor în particule de ordine superioare, a fost mică; în consecință, la începutul procesului, în sistemul care se coagula se producea o acumulare de particule secundare. După ce însă s'a acumulat o cantitate considerabilă, viteza dispariției lor, legată de trecerea lor în particule de ordine superioare, va deveni într'un moment dat egală cu viteza de acumulare. În acest moment numărul de particule secundare va fi maxim. Ulterior, odată cu micșorarea numărului particulelor primare va scădea și viteza de formare a particulelor secundare, și odată cu aceasta va scădea și numărul lor în sistemul nostru. În acelaș fel se produce acumulara și dispariția la coagulare a particulelor terțiare și de ordine superioare.

Variația numărului particulelor secundare se figurează grafic prin curba 3 (fig. 107), care are un maxim. Variația numărului particulelor terțiare se reprezintă analog prin curba 4, al cărei maxim va fi mai mic, iar poziția lui va fi deplasată spre intervalele mai mari de timp.

Pentru calcularea numărului de diferite ordine rămase după intervalul de timp τ se poate folosi următoarea formulă:

$$v_p = \frac{(\beta\tau)^{p-1}}{(1+\beta\tau)^{p+1}} v_0 \quad (120)$$

Constanta k din ecuația (116) depinde de viteza de deplasare

a particulelor, adică de constanta de difuziune D și de distanța A , la care trebuie să se apropie particulele cu centrele lor, pentru ca să ajungă în sfera de atracție mutuală, să se unească și să formeze o particulă secundară (fig. 108).

După calculul lui Smoluchovski

$$k = 4\pi DA \quad (121)$$

de unde

$$\beta = kv_0 = 4\pi DA v_0$$

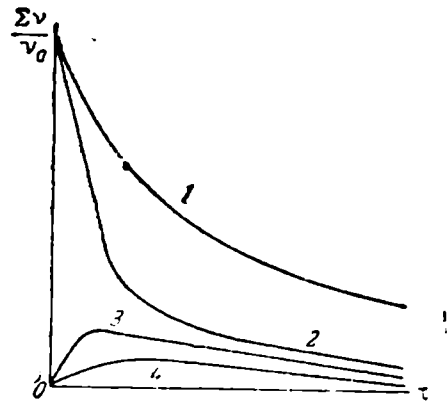


Fig. 107. Reprezentarea grafică a procesului de coagulare.

Apoi, Smoluchovschi mai introduce un termen special — timpul specific de coagulare $\theta = \frac{1}{\beta}$

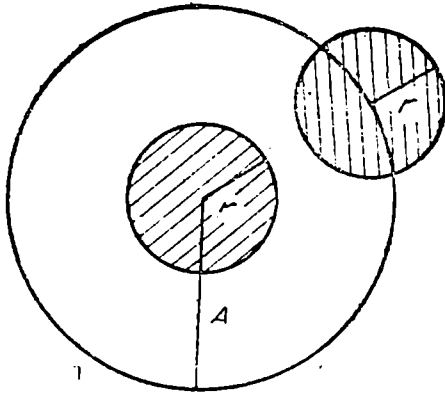


Fig. 108. — Ciocnirea particulelor la coagulare.

Este ușor de arătat că timpul specific de coagulare corespunde unui asemenea moment al coagulării sistemului, când numărul particulelor s'a micșorat la jumătate.

$$\Sigma v = \frac{1}{2} v_0$$

Pentru aceasta să înlocuim în ecuația (117) valoarea timpului specific de coagulare θ egală cu

$$\tau = \theta = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{k v_0}$$

Expresia completă pentru timpul specific de coagulare,

$$\theta = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4 \pi D A v_0} \tag{122}$$

va fi caracteristică pentru sistemul care coagulează. Expresia pentru viteza de coagulare va fi următoarea:

$$u = k (\Sigma v)^2 = 4 \pi D A (\Sigma v)^2 \tag{123}$$

Primul control al teoriei l-a efectuat însuși Smoluchovschi, pe baza datelor experimentale ale lui Zsigmondy.

Mai târziu, Westgren și Reitsstötter ¹⁾ au făcut cercetări ample asupra posibilității de aplicare a teoriei lui Smoluchovschi și au obținut o concordanță bună între teorie și datele experimentale. În tab. 45 sunt indicate datele obținute la coagularea solului de aur, care arată în mod sugestiv coincidența între valorile Σv , obținute experimental și cele calculate după formula (118).

Raportul între raza sferei de acțiune și raza particulei, $\frac{A}{r}$, egal, după unele determinări cu aprox 3—2,6, iar după altele cu

1) A. Westgren u. J. Reitsstötter, Z. phys. Ch. 92, 750 (1918); H. Lachs u. S. Goldberg, K. Z. 31, 116 (1922).

Coagularea solului de aur
(după Smoluchovschi)

τ în sec.	Σv găsit		Σv calculat
0	1,97	—	1,97
2	1,35	—	1,65
5	1,19	—	1,31
10	0,89	0,049	0,93
20	0,52	0,0475	0,54
40	0,29	0,0403	0,25

aprox. 2,3 arată că atracția între particule se manifestă la o distanță foarte mică¹⁾.

Asupra vitezei de coagulare influențează temperatura, ceea ce reiese din formula pentru timpul specific de coagulare (122), în care intră constanta de difuziune D , ce se găsește în următoarea relație cu T și η (formula 54):

$$D = a \frac{T}{\eta}$$

unde a este o constantă, T — temperatura absolută și η — viscozitatea care depinde de temperatură.

Înlocuind valoarea D din ecuația (54) în ecuațiile (122) și (123) obținem următoarea expresie, pentru valoarea timpului specific de coagulare:

$$\theta = \frac{3Nr}{2RAv_0} \cdot \frac{\eta}{T} \quad (124)$$

și pentru viteza de coagulare:

$$u = \frac{2RTA}{3Nr\eta} \cdot (\Sigma v)^2 \quad (125)$$

Dat fiind că la creșterea temperaturii viscozitatea scade, timpul specific de coagulare trebuie să scadă la creșterea tem-

1) R. Zsigmondy, Z. phys. ch. 92, 600 (1918).

peraturii, iar viteza de coagulare trebuie să crească. Dacă însă la creșterea temperaturii solul suferă transformări, ceace se observă, de ex., la solul de As_2S_3 , este posibilă și o variație inversă a vitezei de coagulare ¹⁾.

Ecuațiile (124) și (125) arată influența valorii $A=2r$ asupra vitezei și timpului de coagulare. Experiențele cu coagularea hidrosolurilor de Au au arătat că în realitate solurile puternic disperse coagulează cu o viteză mai mică decât solurile cu un grad mic de dispersiune.

La expunerea teoriei coagulării s'a cercetat un caz ideal: în realitate, procesul poate fi însă mult mai complex.

3. COAGULAREA LENTĂ

Teoria lui Smoluchovski este adevărată pentru cazul când fiecare ciocnire a particulelor duce la o contopire a lor. O asemenea coagulare se numește **coagulare rapidă**.

Odată începută, coagularea rapidă continuă până la dispariția completă a solului și formarea agregatilor mari.

Să ne oprim asupra fenomenelor care preced coagularea solurilor hidrofobe. Ne este cunoscut că particulele solului sunt încărcate cu electricitate de acelaș fel; prezența sarcinii electrice împiedică particulele în mișcare să se ciocnească una de alta, să se apropie la o distanță egală cu A și să formeze, datorită forțelor de coeziune, agregate mari. Toate fenomenele care micșorează valoarea potențialului ζ vor duce la micșorarea forțelor electrice de respingere care împiedică contopirea particulelor, adică vor mări posibilitatea de coagulare ²⁾.

În punctul isoelectric ($\zeta=0$) sarcina particulei este egală cu zero și în acest caz fiecare ciocnire va duce la contopirea particulelor, adică la coagulare.

De aici se vede că la soluri coagularea rapidă se produce în punctul lor isoelectric. Dacă acest punct a fost atins, adăugarea ulterioară a electrolitului coagulant nu mai are importanță; înafară de acele cazuri când se observă o încărcare a particulelor (suprafeței) cu electricitate de semn contrar.

În realitate, coagularea rapidă este posibilă nu numai în punctul isoelectric ci și atunci când ζ e ceva mai mare de zero.

1) A. Boutaric et C. Samelet, J. chim. phys. 26, 195 (1929); A. Davies, J. phys. Ch., 33, 274 (1929).

2) W. Hardy, Proc. Roy. Soc. L. 68, 110 (1900).

Cum particulele, găsindu-se în mișcare browniană, posedă o viteză care poate învinge forțele mici de respingere, particulele încărcate au și ele posibilitatea să se ciocnească și, atrăgându-se, să formeze particule secundare. Acest potențial a fost denumit de Powis¹⁾ potențial critic și s'a observat la coagularea emulsiilor de ulei cu electroliți ($\zeta_{cr} = 0,30$ V) și a hidrosolurilor de As_2S_3 ($\zeta_{cr} = 0,026$ V). Existența potențialului critic a fost stabilită definitiv ceva mai târziu²⁾.

Dacă particulele n'au pierdut întreaga lor sarcină sau n'au atins potențialul lor critic, atunci numai unele din ele, care și-au micșorat întâmplător potențialul până la ζ_{cr} sau care au o viteză foarte mare, se pot ciocni unele cu altele și să ajungă în sfera de atracție mutuală. Această posibilitate va fi cu atât mai mare, cu cât particula va avea o sarcină electrică mai mică, adică cu cât va fi mai mare cantitatea de electrolit adăugat. Acest tip de coagulare posedă, evident, o viteză mai mică și mai diferită de coagularea rapidă prin aceea că viteza ei variază în funcție de concentrația ionului coagulant. O asemenea coagulare se numește lentă și se supune teoriei lui Smoluchovschi numai după o complectare neînsemnată a acesteia — introducerea coeficientului ξ (mai mic decât unitatea) care arată ce parte din ciocniri duce la contopirea particulelor.

Pe baza aceasta mărimea k va avea la coagularea lentă, forma:

$$k = 4 \pi D A \xi$$

sau introducând timpul specific:

$$k = \frac{1}{\theta \nu_0} \cdot \xi$$

Mărimea ξ , care exprimă probabilitatea contopirilor, crește pe măsura scăderii potențialului ζ , adică odată cu concentrația³⁾ ionului de descărcare, iar $\zeta = 0$ sau ζ_{cr} coeficientul este egal cu unitatea.

La coagularea lentă valoarea timpului specific de coagulare trebuie să fie constantă pentru un sistem dat, așa cum aceasta are loc la coagularea rapidă⁴⁾. Totuși θ crește des odată cu

1) F. Powis, J. Ch. Soc. London, 109, 734 (1916); Z. phys. Ch. 89, 186 (1915).

2) N. Gosh, J. Ch. Soc. London 2693 (1929).

3) H. Freundlich, K. Z. 23, 163 (1918).

4) H. R. Kruyt u. S. Haan, K. Z. 51, 61 (1930).

timpul. Aceasta se explică prin faptul că la adăugarea electrolitului nu toate particulele se descarcă egal; unele se descarcă mai mult, iar altele mai puțin. Datorită acestui fapt, coagularea se produce la început între particule puternic descărcate, iar apoi coagulează particulele mai puțin descărcate, cu o valoare mai mare a potențialului ζ .

Din cele expuse rezultă clar că la coagulare contribuie toate fenomenele care duc la micșorarea valorii potențialului și a liosferei. Scăderea potențialului se produce la adsorbția electroliților și la variația constantei dielectrice a mediului. Micșorarea liosferei se produce odată cu micșorarea potențialului ζ și cu introducerea în sol a neelectroliților, care formează hidrați și se solvatează în mediul de dispersiune.

Reacțiile chimice de suprafață influențează și ele acest fenomen.

4. REGULA LUI SCHULZE-HARDY

Un șir de autori, începând cu Hardy, au atras atenția asupra legăturii care există între stabilitatea solului și sarcina particulei. Ne este deja cunoscut că la limita între două faze există întotdeauna o diferență de potențial și că ea depinde de fenomenele superficiale. Una din particularitățile caracteristice ale potențialului ζ este dependența lui de valența ionului de descărcare, pe care Freundlich o explică destul de bine prin adsorbția ionului (vezi fig. 102). Pe baza celor spuse se poate presupune că fenomenul coagulării depinde de aceleași cauze de care depinde descărcarea suprafeței.

Pentru a descărca o suprafață este necesar de a adăuga o cantitate determinată de electrolit. Această cantitate de electrolit produce la sol (suspensie) fenomenul de coagulare rapidă. Astfel, există o concentrație minimă de electrolit, care produce o coagulare rapidă. O astfel de concentrație denumită concentrație de coagulare γ permite o caracterizare a capacității coagulante a electrolitului.

Datele tabelii 46 arată legătura între concentrația de coagulare a electroliților γ (milimoli la litru) și concentrația electroliților la care se produce o variație egală a potențialului ζ . În calitate de sol s'a luat solul pozitiv de FeO. OH. Electroliții au fost astfel aleși, încât ionul încărcat cu electricitatea de semn contrar (anionul) să-și schimbe valența sa dela 1 la 4. Ionul, încărcat cu electricitate de acelaș fel a suprafeței, nu arată o influență prea mare.

Tabela 46

**Relația între concentrația de coagulare și
concentrația electrolitului
(după Freundlich)**

Electrolitul	Concentrația la care se produce o micșorare egală a potențialului	γ în millmoli litru
K[Au(CN) ₂]	320	13.200
K [Pt(CN) ₄]	17	390
K ₃ [Cu(CN) ₄]	9	61
K ₄ [Fe(CN) ₆]	3,1	31,5

Tabela 47

**Coagularea solului electronegativ de As₂S₃.
(experiența lui Linder și Pikton)**

Electrolitul	γ în mili-moli/litru	Electrolitul	γ în mili-moli/litru
CH ₃ COOK	110,0	MgSO ₄	0,810
0,5N K ₂ SO ₄	65,6	MgCl ₂	0,717
Li Cl	58,4	BaCl ₂	0,691
NaCl	51,0	CaCl ₂	0,649
KNO ₃	50,0	SrCl ₂	0,635
NH ₄ Cl	42,3	AlCl ₃	0,093
HCl	30,8	Al(NO ₃) ₃	0,002

În tabela 47 sunt indicate datele care caracterizează coagularea solului electronegativ de As₂S₃. În acest caz influența cea mai mare asupra coagulării o au cationii. Concentrația de coagulare a cationilor depinde în mare măsură de valența lor. Anionii nu influențează aproape deloc asupra coagulării. De exemplu, concentrația de coagulare a clorurilor, nitraților și sulfatilor este aproape aceeași (acțiunea acetatului este întrucâtva diferită).

Din această tabelă se mai vede că diferiții cationi care au aceeași valență au și aceeași acțiune. De exemplu:

Li⁺, K⁺, NH₄⁺ au în medie $\gamma = 53,5$

Mg⁺⁺, Sr⁺⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺ au $\gamma = 0,673$.

Influența excepțională a valenței ionului coagulant a fost

relevată în anul 1882 de Schulze¹). Ceva mai târziu, această regularitate a fost confirmată de Linder și Pikton (1895).

Regula valenței a lui Schulze nu este o lege riguroasă; valorile obținute de diferiți cercetători variază, dar în general regularitatea rămâne justă. Aceasta o confirmă șirul de valori ale capacității de coagulare egală cu $\frac{1}{\gamma}$, date în tabela 48.

Tabela 48

Valorile capacității de coagulare a unui sol
electronegativ

K ⁺	Ba ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Cercetătorii
1	18,6	1087	Schulze
1	19,1	1590	Linder și Pikton
1	7,4	531	Freundlich

Toate valorile date în tab. 48 au fost calculate socotind capacitatea de coagulare a ionului monovalent egală cu unitatea. Deși aceste valori obținute de diferiți cercetători diverg, totuși regularitatea influenței valenței este clară.

Abaterea dela regula valenței se explică foarte des prin fenomenele chimice care iau naștere la adsorbție.

Sistemele macrodisperse, ca suspensiile și emulsiile, se supun și ele regulii lui Schulze, ceea ce a fost studiat de Powis la emulsia de ulei, la coagularea ei cu cloruri de K, Ba și Al.

Coagularea se folosește la epurarea apelor de băut și industriale. Apa râurilor, pârâurilor, lacurilor, este de obicei impură și conține coloizi încărcăți negativ și suspensii; pentru îndepărtarea lor se adaugă o cantitate mică de ioni Al⁺⁺⁺ sau Fe⁺⁺⁺ sub formă de sulfați. După coagularea și depunerea parțială a suspensiei, apa trece printr'un filtru și intră în rețeaua hidraulică.

Regula lui Schulze permite rezolvarea problemei cu privire la valența ionilor coagulanți. Se cunoaște disputa destul de îndelungată asupra valenței berilului²). Datorită afinității berilului

1) Lucrările lui H. Schulze, S. Linder și H. Pikton sunt cuprinse în Nr. 217 din Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Leipzig 1925.

2) Vezi D. I. Mendeleev, Bazele chimiei, II, 271 (1928).

pentru aluminiu acesta a fost mult timp considerat trivalent (Nilson și Peterson). La studiul proprietăților coagulante ale ionului beriliu s'a clarificat pe deplin că el este bivalent (Freundlich, Galecki¹).

Aceeași dificultate a fost și la determinarea valenței metalelor rare. Cercetarea lui Freundlich²) asupra acțiunii lor de coagulare a arătat că sunt trivalente: Er, In, Sm, Eu, Gd, Dy. În mod analog s'a putut verifica valența ionilor complecși cu cobalt.

Cercetarea acțiunii coagulante a sărurilor solubile de fluor a arătat că anionul F_2^- — este bivalent.

5. SISTEMELE POLIDISPERSE

Formula lui Smoluchovschi (118) se referă la cazul coagularii solurilor monodisperse. În practică însă avem de a face cu prezența în soluri a particulelor de diferite dimensiuni; de aceea este indispensabil de a lămurii chestiunea dacă polidispersiunea influențează asupra vitezei de coagulare și în ce constă influența reciprocă a particulelor mari și mici.

În anul 1911 Wiegner³), iar în anul următor Galecki⁴) au observat încă înainte de apariția cercetării teoretice a lui Smoluchovschi, că particulele mari ale solului polidispers contribuie la coagularea particulelor mici, particulele mici având tendința să se unească cu cele mari, iar nu între ele, ceea ce înseamnă că particulele mari par să fie centre de coagulare pentru particulele mici.

Mult mai târziu (1926), în urma propunerii lui Wiegner, au fost efectuate de Müller⁵) cercetări teoretice și dată formula pentru viteza de coagulare a sistemelor polidisperse.

Ne este cunoscută valoarea constantei lui Smoluchovschi k , în care intră mărimea A , foarte apropiată ca valoare de suma razelor a două particule, care se ciocnesc. Ca sens, această constantă reprezintă probabilitatea ciocnirii a două particule

1) H. Freundlich, Z. phys. Ch. 44, 135 (1903); A. Galecki, Z. Elektroch. 14, 767 (1908).

2) H. Freundlich u. H. Schucht, Z. phys. Ch. 80, 564 (1912).

3) G. Wiegner, K. Z. 3, 227 (1911).

4) A. Galecki, Z. anorg. ch. 74, 174 (1912).

5) H. Müller, K. Z. 38, 1 (1926); K. Beih 26, 257 (1928); trad. în rusă în colecția apărută sub redacția lui A. J. Rabinovici „Coagularea coloizilor“ 61 (1936).

care coagulează. Să presupunem că solul este polidispers și constă din două feluri de particule de raze r_1 și r_2 ; atunci $A=r_1+r_2$ și probabilitatea de ciocnire k_1 va fi conform ecuației (121) egală cu

$$k_1 = 2\pi A(D_1 + D_2),$$

unde D_1 și D_2 sunt constantele de difuziune pentru solurile cu particule de raze r_1 și r_2 . Înlocuind constantele de difuziune cu valorile din formula

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

obținem

$$k_1 = 2\pi A \frac{RT}{6\pi\eta N r_1} + \frac{RT}{6\pi\eta N r_2}$$

Luând în considerație că $A=r_1+r_2$, vom avea:

$$k_1 = \frac{RT}{3\eta N} \cdot \frac{(r_1+r_2)^2}{r_1 \cdot r_2}, \quad (126)$$

adică constanta vitezei de coagulare la sistemele polidisperse depinde de gradul de dispersiune.

În cazul sistemelor monodisperse $r_1=r_2$ și expresia (126) ia forma:

$$k = \frac{4RT}{3\eta N}. \quad (127)$$

adică în cazul coagulării sistemelor monodisperse constanta k nu depinde de dispersiunea particulelor. Comparând expresiile (126) și (127) găsim că:

$$k_1 = k \frac{(r_1+r_2)^2}{4r_1r_2}$$

Nu este greu de arătat, că în cazul neegalității razelor $k_1 > k$. De exemplu, dacă la razele r_1 și r_2 una este de 10 ori mai mare decât cealaltă, atunci

$$k_1 = 3k$$

Formula lui Müller¹⁾ a fost verificată experimental în laboratorul lui Wiegner, observându-se că abaterea dela formula lui Smoluchovschi devine vizibilă când rapörtul între raze nu este mai mic de 10.

La coagularea aerosolurilor, care constau de obicei din particule de diferite mărimi și de formă neregulată, procesul de coagulare este mai complicat și în acest caz trebuie neapărat luată în considerare pòlidispersiunea și ținut seama de influența formei particulelor (G. M. Romașev).

Teoria lui Smoluchovschi se referă numai la coagularea particulelor sferice, când ciocnirea particulelor depinde exclusiv de mișcarea lor de translație; rotația particulelor sferice, care are loc la mișcarea browniană nu este un motiv pentru coagulare, căci ea nu provoacă ciocniri noi.

Altfel decurge fenomenul, dacă sistemul dispers care coagulează constă din particule de formă neregulată; atunci, la rotația unei particule puternic alungite, în formă de bastonaș, particulele vecine pot fi lovite, aceste lovituri contribuind la coagulare, a cărei cauză va fi nu numai mișcarea de translație, ci și cea de rotație. Experiențele efectuate în laboratorul lui Wiegner²⁾ au arătat că în realitate, la coagularea solului de V_2O_5 , care are particule în formă de bastonașe, viteza de coagulare este mult mai mare, în special la începutul procesului, iar cu cât lungimea particulelor este mai mare decât lățimea lor, cu atât este mai considerabilă mărirea vitezei de coagulare. Cele spuse se referă atât la coagularea rapidă cât și la cea lentă. G. Müller³⁾ a dat teoria coagulării solurilor cu particule de forma bastonașelor și peliculelor.

6. GELATINAREA LA COAGULARE

La studiul fenomenului de coagulare în funcție de adăugarea electrolitului s'a îndreptat atenția asupra faptului că procesul de coagulare odată început duce mai repede sau mai încet

1) Nu dăm formula completă a lui Müller, căci pentru noi este important să lămurim numai cum variază procesul de coagulare în solurile pòlidisperse. Formula completă este mai complicată și greu de aplicat. Ea este dată în lucrările lui Müller, K. Z. 38, 1 (1926) G. Wiegner u. P. Tuorila,

2) H. Müller, K. Beih. 27, 223 (1928).

3) G. Wiegner u. Marschall Z. phys. ch. 140, 1, 39 (1929).
K. Z. 38, 3 (1926).

la separarea unui precipitat. N. P. Pescov¹⁾ a arătat că în stadiul inițial, înainte de separarea precipitatului, începe agregarea particulelor, care poate să nu ducă la separarea precipitatului. O asemenea transformare a sistemului a fost denumită „**coagulare latentă**“. Starea de coagulare latentă se observă după mărirea frecării interne a solului și trecerea frecării laminare într-una de structură. E clar că coagularea latentă precede foarte des separarea precipitatului. În unele cazuri, adăugarea electrolitului la soluri produce nu separarea unui precipitat, ci gelatinizarea întregii soluții. Acest fenomen decurge treptat, amintind procesul de coagulare lentă. Astfel, de ex., se gelatinează soluțiile acidului silicic, ale hidroxidului de aluminiu și ceriu sub acțiunea electroliților. La fel ca și coagularea obișnuită, acest proces este și el ireversibil și se supune reguții lui Schulze-Hardy.

Szegvary și Schalek (1923) au observat și cazuri de gelatinare reversibilă. Dacă unui sol concentrat de hidroxid de aluminiu i se adaugă o soluție de NaCl, atunci solul începe să se gelatinizeze, transformându-se într'un gel transparent, care la agitare dă din nou un sol. Acest proces poate fi repetat de mai multe ori. Fenomenul a fost studiat amănunțit de Freundlich²⁾ și denumit tixotropie. Experiențele recente au arătat că fenomenul se observă și la alte sisteme coloidale și deasemenea și la sisteme mai puțin disperse de tipul suspensiilor concentrate. De ex., suspensiile de bentonită³⁾ se gelatinizează fără să-și schimbe volumul. În acest caz de coagulare-gelatinare, particulele de formă neregulată vin în atingere numai prin colțurile lor și agregă sub forma unei rețele foarte subrede. La agitare, acest contact slab se distruge. În perioada de repaus se produce din nou o asemenea coagulare. Solurile de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, care se gelatinizează ușor, posedă în realitate particule în formă de plăci și nu sferice. E probabil ca în acest fenomen să aibă o mare influență învelișul apos din jurul particulelor, care nu le permite să se atingă de aproape și care lasă libere numai unghiurile ascuțite ale particulelor⁴⁾.

1) N. P. Pescov, Bazele fizico-chimice ale științei despre coloizi ONTI, 292 (1934).

2) H. Freundlich, Z. phys. ch. 121, 463 (1926); K. Beih, 25, 231 (1927); K. Z. 46, 289 (1928).

3) A. Buzagh, K. Z. 47, 228 (1929), E. A. Hauser; K. Z. 48, 57 (1929).

4) Ref. la tixotropie vezi G. Freundlich „Tixotropia“ (trad.) ONTI (1929).

7. COAGULAREA HIDROSOLURILOR CU NEELECTROLIȚI

În toate capitolele precedente, la cercetarea stabilității soluțiilor, atenția cea mai mare a fost îndreptată asupra influenței electroliților; influența neelectroliților n'a fost cercetată aproape deloc. Totuși, nu este posibil ca aceste substanțe să nu aibă nicio influență asupra stării solurilor. Deaceia, noi vom cerceta atât influența neelectroliților singuri, cât și influența lor în prezența electroliților. Să convenim a denumi **sensibilizarea** solului acele cazuri când solul devine mai puțin stabil, coagulează mai ușor, și **stabilizare** — cazul invers, când solul devine mai stabil și coagulează mai greu. Cercetătorii au început să se intereseze de influența neelectroliților asupra stabilității solurilor încă din anul 1903, dar la început acest fenomen a fost foarte puțin studiat și existau date foarte contradictorii. Totuși, s'a constatat că compușii organici neelectroliți arată o influență asupra stabilității particulelor coloidale, încărcate electric prin însuși faptul că ei micșorează constanta dielectrică a mediului. Wo. Ostwald¹⁾ a propus ca particula coloidă să fie considerată ca fiind un condensator sferic, cu distanța între foi egală cu grosimea δ a dublului strat electric (r — raza particulei, R — raza împreună cu dublul strat exterior) (fig. 109). Pe baza acestei propuneri, sarcina particulei este egală cu

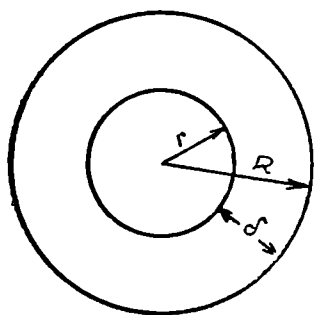


Fig. 109. — Particula în calitate de condensator sferic.

$$e = \frac{\zeta Dr (r + \delta)}{\delta} \quad (128)$$

unde D este constanta dielectrică, iar ζ — potențialul.

Din ecuația (128) rezultă că sarcina particulei scade odată cu scăderea valorii D . Dacă aceasta este adevărat, atunci pentru coagularea unui hidrosol, căruia i se adaugă o substanță organică cu o constantă dielectrică mică, va fi necesară o cantitate mai mică de electrolit pentru descărcarea particulei, adică solul va deveni mai sensibil față de substanța coagulată—se va produce sensibilizarea.

Sensibilizarea se observă chiar la adăugarea de mici cantități de compus organic, când variația constantei dielectrice a mediului nu este încă observabilă. Acest fapt a provocat indoiala

1) Wo. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie, 441 (1909).

dacă o cantitate atât de mică de neelectrolit organic adăugat (de ex. alcool) poate influența mult valoarea sarcinii particulei, așa cum o cere ecuația (128). Dar aici trebuie avut în vedere, că în jurul particulei coloidale, în dublul strat (spațiu de grosime δ) există, din cauza adsorbției, o concentrație mult mai mare de substanță organică (Wo. Ostwald), care poate schimba vizibil constanta dielectrică a apei. Dificultatea la rezolvarea cantitativă a acestei probleme rezidă în aceea că concentrația substanței în volumul dublului strat nu se poate cunoaște exact.

Înafara variației valorii sarcinii, variază și valoarea potențialului ζ al particulei, ceea ce se poate dovedi cercetând fenomenul de electroforeză¹⁾.

Experiența a arătat că adăugarea neelectroliților organici la hidrosoluri nu schimbă, în general, stabilitatea lor într-o anumită direcție față de toți coagulanții: față de unii se poate produce sensibilizarea, iar față de alții stabilizarea. Aceasta a fost observat de Kruyt și Duin²⁾ la cercetarea variației stabilității hidrosolului As_2S_3 la adăugarea alcoolilor și fenolului.

Folosind analiza fizico-chimică, Dumanschi³⁾ a studiat sistemele cu trei componente: sol-electrolit-neelectrolit. Aceste cercetări au arătat că fenomenele de sensibilizare și stabilizare depind de cantitățile relative ale soluției, electrolitului și neelectrolitului.

8. COAGULAREA ORTOCINETICĂ

Fenomenul de coagulare a fost pus de Smoluchovschi în legătură cu ciocnirea particulelor la mișcarea browniană. Totuși, o asemenea ciocnire poate fi și rezultatul altor forme de mișcare a particulei. La agitare, de exemplu, particulele capătă o altfel de mișcare de translație, din care cauză ele se pot ciocni și aceste ciocniri sunt motivul contopirii particulelor. Apoi, la sedimentarea solurilor polidisperse, sub acțiunea forței centrifuge sau a gravitației, particulele, mișcându-se sau sedimentând cu viteze diferite și ajungându-se una pe alta, se ciocnesc, ceea ce poate duce deasemenea la coagulare.

1) J. N. Mukherjee, S. G. Chandhury, a. S. P. Chandhury, ref. C. I. 662 (1928); K. C. Sen. K. Z. 38, 310 (1926); 36, 193 (1925); J. J. Bickerman, K. Z. 42, 293 (1927).

2) H. R. Kruyt u. C. F. Duin, K. Beih, 5, 269 (1914); H. Luch u. S. Chwalinski, Z. phys. ch., 159, 177 (1922).

3) A. Dumanschi, J. F. H. 1, 481 (1930); A. Dumanschi și N. Bondarenco J. O. N. 1, 933 (1931).

Coagularea care se produce la mișcarea browniană desordonată a fost denumită de Wiegner **pericinetică**, iar coagularea care se obține prin mișcarea artificială, dirijată a particulelor s'a denumit **ortocinetică**.

Coagularea ortocinetică are o mare importanță practică pentru purificarea lichidelor de suspensiile fine sau emulsii cu ajutorul introducerii unor particule macrodisperse care sedimentează ușor. Sedimentând, aceste particule antrenează particulele puternic disperse, purificând lichidul. Această metodă a fost folosită, de ex., de Spring și Lobry de Bruyn¹⁾ la epurarea apei de praf (obținerea unei ape optice curate) cu ajutorul suspensiei de $Al(OH)_3$.

În laboratorul autorului s'a observat că la coagularea sucului de difuziune (din industria zahărului), la procesele de defecare are o mare importanță prezența unei suspensii de hidroxid de calciu în lapte de var. Turbureala care se depune repede produce coagularea ortocinetică a particulelor înalt disperse ale solului de suc de difuziune. Acelaș lucru are loc și la saturare, unde coagularea este produsă de particulele de $CaCO_3$, care sedimentează.

Principiile coagulării ortocinetice au fost stabilite de Tuorila²⁾.

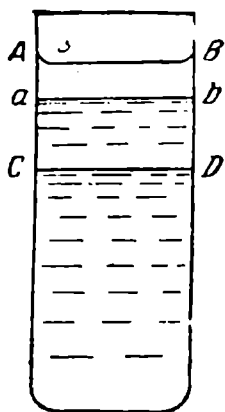


Fig. 110—Formarea straturilor la sedimentare.

Să cercetăm unele fenomene, care sunt în legătură cu existența coagulării ortocinetice. Să vedem cum decurge sedimentarea suspensiilor polidisperse. Fenomenul de sedimentare este însoțit de formarea unor straturi nete, caracteristice; s'a încercat mereu să se determine motivul apariției lor³⁾.

Explicarea acestui fenomen din punct de vedere al coagulării ortocinetice este destul de simplă. Să presupunem că avem un sistem format din particule cu două grade de dispersiune diferite. Atunci particulele mari, care sedimentează repede vor produce o coagulare ortocinetică pe toată înălțimea cilindrului. Totuși, prin stratul superior va trece un număr mai mic de particule mari, decât prin straturile inferioare și deaceia în straturile superioare se va observa o coagulare mai mică decât în cele inferioare, adică, în timpul sedimentării, concentrația particulelor mici nu rămâne constantă pe toată

1) C. Lobry de Bruyn et L. Wolf, Rec. trav. ch. Pays-Bas, 23 (1904); W. Spring, Rec. trav. ch. Pays-Bas 18, 153 (1899).

2) P. Tuorila, K. Beih, 24, I (1927).

3) P. Ehrenberg, E. Hahn u. O. Nolte, K. Z. 211 (1917); E. Unger, K. Beih. 14, 63 (1921); R. Gal'ay, K. Beih. 21, 431 (1925).

înălțimea cilindru'ui, ci va scădea în direcția de sus în jos. În consecință, vom obține următoarea imagine, reprezentată în fig. 110.

Până la nivelul AB în cilindru se găsea o suspensie. După un timp, particulele mici s'au depus până la nivelul a b în timp ce particulele mari au coborât până la nivelul CD; din cauza coagulării ortocinetice, concentrația particulelor mici în stratul superior a b D C nu este egală: sus în apropierea nivelului a b ea este mai mare, decât mai jos, în apropierea nivelului C D. În consecință, se obțin straturi distincte: cel superior — inceclor (mediul de dispersiune); al doilea strat, din particule mărunte, care sedimentează este sus mai turbure (are o colorație mai închisă) decât jos; apoi urmează o limită distinctă a stratului de particule mari în sedimentare. În cazul suspensiilor polidisperse se va produce coagularea particulelor mărunte de dispersiune diferită; fiecare fracțiune de particulă cu o dispersiune anumită sedimentează cu viteza respectivă și se obțin câteva straturi cu limite superioare nete de particule care scad în direcția de sus în jos (fig. 111).

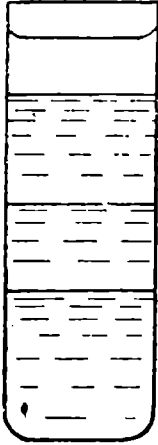


Fig. 111. — Formarea straturilor în sedimentarea sistemelor polidisperse.

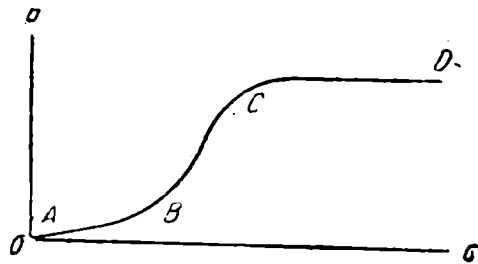


Fig. 112. — Curba de sedimentare.

Al doilea fenomen care poate fi explicat prin coagularea ortocinetică, se observă la cercetarea vitezei de coagulare lentă. Lucrul constă în aceea că, dacă se determină cu ajutorul sedimentometrului cantitatea de substanță ce sedimentează la coagularea lentă, atunci la începutul procesului se observă o sedimentare foarte lentă, care se accelerează considerabil după un timp oarecare, iar apoi scade din nou, în timp ce, conform teoriei lui Smoluchovski, tenomenu! trebuie să se micșoreze treptat, pe măsura coagulării particulelor. Curba (fig. 112) luată din lucrările lui Oden¹⁾ ilustrează bine acest fenomen. Aici s'a luat pe axa ordonatelor cantitatea de substanță sedimentată p , iar pe axa absciselor timpul τ . Curba de sedimentare nu are caracterul unei curbe obișnuite, ci este în formă de S, amintind curba de autocataliză. Partea AB a curbei indică începutul coagulării pericinetice a suspensiei cu formarea particulelor secundare, încă prea mici pentru ca sedimentarea să fie vizibilă; apoi se produce formarea agregatelor mari, care sedimentează repede și care antrenează particulele mici rămase, din care cauză procesul de sedimentare (partea BC) se produce foarte repede și, în sfârșit, la o concentrație mică a particulelor rămase se produce din nou o sedimentare lentă (partea CD a curbei).

1) S. Oden, K. Z. 26, 114 (1920).

9. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ COAGULAREA

În afară de factorii care influențează coagularea, menționați mai sus, mai există și următorii: 1) agitărea mecanică; 2) concentrarea și diluarea solului; 3) congelarea; 4) încălzirea; 5) influența luminii; 6) influența razelor Roentgen, a razelor radiului; 7) influența descărcării electrice; 8) influența undelor electromagnetice; 9) influența gazelor; 10) influența ultrasunetului.

Viteza coagulării lente variază vizibil datorită agitării mecanice¹⁾, mai ales în momentul inițial. În acest caz dispăre câteodată caracterul în formă de S observat la curba de coagulare. Procesul decurge la început mult mai repede. La agitare are importanță coagularea ortocinetică în cazul sistemelor polidisperse. În unele cazuri, când capacitatea coagulantă a electrolitului este slabă, sau dacă s'a adăugat foarte puțin electrolit, agitărea mecanică întârzie coagularea (Freundlich).

Un caz interesant de coagulare a unui hidrosol s'a observat la agitărea lui cu un lichid organic oarecare, insolubil (benzen, toluen). În acest caz, la suprafața de separație a acestor două faze lichide se formează fulgi de coloid coagulat. Agitând hidrosolul de hemoglobină, albumină de ou, peptonă, gelatină cu benzen, toluen, cloroform, etc., se poate ajunge la coagularea coloizilor²⁾. Această metodă de coagulare este probabil bazată pe aceea că la agitare se formează o emulsie din lichidul adăugat, iar coloidul, care este emulgator, formează o peliculă solidă în jurul particulelor emulsiei. Particulele de emulsie distrugându-se, lasă pe suprafața de separație coloidul care s'a coagulat. În unele cazuri, aici are loc și fenomenul de flotație, ceea ce a fost observat la coagularea aurului la agitărea solului de Au cu eter (Kistekowski). Freundlich³⁾ a denumit acest fel de coagulare la suprafața de separație a două faze „coagulare mecanică”.

Concentrația solului ce coagulează, influențează viteza de coagulare, în primul rând chiar din motivul că viteza de coagulare depinde de numărul inițial de particule din sol. Este bine cunoscut că hidrosolurile anorganice sunt în general foarte nestabile în concentrații mari și în repaus îndelungat coagulează

1) H. Freundlich u. R. Recklinghausen, Z. phys. ch. 154, 325 (1931).
ski, Bull. Soc. ch. de France, 35, 1277, 1286 (1924); 45, 206 (1930).

2) L. Aston a. A. Mirsky, J. gén. Physiol. 13, 121, 133 (1929); R. Zsigmondy, Chimia coloidală (trad.) 124, 1931.

3) H. Freundlich u. R. Recklinghausen, Z. phys. ch. 154, 325, (1931).

dela sine; de ex., hidrosolurile de aur sunt stabile numai la o concentrație de câteva miligrame în 100 cm.³; la o concentrație mai mare începe coagularea. Dar constanta k nu s'ar schimba prin aceasta, dacă proprietățile particulelor în coagulare ar rămâne aceleași. Trebuie totuși menționat că particulele solului se găsesc în echilibru cu soluția care le înconjoară și dacă această soluție se înlocuește cu solvent pur (diluând hidrosolul cu apă) atunci, bineînțeles, se va schimba starea solului (potențialul ζ). Prin aceasta se pot produce și transformări chimice, de ex. hidroliza, ceea ce are drept consecință distrugerea stabilității solului. Ca urmare poate varia și constanta de coagulare: să crească sau să scadă. În primul caz, la diluare solul se sensibilizează, iar în al doilea, se stabilizează. Acest lucru a fost observat de Gherasimov¹⁾, Dhar²⁾, Kruyt³⁾ și un șir de alți cercetători.

Concentrarea solului schimbă și ea stabilitatea lui. Nu este greu de explicat coagularea la concentrarea solului prin evaporare. La evaporare se produce nu numai concentrarea solului, dar și a electroliților, care se găsesc întrinsul, iar de concentrația electroliților depinde valoarea sarcinii particulei. Astfel, la evaporare (odată cu mărirea concentrației electrolitului) este posibil ca particula să-și piardă sarcina electrică, ceea ce duce la coagulare. Ceva mai greu se explică coagularea la concentrarea prin ultrafiltrare; în acest caz compoziția mediului de dispersiune nu se schimbă, căci el trece în întregime prin ultrafiltru (de ex. printr'o peliculă coloidală); se schimbă numai concentrația solului.

Făcând cunoștință cu teoria coagulării, am aflat că viteza de coagulare crește cu mărirea temperaturii; hidrosolurile anorganice suportă ușor o fierbere îndelungată. Organosolurile metalelor în hidrocarburi, eter ș. a. coagulează foarte ușor la creșterea temperaturii.

La încălzirea unor soluri anorganice în autoclave la temperaturi mai înalte (pr. 1.200°) se observă înafară de coagulare și o transformare chimică⁴⁾. De ex., hidrosolurile de AgCl, AgBr, AgI și As₂S₃ coagulează fără să se transforme. Solul de As₂S₃, din care nu s'a îndepărtat H₂S reacționează fără să coaguleze, trecând la 180° într'un lichid transparent. Hidrosolurile de ferocianură de Zn-K, ferocianura de Cu, albastrul de Berlin și

1) A. F. Gherasimov și A. S. Urjemschi, J.P.F.H.O. 61, 393 (1929).

2) N. Dhar, K. Z. 34, 262 (1924); 36, 129 (1925); 38, 141 (1926); 39, 346 (1926).

3) H. R. Kruyt și colab., K. Z. 25, 1 (1919).

4) T. Katsurai, K. Z. 71, 169 (1935).

de Turnbull coagulează. Totuși, aici fenomenul este mult mai complex decât coagularea obișnuită. Prezența electroliților arată la încălzire o influență asupra coagulării ¹⁾.

Importanța cea mai mare o are coagularea unor albumine la încălzire. Se produce un proces ireversibil, denumit **denaturare**, când albumina se separă într-o formă insolubilă. Denaturarea la încălzire nu este o simplă coagulare, ci este legată de mari transformări ale albuminei. Deși procesul denaturării a început să fie studiat de mult (Duclaux, 1893) până acum nu există încă o teorie clară și completă a denaturării. Se știe că ea nu se produce momentan, ci necesită un timp oarecare pentru a avea loc. Se cunoaște dependența denaturării de prezența electroliților și neelectroliților ²⁾.

Coagularea cu ajutorul temperaturii are o mare importanță pentru efectuarea proceselor tehnologice în industria alimentară.

Liubavin ³⁾ (1889) a fost primul care a studiat fenomenul de coagulare a solurilor prin congelare. Mai târziu, de această chestiune s'au ocupat Lottermoser ⁴⁾ și Gutbier ⁵⁾. În ultimul timp, Diaciovski ⁶⁾ a făcut cercetări asupra congelării unui mare număr de hidrosoluri, întrebându-se o răcire foarte avansată (de la -20° până la temperatura aerului lichid).

La înghețarea hidrosolurilor substanțelor hidrofobe se produce o congelare treptată a apei; în apa rămasă neînghețată se produce atât congelarea solului, cât și a electroliților ce i s'au adăugat. Datorită acestui fapt se poate produce o concentrație atât de mare de electroliți, încât se va produce descărcarea particulei și coagularea. În unele cazuri este posibilă la decongelare o redisolvare a solului coagulat (peptizare). La cantități mici de electroliț coagularea prin congelare poate să nu aibă loc. După părerea lui Zsigmondy se poate afirma, în general, că la congelare coloidul este cu atât mai constant, cu cât el este mai stabil la acțiunea electroliților sau la eliminarea apei la uscare.

Foarte des solurile hidrofiele nu coagulează la congelare, căci unele din ele posedă un înveliș apos, a cărui apă, găsindu-se la o presiune mare, îngheață mai greu.

1) Wo. Ostwald, N. Kokoros u. K. Hoffmann, K. Z. 79, 287 (1937).

2) H. Chiek u. C. Martin, K. Beih. 5, 49 (1913); V. Pauli și E. Volko, Chimia coloidală a substanțelor albuminoide (trad.) 149, 1936.

3) N. N. Liubavin, J.R.F.H.O. 21, 397 (1889).

4) A. Lottermoser Ber. 16, 3976 (1908); K. Z. 30, 133 (1922); 58, 336 (1932).

5) A. Gutbier, K. Z. 29, 161, 287 (1821); 30, 97 (1922).

6) S. J. Diaciovski, K. Z. 54, 278 (1931); 59, 76 (1932).

Congelarea completă a solurilor schimbă starea lor în alt mod. În solul congelat micelii se dispun printre cristalele gheții care le presează, din care cauză apar între ei forțe de atracție și se produce coagularea; la decongelare, sistemul nu mai poate trece în starea de sol¹⁾. La distrugerea micelilor prin congelare are loc cedarea de către coloidul coagulat a unei cantități considerabile de electrolit adsorbit, care condiționează stabilitatea solului.

Când se produce o coagulare incompletă, cantitatea de sol rămas necoagulat este cu atât mai mică cu cât este mai lung timpul de rămânere a solului în starea de congelare (tab. 49). Cantitatea de sol coagulat este cu atât mai mare, cu cât este mai joasă temperatura de congelare a solului.

Tabela 49

Congelarea solului de turbă
(Determinările lui A. P. Dumanschi²⁾)

Timpul de congelare în ore	0	5	12	18	48	72	96
Cantitatea de turbă necoagulată în %	100	31	14	11	11	9	9

La coagularea solurilor polidisperse coagulează întâi partea mai puțin dispersă, iar apoi cea mai dispersă.

Există o serie de cercetări³⁾, prin care s'a stabilit influența iradierii cu lumină vizibilă asupra coagulării solurilor.

Astfel, hidrosolurile $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Th}(\text{OH})_4$ și HgS coagulează mai ușor cu ionii mono- sau bivalenți la iluminarea cu lumină solară sau cu o lampă electrică de wolfram de 1000 wați, decât solurile neiluminate. Hidrosolurile Sb_2S_3 , As_2S_3 , ferocianura de Cu și de uraniu nu-și schimbă stabilitatea la o iluminare scurtă și coagulează în urma unei iluminări mai îndelungate.

Lumina ultravioletă⁴⁾, acționând asupra particulelor coloidale ar trebui, contribuind la liberarea de electroni să încarce

1) A. Lottermoser Z. phys. ch. 60, 462 (1907).

2) A. Dumanschi Bull. soc. ch. de France 41, 166 (1927) Notele Institutului agricol din Veronej 1927.

3) N. P. Pescov, K. Z. 32, 238 (1923); Sh. Roy. J. Indian ch. soc. 6, 431 (1929).

4) P. Laia a P. B. Ganguly, J. Indian Ch. Soc. 5, 547 (1929).

particula pozitiv și să producă coagularea solurilor electronegative; totuși coagulează și solurile electropozitive, ceea ce este în legătură cu reacțiile chimice care se produc la iradiere. Acest fenomen a fost menționat¹⁾ la cercetarea coagulării unui șir de hidrosoli sub acțiunea luminii solare. Pe exemplul emulsiilor²⁾ s'a reușit să se arate că sub acțiunea luminii ultraviolete se distrugeau acele emulsii al căror emulgator (oleatul de Na) se oxida. Datele experiențelor lui Galecki și Spichalski³⁾ confirmă că la iradierea cu lumină ultravioletă se produc procese chimice. S'a observat deasemenea că la iradierea hidrosolului de Ag se produce **decolorarea** cu formarea ionilor Ag^+ . La o iradiere ulterioară, argintul se reduce din nou în Ag metalic și se obține un sol colorat.

Acțiunea razelor Roentgen a fost cercetată de câțiva autori (Galecki⁴⁾, Svedberg⁵⁾) și colaboratorii lui, Bhatnagar⁶⁾ ș. a.); ei au observat că coagulează atât solurile electronegative, cât și cele electropozitive. O cercetare mai amănunțită a arătat că și în acest caz în soluri se produc transformări chimice, datorită cărora variază stabilitatea sistemului. Se observă nu numai coagularea, ci și stabilizarea solurilor.

Razele radiului au și ele o acțiune coagulantă. Totuși, și aici, fenomenul este mult mai complex decât se credea la început. Nordenson⁷⁾ Crowther⁸⁾), au constatat, ca regulă generală, că hidrosolurile electropozitive coagulează la iradierea cu raze Roentgen și raze β . Cauza acestui fenomen este descărcarea treptată a micelilor în urma ionizării soluției iradiate. Solurile încărcate negativ, nu se schimbă.

Există indicații asupra coagulării solurilor sub acțiunea unui gaz, ceea ce este în legătură cu fenomenul de coagulare a unui coloid în stratul de adsorbție al bulelor de gaz care străbat soluția. Inafară de exemplul citat, al coagulării albuminelor, la spume se pot menționa coagularea solului de hidroxid de fer⁹⁾, la suflarea aerului, oxigenului, azotului, hidrogenului. Aici coagularea are loc din cauza concentrației mari a coloidului în

1) P. Ganguly u. N. Dhar, K. Z. 31, 16 (1922).

2) P. C. Sinha u. P. B. Ganguly, K. Z. 54, 147 (1931).

3) A. Galecki u. R. Spichalski, Z. anorg. Ch. 177, 337 (1920).

4) A. Galecki, K. Z. 10, 149 (1912).

5) Th. Svedberg, Kolloidchemie 217, (1925).

6) S. S. Bhatnagar R. S. Gupta K. G. Mathur u. K. N. Mathur, Z. phys. 56, 684 (1919).

7) Th. Svedberg, Kolloidchemie (trad.) (1930).

8) J. Crowther, Phil. Mag. (7), 7, 86 (1929).

9) H. M. Storn, J. Ann. Ch. Soc. 52, 2730 (1933).

peliculă. Inafară de acesta, coagularea cu ajutorul gazelor este în legătură cu reacțiile chimice¹⁾. S'a observat influența gazului ionizat asupra coagulării²⁾.

Se poate efectua coagularea descărcând particulele pe electrozi la trecerea curentului. Solurile coagulează pe electrodul încărcat cu electricitate de semn contrar, formând un precipitat puiverulent, sau în formă de gel. Coagularea s'a observat și la acțiunea undelor electromagnetice de înaltă frecvență (lungimea de undă 180 m.); astfel a coagulat hidrosolul de As_2S_3 ³⁾.

Undele sonore, în special undele ultrasonore, produc coagularea hidro- și aerosolurilor⁴⁾. Fenomenul de coagulare decurge în mod deosebit de eficace la aerosoluri, unde aplicarea iradiei cu unde ultrasonore poate servi pentru scopuri practice.

1) L. Auer K. Z. 49, 328 (1929); H. Schindfuss u. H. Werner, K. Z. 49, 323 (1929).

2) E. I. Soloviev, Koll. J. 2, 149 (1936).

3) E. Wilke, R. Müller, K. Z. 65, 257 (1933).

4) O. Brandt, H. Freund u. E. Hiedemann, K. Z. 77, 103 (1936).

XXI. FENOMENELE OBSERVATE LA COAGULAREA SOLURILOR LIOFOBE CU ELECTROLIȚI

La procesul de coagulare se observă o serie de fenomene de mare importanță. Din ele fac parte: 1) acomodarea solurilor; 2) adsorbția substanței coagulante; 3) antagonismul ionilor; 4) efectul termic; și 5) schimbarea sarcinii electrice a particulelor.

1. ACOMODAREA SOLURILOR

Prin acomodare se înțelege de obicei mărirea stabilității solului, care coagulează în funcție de adăugarea electrolitului la coagulare. S'a stabilit că proporția de substanță necesară pentru coagulare diferă în funcție de faptul dacă electrolitul se adaugă deodată sau treptat în porțiuni mici; în ultimul caz este de obicei necesar de a se adăuga mult mai mult electrolit pentru a se obține aceeași coagulare.

Fenomenul de acomodare a fost observat cu mai mult de patruzeci de ani în urmă de Spring¹⁾ și Freundlich²⁾ la coagularea hidrosolurilor de sulfuri. S'a observat că dacă pentru coagularea solului As_2S_3 este necesară o anumită cantitate de $BaCl_2$, care se toarnă deodată, această cantitate nu mai este suficientă pentru coagularea aceluiaș sol, dacă soluția de $BaCl_2$ se adaugă treptat, în porțiuni mici (timp de câteva ore, sau chiar câteva zile), în ultimul caz, pentru producerea coagulării este necesar un exces de electrolit. Un exemplu foarte bun de acomodare a hidrosolului As_2S_3 la $BaCl_2$ este redat în lucrarea lui Crestinscaia și Iacovleva³⁾.

Uneori, la adăugarea treptată a electrolitului, se observă, în locul acomodării, fenomenul invers — solul coagulează mai ușor. Acest fenomen a căpătat denumirea de **acomodare negativă**.

1) W. Spring, *Bull. Acad. Belg.* (3), 38, 483 (1900).

2) H. Freundlich, *Z. phys. ch.* 44, 1 (1903).

3) V. N. Crestinscaia și V. S. Iacovleva, *J.R.F.H.O.* 60, 295 (1928).

Mecanismul fenomenului de acomodare n'a fost încă bine explicat. Este posibil ca acomodarea să fie condiționată de adsorbția ionului, încărcat cu electricitate de acelaș fel a particulelor (Gosh și Dhar¹), din care cauză particula își recapătă sarcina pierdută la coagulare. Este deasemenea posibil ca acomodarea să fie condiționată de reacția între sol și electrolit, formându-se peptizatori care conferă solului stabilitate. E clar că la o adăugare treptată se produce o asemenea protecție; la adăugarea rapidă, însă, nu are timp să se producă reacția cu formarea peptizatorului și coagularea decurge normal (Crestinscaia).

Coagularea hidrosolului $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cu o soluție de HCl este un exemplu net de acomodare, explicat prin producerea unei reacții chimice cu formare de peptizator. La adăugarea rapidă a acidului clorhidric concentrat se produce coagularea, iar la adăugarea lentă nu se produce coagulare, datorită formării FeCl_3 , care peptizează hidroxidul de fier.

Un alt caz de acomodare: solurile obținute în prezența electroliților nu coagulează la adăugarea unei cantități considerabile de electrolit; un sol purificat coagulează însă foarte ușor cu aceeași cantitate de electrolit. Inafară de acomodări pozitive, aici se observă și una negativă. Fenomenul de acomodare a solurilor la electroliții care sunt prezenți în momentul formării solului, prezintă un mare interes practic, căci, în realitate, avem de a face nu cu soluri pure ci cu soluri impurificate cu electroliți (Dumanschi).

2. SARCINA ELECTRICĂ A PARTICULEI

Fenomenul coagulării este legat de micșorarea potențialului ζ al particulei. Freundlich²) leagă acest din urmă fenomen cu adsorbția unui ion încărcat cu electricitate de semn contrar; el a stabilit încă în anul 1903 faptul că coagularea este legată de adsorbția ionului coagulant și a emis teoria coagulării de adsorbție. Nenumărate experiențe confirmă acest fapt. Astfel, solul electro-negativ de As_2S_3 adsorbe în coagulare un cation, iar după coagulare soluția rămâne slab acidă, datorită acidului format. Acest fenomen se produce după schema următoare:

1) S. Gosh N. R. Dhar, J. phys. Ch. 39, 435, 659 (1925).

2) H. Freundlich, K. Z. 1, 321 (1907); Kapi'larchemie, II, 125 Ed. IV-a 1932.

Micelul solului de As_2S_3 se compune din particula electro-negativă de As_2S_3 , înconjurată de ioni electropozitivi de H^+ , care formează un dublu strat electric. Sub acțiunea coagulantului, de ex. a $BaCl_2$, ionul Ba^{++} adsorbindu-se, descarcă particula, punându-se astfel în libertate ionii H^+ și Cl^- , care rămân în soluție după coagulare și care dau reacție acidă¹⁾.

De obicei pentru coagulare trebuie să se producă descărcarea particulei, adică, la coagulare, unul și același sol va adsorbi un număr egal de ioni echivalenți care produc coagularea; descărcarea particulei trebuie să se producă datorită uneia și aceleiași cantități de ioni adsorbiți, exprimată în echivalenți-gram. De aici rezultă ca o consecință **regula valenței a lui Schulze-Hardy**. Totuși trebuie menționat că regula valenței nu este o lege riguroasă, ci foarte aproximativă, căci există o serie întreagă de excepții.

Se știe, de exemplu, că unii ioni monovalenți coagulează mai bine (au o putere coagulantă mai mare) decât cei polivalenți.

Tabel: 50

Coagularea solului As_2S_3

Coagulantul	$\frac{x}{m}$ în milimoli	γ în milimoli
KCl	0,01	49,50
azotat de guanidină	0,27	10,40
clorhidrat de anilină	0,42	2,50
paraclor anilină	1,33	1,08
neofuxina	3,16	0,11

S'a stabilit că pentru coagulare trebuie adăugată o cantitate cu atât mai mică de electrolit, cu cât este mai mare capacitatea de adsorbție a ionului coagulant, ceea ce se vede bine din datele tablei 50, unde $\frac{x}{m}$ este cantitatea de substanță adsorbită de 1 g. adsorbant, conform formulei lui Freundlich (98), iar γ — concentrația de coagulare. Legătura între $\frac{x}{m}$ și γ se vede bine la cercetarea isotermelor de adsorbție. În fig. 113

1) S. Linder a. H. Picton, Trans. ch. Soc. 64, (1895).

curba 1 reprezintă isoterma unei substanțe, care se adsoarbe greu (KCl). Pentru a descărca particula, trebuie adsorbiți $\frac{x}{m}$ echivalenți-gram, corespunzători unei concentrații c a soluției, egală cu $\gamma_1 - \frac{x}{m}$. Curba 2 reprezintă isoterma unei substanțe, care se adsoarbe ușor (clorhidratul de anilină). Pentru a produce coagularea cu această substanță, trebuie să se adsoarbă aceeași cantitate $\frac{x}{m}$, care conform diagramei din fig. 113 corespunde concentrației c_2 , egală cu $\gamma_2 - \frac{x}{m}$.

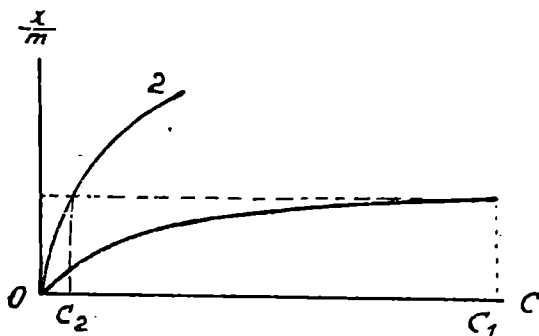


Fig. 113. — Relația dintre concentrația de coagulare și capacitatea de adsorbție: 1) Isoterma KCl; 2) Isoterma clorhidratului de anilină.

După cum se vede din diagramă, aceasta din urmă este de multe ori mai mică, decât prima concentrație.

Dacă substanțele tensioactive se disociază formând ioni tensioactivi, atunci adsorbindu-se după regula lui Traube-Duclaux, ele descarcă suprafața. Aici se aplică și pentru cazul coagulării, regula bine cunoscută nouă a lui Traube-Duclaux. Astfel, Freundlich¹⁾ a arătat că la coagulare capacitatea coagulantă a anionilor unei serii omoloage crește cu mărirea radicalului hidrocarbonat.

S'a cercetat mai sus un caz relativ simplu; adeseori însă, enomenul este mai complex: se poate adsorbi nu numai ionul coagulant, ci și toată molecula de electrolit. Faptul că întreaga moleculă a sării poate fi adsorbită de particulele coloidului (în acest caz este aplicabilă formula lui Freundlich) a fost arătat de

1) H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 127 Ed. IV-a 1932.

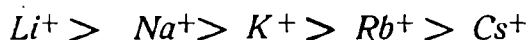
Wo. Ostwald ¹⁾ pe baza experiențelor lui A. Dumanschi ²⁾ efectuate cu solul de hidroxid de fier.

Aceasta este în deplină concordanță cu lucrările ulterioare ale lui Șilov, care a emis ipoteza că în fenomenul adsorbției electroliților moleculele nedisociate ale substanței care se adsorbe joacă un rol important.

Coagularea este legată de adsorbție. Deaceea, o parte de electrolit se adsorbe și concentrația lui scade. La coagulare, precipitatul diferă prin însușirile lui de particulele inițiale ale soluției. O asemenea variație se produce cu timpul — se produce îmbătrânirea substanței coagulate, scăzând astfel capacitatea de adsorbție. Aceasta este în legătură cu cedarea unei părți de substanță adsorbită. Concentrația electrolitului deasupra precipitatului se mărește. Fenomenul de cedare a substanței adsorbite la îmbătrânirea precipitatului se numește **desorbție** ³⁾.

3. HIDRATAREA IONILOR COAGULANȚI

Asupra coagulării solurilor influențează deasemenea și gradul de hidratare a ionilor coagulanți. La adsorbția ionilor hidratați trebuie învinsă o parte din energia de hidratare; deaceea, la coagulare, toate celelalte condiții fiind identice, este necesară o concentrație mai mare a ionilor ⁴⁾. Aceasta se vede la cationii monovalenți ai metalelor alcaline la coagularea solurilor electropozitive, a căror concentrație de coagulare γ se dispune în serie liotropă (după capacitatea de hidratare)



La coagularea solului electropozitiv $Fe(OH)_3$ capacitatea coagulantă a ionilor monovalenți nu este nici ea identică, ci variază după seria liotropă:



adică puterea coagulantă cea mai mare o are ionul CH_3COO^- și cea mai mică I^- .

1) Wo. Ostwald, Gedenkboek J. M. van Bemmelen, 1910.

2) A. Dumanschi, J. R. F. H. O. 37, 502 (1905).

3) S. A. Voznesenski, V. A. Lazarev și G. V. Pereverzeva, J. 61, 1411 (1929).

4) Vezi van Arkel, Legătura chimică d. p. d. v. electrostatic (trad.) 211 (1935).

Pentru a evidenția și mai bine relația dintre hidratarea ionului coagulant și capacitatea lui de coagulare, exprimată în concentrație de coagulare, să cercetăm datele din tabela 51.

Tabela 51

**Hidratarea cationilor metalelor alcaline și influența ei
asupra coagulării**
(după Freundlich și Leonard ¹⁾)

Ionii	Hidratarea (după Remy ²⁾)	γ în mllimoli la litru			
		MoO ₃ · H ₂ O	S	SiO ₂	As ₂ S ₃
Li +	< 120	> 500	0,910	216	81,5
Na+	< 60	60	0,160	166	71,2
NH ₄ ⁺ . . .	17	26	0,430	120	59,1
K+	16	12	0,001	122	—
Rb+	14	5	0,016	72	—
Cs+	13	2,6	0,009	39	—

Asupra capacității de coagulare influențează nu numai însușirile ionului, încărcat cu electricitate de semn contrar cu cea a particulei, dar și ionii de acelaș semn. De exemplu, la coagularea solului electropozitiv Al(OH)₃, concentrația de coagulare a clorurilor metalelor alcaline se dispune în ordine crescândă după seria liotropă a cationilor:



urde mărimea γ va fi respectiv egală cu 77, 80, 100. Teoria expusă a coagulării, care leagă fenomenul coagulării de adsorbția unui număr echivalent de ioni, nu este, după cum vedem, pe deplin justă, și relația nu este așa de simplă ³⁾.

1) H. Freundlich u., W. Leonard, K. Beil, 7, 182 (1915).

2) H. Remy, Z. phys. ch. 89, 467 (1915).

3) H. B. Weiser u. Sherrick, J. phys. ch. 23, 205 (1919); H. B. Weiser u. Middleton, J. phys. Ch. 24, 30 (1920); S. Gosh u. N. K. Dhar, K. Z. 25. 129 (1925); 38, 141 (1926); J. phys. Ch. 28, 457 (1924); 29, 435, 659 (1925); A. Rabinovici, J. F. H. 1, 469 (1930).

Lucrul constă în aceea că coagularea nu este în directă legătură cu variația cantității de electricitate (a sarcinii) particulei, ci cu micșorarea potențialului ζ , ceea ce nu este în legătură cu adsorbția unei cantități echivalente de ioni de semn contrar, ci depinde de repartizarea ionilor în stratul difuz al micelului.

4. ANTAGONISMUL

Vorbind despre coagulare am avut în permanență de a face cu o singură substanță care coagulează. Să studiem acum cum decurge coagularea, când unui sol i se adaugă o soluție compusă dintr'un amestec de electroliți. Să presupunem că solul coagulează datorită sării I de concentrație c_1 și datorită sării II de concentrație c_2 . Dacă solului i se adaugă, nu întreaga cantitate de ioni ai sării I, necesară pentru coagulare, ci, de ex. jumătate, adică $\frac{c_1}{2}$, atunci s'ar părea că se poate ajunge la coagulare, adăugând cantitatea corespunzător micșorată de sare II, adică $\frac{c_2}{2}$. Totuși, experiența arată că numai rarori se observă o acțiune aditivă a ionilor coagulanți; de obicei trebuie adăugată o cantitate mai mare de sare II.

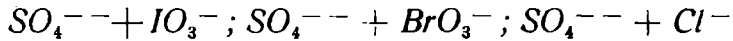
O asemenea abatere de la acțiunea aditivă a sărurilor coagulante în amestec poartă denumirea de **antagonismul sărurilor**. În alte cazuri trebuie adăugată o cantitate mai mică de electrolit. Acest fenomen se numește **sinergism**. Amândouă fenomenele au o mare importanță în procesele biologice.

Deoarece la coagulare importanța primordială o are ionul de semn contrar cu micelul, se produce fenomenul **antagonismului ionilor**. Proprietatea aditivă¹⁾ se observă de obicei atunci când ambii ioni coagulanți ai amestecului au aceeași valență. Dacă însă ionii coagulanți din amestec au valențe diferite, atunci nu există proprietate aditivă și se observă antagonismul. Sinergismul²⁾ se observă la coagularea solului As_2S_3 cu amestecul $LiCl + KCl$. Putem să ne explicăm în parte abaterea de la proprietatea aditivă a amestecului de ioni coagulanți pe baza relației cercetate mai sus între adsorbția ionului și capacitatea lui coagulantă. Am văzut că acțiunea coagulantă a ionilor depinde numai în primă aproximație de cantitatea de ioni echivalenți adsorbiți.

1) S. Linder a. H. Picton, J. Ch. Soc. 67, 63 (1895).

2) A. Dumanschi și E. I. Vinicova, J. F. H. 5, 133 (1934).

În afară de aceasta, la adsorbția ionilor din amestec se produce o deplasare a ionului mai puțin adsorbit de către ionul, care se adsorbește mai puternic. De ex., la adsorbția de către hidratul feric a ionilor din următoarele perechi de amestecuri ¹⁾:



ionul SO_4^{--} , adsorbindu-se puternic, deplasează ceilalți ioni; cel mai ușor se deplasează ionul Cl^- apoi ionul BrO_3^- și cel mai greu ionul IO_3^- .

Apoi, asupra sarcinii particulei și deci asupra coagulării solumurilor, influențează nu numai ionul coagulant, ci și ionul de aceeași sarcină cu particula. Ionii de acelaș semn se pot adsorbi din amestecul de electroliți, fie aditiv, fie într'un număr mai mare sau mai mic; prin aceasta ei influențează asupra sarcinii particulei, schimbând stabilitatea ei la coagulare.

V. Crestinscaia și O. Mokianova ²⁾ au arătat că aici au o mare importanță reacțiile chimice care se pot produce între electroliți și micel.

La amestecarea electroliților se pot forma complexe care duc la imobilizarea ionului coagulant. În acest caz se observă un fenomen deosebit de pronunțat de antagonism, ca de ex. la coagularea hidrosolurilor AgI cu un amestec de $K_2SO_4 + Th(NO_3)_4$, care dă complexul $K_2[Th(SO_4)_3]$. În afară de aceasta, în amestec, activitatea ionilor se schimbă, ceea ce ne indică și teoria lui Debye-Hückel ³⁾.

Antagonismul ionilor depinde în mare măsură de cantitățile respective de ioni coagulanți. De obicei, la o cantitate redusă a uneia din săruri, antagonismul este mic, el crește odată cu creșterea cantității celeilalte sări, atinge un maxim, iar apoi, la o mărire ulterioară, cantitatea de sare II scade. Nu există încă o teorie precisă ⁴⁾, care să explice acest fenomen; deasemenea nu există nici suficiente date experimentale.

1) S. Gosh a. N. R. Dhar, K. Z. 41, 223 (1927).

2) V. Crestinscaia și O. Molcianova, K. J. 59, 68 (1932).

3) L. K. Lepin și A. V. Bromberg, J. F. H. 8, 71, 82 (1939); 9, 87 (1940)

4) L. M. Utchin, Vestnic, Lomonosov, 2, ed. 2, I (1921); V. Dorfman, K. Z. 46, 198 (1928).

5. EFECTUL TERMIC

Coagularea trebuie să fie însoțită de un oarecare efect termic datorită: 1) încetării mișcării browniene; 2) micșorării suprafeței particulelor, din cauza contopirii lor; 3) adsorbției ionilor coagulanți; și 4) efectuării reacției între corpuri care dau soluții în adevăratul sens al cuvântului.

Cercetarea efectuată pentru determinarea căldurii de coagulare a solului As_2S_3 , a arătat că aceasta are o valoare foarte mică, practic egală cu zero¹⁾.

În experiențele în care s'a observat un efect incontestabil termic se produceau reacții între substanțele coagulante și soluția intermicelară²⁾.

Judecând teoretic, efectul termic datorat încetării mișcării browniene, nici nu poate fi observat din cauza micilor concentrații a solurilor. Nu poate fi observat nici efectul datorat agregării particulelor, căci atingerea, iar de aici și micșorarea suprafeței, se produce numai în punctele de contact ale particulelor, iar nu pe toată suprafața. Suprafața unor asemenea puncte de contact este foarte mică.

6. SCHIMBAREA SEMNULUI SARCINII SOLURILOR

Analog schimbării sarcinii suprafeței cu ajutorul ionilor polivalenți se observă variația potențialului ζ al solurilor la mărirea treptată a concentrației electrolitului cu un ion polivalent, de exemplu:

potențialul ζ inițial \rightarrow scăderea potențialului $\zeta^+ \rightarrow \zeta = 0$ (punct iso-electric) \rightarrow schimbarea semnului suprafeței \rightarrow potențial ζ^-

Fenomenui schimbării semnului sarcinii particulelor solului cu ajutorul unui ion polivalent este bine ilustrat prin curbele reprezentate în fig. 103. Datele tabelii 52 confirmă (înafara schimbării semnului sarcinii) faptul că de această schimbare sunt legate procesele consecutive de coagulare și stabilizare a solului. La cantități mici de electrolit se produce descărcarea particulei solului hidrofob și de aici și coagularea ei; la concentrații mari nu se va observa coagularea, căci se obține un sol cu particule

1) H. R. Kruyt și J. van der Spek, K. Z. 24, 145 (1919).

2) H. R. Kruyt, Coloizii (trad) 71 (1936); L. Brown, Coll. Symp. Monogr. 1, 7 (1923).

incărcate cu altfel de electricitate. Friedmann, Neisser și Bechhold (1903¹⁾ au cercetat acest fenomen.

Tabela 52

Coagularea solului electronegativ de platină
După experiențele lui Buxton și Teague²⁾

Concentrația soluției de FeCl ₃ în milimoli	Starea sistemului	Electroforeza	Sarcina
0,0208 0,0557	nu există fulgi	deplasare spre anod	—
0,0833 0,1633 0,2222	coagulare totală	nicio mișcare	0
0,3333 1,6360 6,6670	nu există fulgi	deplasare spre catod	+
16,33 83,33 666,70	coagulare totală	nicio mișcare	0

Din tabela 52 se vede clar cum decurge procesul la coagularea hidrosolului electronegativ de Pt cu o soluție de FeCl₃. La mărirea cantității de FeCl₃ adăugată, solul suferă următoarele schimbări:

sol încărcat negativ, nu se produce coagularea → sarcină egală cu 0, coagularea → sol încărcat pozitiv, nu se produce coagularea → sarcina egală cu 0, coagulare.

Un astfel de fenomen cu alternanță periodică a stabilității solului cu zone de coagulare poartă numele de serii neregulate de coagulare sau **zone de coagulare**.

7. DISCORDANȚA ÎNTRE DATELE EXPERIMENTALE ȘI TEORIA ADSORBȚIEI A LUI FREUNDLICH

Datorită faptului că datele experimentale erau într-o serie de cazuri în discordanță cu teoria lui Freundlich, un șir de cercetători au criticat această teorie³⁾.

1) H. Bechhold, Z. phys. ch. 48, 385 (1904).

2) Buxton u. O. Teague, Z. phys. ch. 57, 72 (1904).

3) W. Ostwald, K. Z. 26, 69 (1920).

În cap. XVII s'a menționat deja, că teoria adsorbției nu explică pe deplin variația potențialului. Lucrări mari pentru studiul fenomenelor de coagulare au fost efectuate de Rabinovici¹⁾ și elevii lui, care au arătat impreciziunea teoriei lui Freundlich. Insuși Freundlich a observat imperfecția teoriei sale și sub influența lui directă a apărut lucrarea lui Müller²⁾, care a dat teoria electrostatică a coagulării, bazată pe punctele de vedere cele mai noi asupra structurii stratului dublu din jurul particulelor coloidale.

Conform teoriei electrostatice, sistemul coloidal reprezintă următoarele: în jurul particulei există un dublu strat electric, din care o parte este legată solidar de particulă. După acest strat, datorită forțelor electrostatice ale particulei încărcate care resping ionii de acelaș semn și atrag ionii de semn contrar, urmează un strat de ioni în care vor predomina, ionii cu semn contrar cu cel al particulei. O asemenea dispunere a ionilor cu sarcină opusă este împiedicată de mișcarea ionilor datorită temperaturii a cărei energie este aproximativ de acelaș ordin de mărime ca și energia forțelor coulombice (forțe de atracție electrostatică). Sub acțiunea acestor două forțe se formează un fel de „atmosferă ionică” în jurul particulei, în care vor predomina ionii cu sarcini opuse sarcinilor particulelor. De ex., în cazul particulelor încărcate negativ de As_2S_3 , în imediată apropiere a particulei se va găsi un strat rezistent de ioni H^+ , care însă nu echilibrează complet sarcina ei. După acest strat urmează un strat difuz de ioni H^+ , cărora i se vor adăuga din ce în ce mai mulți ioni de alt semn, până când va dispărea diferența între sfera ionică a particulei și soluția de electrolit în mediul de dispersiune. Grosimea stratului difuz (care nu poate fi determinat exact) scade cu mărirea cantității de electrolit, adăugată solului. Din acest motiv se micșorează și potențialul și particula devine mai puțin stabilă.

Pe baza teoriei electroliților puternici a lui Debye și Hückel, care ia în considerare fenomenul de atracție electrică între ioni, Müller a efectuat calcule teoretice care arată că, pornind dela presupunerile ce le-a emis și neintroducând presupunerea despre necesitatea adsorbției ionului coagulant, se poate explica fenomenul coagulării prin variația grosimii stratului difuz. Se poate, de ex., deduce regula semnului a lui Schulze-Hardy; raportul con-

1) A. Rabinovici și V. Carghin, J. F. H. 1, 65 (1930), vezi articolul lui A. Rabinovici în cartea „Coagularea colozilor”, 167, M. 1936.

2) H. Müller, K. Beih. 26, 274 (1928).

concentrației ionilor cu valențe crescânde (1, 2, 3 și 4) variază astfel: $c_1 : c_2 : c_3 : c_4 = 540 : 57 : 7,4 : 1$, ceea ce amintește foarte îndeaproape cifrele observate la coagulare.

Totuși, această teorie este departe de a fi perfectă și, după cum indică Rabinovici¹⁾, importanța acestei teorii devine și mai mică prin faptul că Müller a făcut calculul asupra solului As_2S_3 , care a fost perfect studiat de mulți cercetători, care au arătat că la coagulare se produce fără indicală adsorbția. Totuși, în această teorie se pun probleme foarte importante și e posibil ca o teorie perfectă să se nască pe baza ipotezelor ambelor teorii. După părerea lui Rabinovici, noua teorie cantitativă a coagulării coloizilor cu electroliți va fi foarte apropiată de teoria propusă de Stern²⁾ în anul 1924 și care constă din următoarele: micelul coloidal purtător de sarcini, este înconjurat de o atmosferă de ioni încărcăți contrar, dintre care cei mai apropiați sunt legați solidar (adsorbiți) de micel și se deplasează odată cu el, iar cei mai îndepărtați formează o atmosferă difuză.

La introducerea electrolitului în sistem se produce nu numai o distrugere a atmosferei ionice de către forțele electrostatice, ci și înlocuirea ionilor din stratul adsorbit, ceea ce influențează deosebit de puternic asupra variației potențialului electric și a stabilității coloidului.

8. REACȚIILE CHIMICE ALE PARTICULELOR COLOIDALE

În afară de coagulare, adăugarea unor substanțe la sol poate, fără să producă coagulare, face ca ele să intre în reacții chimice. De ex., solul de As_2S_3 reacționează cu Na_2CO_3 ; solul de argint reacționează decolorându-se cu KCN, formând $KAg(CN)_2$; în mod analog reacționează solul de paladiu, dând $K_2Pd(CN)_4$ și solul de aur formând $KAu(CN)_2$; tot așa reacționează și solul de CuS . Rebier³⁾ a titrat solurile de Au, Ag, Pd cu 10 soluție de cianură de potasiu, pentru a determina în ele metalul dispersat.

Schneider⁴⁾, iar mai târziu Dumanschi⁵⁾, au arătat că solul de Ag reduce sărurile mercurice și ferice, trecându-le în săruri

1) A. I. Rabinovici, J. F. H. 1, 469 (1930).

2) O. Stern, Z. Elektroch. 30, 508 (1924).

3) G. Rebier, C. r. Soc. Biol. 63, 675, 766 (1907); 64, 72 (1908).

4) E. A. Schneider, Ber. 24; 2242 (1891), 25, 1441 (1892).

5) A. Dumanschi, Comun. Inst. Politehnic din Chiev 1903, 1913.

mercurcase și feroase, iar argintul trece în sărurile respective, de ex. AgCl , Ag_2SO_4 , AgNO_3 etc. Se cunosc multe exemple de asemenea reacții. Cinetica acestor reacții depinde de suprafața specifică (gradul de dispersiune) a sistemului coloidal¹⁾.

Atunci când se poate neglija concentrația soluției ce reacționează, adică atunci când cantitatea ei este mult mai mare decât cantitatea de substanță dispersă, se poate scrie:

$$-\frac{da}{d\tau} = ks,$$

unde a este cantitatea de substanță din faza dispersă, care intră în reacție și s — suprafața particulei.

Pentru un sol monodispers, care conține într'un cm^3 a grame de substanță

$$a = \frac{4}{3} \pi \nu \cdot r^3 \text{ sau } r = \alpha \cdot a^{1/3},$$

unde ν este numărul de particule sferice (constant pentru un sol dat) și — densitatea.

Suprafața tuturor particulelor este egală cu

$$s = 4\pi\nu r^2$$

Înlocuind valoarea r vom avea

$$s = 4\pi\nu\alpha^2 a^{2/3} = \beta \cdot a^{2/3}$$

Înlocuind această valoare a lui s în ecuația vitezei, vom avea:

$$-\frac{da}{d\tau} = k \cdot a^{2/3} \text{ sau } -a^{-2/3} \cdot da = k\beta d\tau$$

Integrând, obținem:

$$-3a^{1/3} = k\beta\tau + c$$

La $\tau=0$, $a=c_0$ (cantitatea inițială), de unde: $c=-3c_0^{1/3}$ adică expresia pentru cantitatea de substanță care reacționează cu timpul are forma:

$$3a_0^{1/3} - 3a^{1/3} = k\beta\tau$$

sau

$$r_0 - r = A\tau$$

unde A este o constantă.

1) N. P. Pescov, K. Z. 32, 24, 232 (1923); S. Voznesenschi și V. Scvorțov, K. Z. 54, 205 (1933); V. Scvorțov, K. Z. 72, 203 (1935); 76, 322 (1936); Kol. Journ. 8, 239 (1946); 9, 76 (1947).

Această ecuație ne arată că la reacțiile chimice se observă o relație liniară între variația dispersiunii particulelor și timp.

În cazul sistemelor polidisperse, această regularitate este aplicabilă fiecărei fracțiuni. Reacționând, fracțiunile vor dispărea cu timpul, începând cu cea mai dispersă.

9. IMPORTANȚA COEFICIENTULUI DE ACTIVITATE A SOLUȚIEI

Cercetând condițiile de stabilitate a solurilor liofobe, (de ex. As_2S_3) în prezența electroliților, trebuie menționat că fenomenul coagulării poate fi explicat mai mult sau mai puțin multumitor prin variația potențialului electrocinetic și a comprimării dublului strat ionic. Totuși, cercetarea variației acestor doi factori nu este suficientă pentru explicarea tuturor cazurilor. E probabil ca să nu se fi luat în considerație încă o condiție importantă. Toți cercetătorii iau ca bază însușirile micelului și atribuie o foarte mică importanță însușirilor mediului de dispersiune; acesta este considerat numai ca purtător de miceli și de ioni stabilizanți sau coagulanți. Totuși, din punct de vedere al teoriei moderne a electroliților puternici, între ioni există anumite forțe de acțiune reciprocă, caracterizate prin mărimea **coeficientului de activitate** f , introdus de Lewis și care se determină termodinamic din teoria lui Debye-Hückel. Aceste forțe interionice în soluție pot fi comparate cu cele ale rețelelor cristaline ionice, de ex. a NaCl, creând în cazul de față, nu cristale rezistente, ci unele static posibile. Într-o asemenea rețea cristalină sunt incluși micelii.

Dacă aceste forțe sunt suficiente, ele rețin, stabilizează micelii, dând un sol stabil. Dacă aceste forțe sunt insuficiente (rețeaua este slabă), atunci se produce coagularea. La concentrații mari de electroliț forțele rețelei cristaline cresc (f scade) și deplasează micelii din cristal, contribuind astfel la împreunarea lor în agregate, adică se produce coagularea datorită adăugării electrolițului.

Relația între coeficientul de activitate f , valența ionului z și forța ionică u se exprimă prin următoarea ecuație (apa la 18°):

$$-\lg f^{\pm} = 0,5z^2 + \sqrt{u}$$

unde $u = \frac{1}{2}(m_+z_+^2 + m_-z_-^2)$; m_+ este molecularitatea; z_+ — valența cationului, iar m și z mărimile corespunzătoare pentru anioni.

Dacă se calculează molaritatea soluțiilor de electroliți cu cationi mono, di, tri, tetra și hexavalenți și anioni monovalenți, se obțin valorile date în tab. 53.

De aici se vede că pentru obținerea unei soluții cu un coeficient egal de activitate este necesară o concentrație cu atât mai mică de ioni, cu cât este mai mare valența lor. Pe baza valorilor concentrației de coagulare, existente în literatură, Ostwald¹⁾ a calculat coeficientul de activitate și a găsit că în toate cazurile el este aproximativ egal, adică coagularea cu electroliți de diferite valențe se produce la f egali, sau cu alte cuvinte, la intensități egale ale câmpului interionic.

Pe baza celor spuse se dă o bună interpretare cantitativă regulii valenței lui Schulze-Hardy. Se obține o exprimare cantitativă a influenței concentrației solurilor asupra cifrei de coagulare, a fenomenului zonelor de coagulare, a antagonismului ionilor și a altor cazuri de coagulare.

Elaborarea acestei teorii a fost începută de curând. Lucrările ulterioare în această direcție vor arăta universalitatea ei.

Tabela 53

Relația între molaritatea și valența cationilor	
Valența cationului	m
1	0,096
2	0,0022
3	0,00022
4	0,000040
6	0,000004

1) Wo. Ostwald, Usp. chim. 9, 559 (1940) (trad.) articol în K. Z. 1935—1940.

XXII. OBȚINEREA SISTEMELOR DISPERSE ÎN MEDII LICHIDE PRIN METODA PEPTIZĂRII

I. NOȚIUNI DESPRE METODELE DE OBȚINERE A LIOSOLURILOR

Sistemele coloidale se găsesc, după gradul lor de dispersiune între sistemele dispersate molecular și microscopic, cu limitele de dispersiune cuprinse între 10^5 până la 10^7 . Deaceia, obținerea liosolurilor se poate efectua prin: 1) metoda dispersiunii (gradul de dispersiune se mărește); 2) metoda condensării (gradul de dispersiune se micșorează); 3) metoda peptizării (gradul de dispersiune rămâne aproape invariabil).

Vom începe cu metoda peptizării, căci metodele de condensare și dispersiune sunt indestructibil legate de peptizare la formarea solurilor stabile. Aducerea sistemului până la un grad de dispersiune coloidal nu dă soluri stabile. Este necesar de a obține din particula dispersă un micel, care să conțină înafara de nucleul interior (particula dispersă) și un înveliș format din stratul icnic difuz (potențialul ζ) și liosferă.

În prezența emulgatorilor și stabilizatorilor dispersiunea sistemului rămâne mult timp neschimbată, căci particulele nu coagulează și nu se contopesc în mase mari, puțin disperse (de ex. stratifierea emulsiilor).

La metoda peptizării substanța este deja dispersată până la gradul necesar. Trebuie găsită numai o substanță — peptizatorul — care să treacă sistemul dispers obținut în starea de sol.

Să cercetăm formele de peptizări care se întâlnesc mai des¹⁾ și anume: 1) peptizarea precipitatelor cu electroliți; 2) peptizarea la spălarea precipitatelor; 3) peptizarea cu substanțe tensioactive; și 4) peptizarea complexă.

2. FORMELE PEPTIZĂRII

Peptizarea precipitatelor cu electroliți constă din următoarele: precipitatele substanțelor insolubile obținute prin reacții

1) Wo. Ostwald, K. Z. 43, 249 (1927).

chimice se tratează cu o soluție de electrolit — **peptizator**; prin această precipitatul trece într'un sol. De ex., dacă vom lua un precipitat proaspăt și spălat de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și îi vom adăuga puțină soluție de FeCl_3 sau de alte cloruri analoge, sau de HCl , atunci, după agitare, se observă trecerea precipitatului într'o soluție de culoare roșie-brună, caracteristică solului de hidroxid de fier.

Particulele disperse ale precipitatului, care au de obicei o slabă sarcină electrică, capătă sub acțiunea peptizatorului o sarcină electrică atât de mare și un nivel lichid, încât forțele de atracție între moleculele precipitate se distrug și acestea, despărțindu-se una de alta, capătă mișcarea browniană; aceasta se poate observa cercetând fenomenul la ultramicroscop (Zsigmondy). E clar, că o asemenea despărțire a particulelor e posibilă numai în acel caz, când ele nu s'au contopit încă puternic în precipitat și cât nu s'a produs cristalizarea, care duce la contopirea lor în agregate solide. Precipitatele proaspăt obținute satisfac toate aceste condiții și de obicei se peptizează ușor. Din motivele expuse, precipitatele vechi se supun cu greu peptizării. Îmbătrânirea precipitatelor duce la micșorarea capacității lor de peptizare.

Astfel, procesul de peptizare este inversul coagulării; în timp ce, în cazul coagulării, trebuia micșorat potențialul ζ până la un minim anumit, după care coagularea devenea vizibilă, în cazul peptizării trebuia mărit potențialul ζ până la o oarecare valoare limită, pentru ca peptizarea să înceapă. Vom denumi acest potențial — **potențial critic**. Totuși, trebuie reținut că potențialul critic al coagulării și cel al peptizării nu coincid; pentru peptizare e necesară o valoare mai mare a potențialului ζ . În cazul coagulării, particulele mobile, încărcate electric, pierd, datorită coagulantului (electrolitului) prin adsorbția ionilor, sarcina lor, se atrag ușor în timpul ciocnirii și, adunându-se în fulgi, formează un precipitat. La peptizare, tot din cauza fenomenului de adsorbție a peptizatorului, particulele precipitatului capătă din nou sarcină electrică și trec în soluție. Acest punct de vedere asupra peptizării a fost emis de Zsigmondy¹⁾ și Svedberg²⁾.

În cazurile citate peptizatorul este un electrolit, care câteodată este capabil să reacționeze cu substanța precipitată. Astfel, în exemplul nostru de peptizare a precipitatului de hidroxid de fier cu clorură ferică sau HCl , primul peptizator poate da

1) R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 175, 177, 227, Leipzig 1925.

2) T. Svedberg, *Chimia coloizilor* (trad.) 13 M. 1930.

prin reacție săruri bazice, solubile în apă, iar celălalt — clorură ferică. Trebuie reținut însă că această cantitate de peptizator necesară procesului de peptizare este mult mai mică decât cea necesară pentru reacția chimică respectivă. Astfel, în exemplul citat, pentru peptizarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cu acid clorhidric trebuie numai 1/100 sau 1/1000 din cantitatea necesară pentru dizolvarea precipitatului sub formă de FeCl_3 .

La peptizare nu se observă raporturi stochiometrice între cantitatea de peptizator și cantitatea de sol peptizat.

Asupra peptizării are influență nu numai ionul, care comunică sarcina sa particulei, ci și ionul opus, ceea ce a fost observat de Wo. Ostwald¹⁾ la peptizarea hidroxidului de aluminiu cu diferiți acizi. Tabela 54 arată că procentul de precipitat de $\text{Al}(\text{OH})_3$ luat, se peptizează cu acizi anorganici, care au o concentrație aproape identică de ioni de hidrogen.

Tabela 54

Peptizarea hidroxidului de aluminiu cu acizi
(Concentrația acizilor 0,004N)

Acidul	pH	Cantitatea de $\text{Al}(\text{OH})_3$ peptizat	
		în procente	în milimoli
HCl	2,77	17,99	1,80
HBr	2,71	4,65	0,47
HI	2,70	4,16	0,42
HNO_3	2,74	4,40	0,34

Acizi ca acidul fosforic și sulfuric nu au acțiune peptizantă; mai mult decât atât, este suficient de a adăuga soluțiilor de hidroxizi o cantitate foarte mică din acești acizi, pentru a produce coagularea. Aceasta denotă că la acest fenomen au loc și reacții chimice.

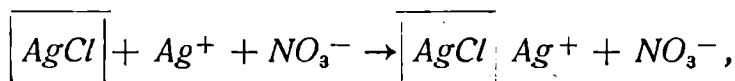
Lucrările lui Dumanschi și Simonova²⁾ au arătat că la peptizarea precipitatului de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cu ajutorul FeCl_3 , adăugarea unor mari cantități de sulfat alcalin nu numai că nu împiedică peptizarea, ci dimpotrivă, o ușura, în timp ce cantitățile mici de sulfat adăugat, opresc complet peptizarea.

1) Wo. Ostwald, K. Z. 43, 276 (1927).

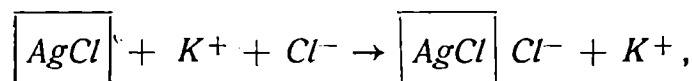
2) A. Dumanschi și V. M. Simonova. J. O. H. 1 1229 (1936).

De cantitatea peptizatorului adăugat depinde dispersiunea particulelor și anume: la cantități mici se formează particule de ordin superior, iar la cantități mari — particule primare; când cantitatea de peptizator devine considerabilă, pot începe reacții chimice.

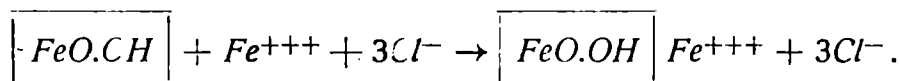
Procesul peptizării particulelor de structură cristalină cu electroliți se explică foarte bine pe baza considerațiilor lui Fajans asupra adsorbției. De ex. peptizarea precipitatelor halogenurilor insolubile de argint se efectuează ușor cu concentrații mici de sare solubilă de argint (AgNO_3) sau de halogenură alcalină (KCl , KBr). Aici, în cazul unui exces de ion Ag^+ în soluție, se obține un sol electropozitiv, iar în cazul unui exces de ion de halogen, se obține un sol electronegativ. Reprezentând particula coloidală prin formula înscrisă în dreptunghi, se poate exprima peptizarea sării halogenate de Ag prin schema următoare:



din care se vede că din particulele electric neutre ale precipitatului de clorură de argint se obțin miceli încărcăți pozitiv. În cazul unui exces de ioni de Cl se obține un sol electronegativ și anume:

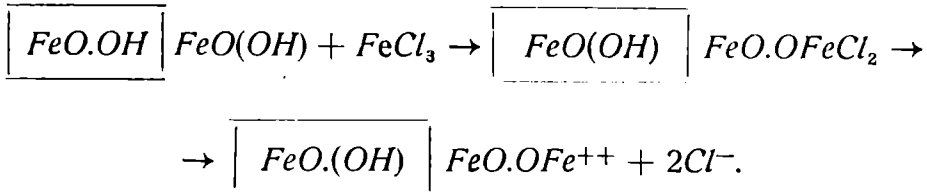


În acest din urmă caz s'au obținut miceli electronegativi de clorură de argint. În mod analog se pot prepara hidrosoluri pozitive și negative de AgBr și AgI . Peptizarea precipitatului de hidroxid de fier cu clorură ferică poate fi explicată prin aceeași schemă. Particulele de hidrat feric constă din cristale foarte mărunte, în a căror rețea cristalină se găsesc atomi de fier. Din soluția peptizatorului pot pleca, pentru complectarea cristalelor, numai ioni pozitivi Fe^{+++} care, adsorbindu-se (la cristalizare), dau un micel electropozitiv:



Acest caz de peptizare este în legătură cu o reacție chimică. Moleculele superficiale ale hidroxidului de fier reacționează cu

FeCl₃, formând la suprafață săruri bazice, care, disociindu-se electrolitic, transmit micelului o sarcină electrică:



În mod analog poate fi explicată și peptizarea altor hidrați ai metalelor grele. Solul de hidroxid a fost cercetat foarte amănunțit încă de pe timpul lui Graham și acestui sol îi este consacrată o vastă literatură.

Din această literatură fac parte lucrările lui Duclaux¹⁾, Malfitano²⁾, Pauli³⁾ ș.a. Din exemplele citate se vede că stratul superficial de molecule trimite ioni, conferind astfel o sarcină electrică micelului. Un astfel de strat, care se deosebește din punct de vedere chimic de nucleul interior al micelilor diferitelor săruri, poartă numele de **complex ionogen** (Pauli) și poate fi reprezentat sub formă de ion complex, legat solidar de suprafața particulei. De ex., pentru cazul solurilor de AgCl avem un ion complex (AgClAg)⁺ legat de suprafață, și anionul lui, în echilibru cu el, care trece în stratul ionic difuz și în mediul intermicelar. Complexul ionogen [AgClAg]⁺, Cl⁻ determină sarcina electrică pozitivă a hidrosolului de AgCl. În mod analog, complexul ionogen [AgCl.Cl]⁻K⁺ determină sarcina negativă a hidrosolului de AgCl, obținut în prezența unui exces de KCl. În locul ionilor Cl⁻ și Ag⁺ pot fi ioni isomorfi. Aceleași complexe ionogene se formează și pe particulele altor halogenuri de argint. Solul electronegativ de As₂S₃ are un complex de compoziția [As₂S₃.HAs₂S₄]-H⁺. Pentru peptizarea și obținerea hidrosolului nu este necesar ca toate punctele suprafeței să adsoarbă ioni respectivi ai peptizatorului. Fajans și Frankenberger⁴⁾ au găsit că pentru prepararea solului de AgBr este suficient ca 1/4 până la 1/10 parte din suprafață să adsoarbă ioni Br⁻.

Argila puternic dispersă, peptizându-se cu soluții slabe alcaline, dă o turbureală stabilă. În acest caz, ionul hidroxil, ad-

1) J. Duclaux, C. r. 140, 1468, 1544 (1905); K. Z. 3, 126 (1908); J. chim. phys. 5, 29 (1907).

2) G. Malfitano, C. r. 139 1221 (1904).

3) W. Pauli, E. Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien, 1929.

4) K. Fajans u. W. Frankenberger, Z. phys. ch. 105, 255, (1923).

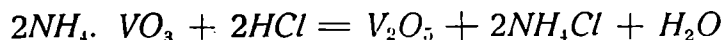
sorbindu-se, comunică particulelor argilei o sarcină negativă. Globulele insolubile în apă se peptizează cu soluții de săruri alcaline. Aici sunt date numai câteva exemple de peptizare la adsorbția electroliților; în practică se întâlnesc multe asemenea exemple. Toate explică formarea potențialului ζ la adsorbția ionilor pe particulă.

Peptizarea, la spălarea precipitatelor este foarte asemănătoare cu cea precedentă și se explică prin aceleași fenomene.

În chimia analitică se cunoaște un șir de exemple, când, la spălare, precipitatul trece prin filtru. De obicei, precipitatul se obține în prezența unui mare exces de electroliți, și în consecință este imposibilă formarea unui important strat ionic difuz și potențialul ζ este mic. La spălare se produce o diluare puternică a soluției de electrolit, iar când concentrația va deveni într-atât de mică încât să se poată forma o considerabilă sferă ionică difuză, se va produce peptizarea cu formarea hidrosolului. Acest fenomen de peptizare se observă bine la spălarea precipitatului de AgCl obținut prin reacția $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl}$.

Următoarea experiență ilustrează o asemenea peptizare: un precipitat proaspăt obținut și spălat de sulfură de cadmiu se suspendă în apă și prin suspensia obținută se trece hidrogen sulfurat. Treptat, se produce peptizarea și se obțin soluri galbene de CdS.

Un alt tip de peptizare la spălare este prepararea hidrosolului de pentoxid de vanadiu, conform reacției:



și la spălarea ulterioară pe filtru a precipitatului roșu format. După ce se spală cea mai mare parte de NH_4Cl , V_2O_5 va începe să se dissolve. În acest caz, particulele de V_2O_5 reacționează la suprafață cu apa, dau acid vanadic, care rămâne adsorbit la suprafață, și formează un strat ionogen, compus din acidul $(\text{V}_2\text{O}_5)_n \cdot \text{HVO}_3$. Disociația acestui acid conferă micelului o sarcină negativă¹⁾.

Ca exemplu de peptizare cu substanțe tensio-active, bazată pe fenomenul de adsorbție pură, se poate cita cazul peptizării cărbunelui animal cu acizi organici (acidul picric) sau cu sărurile acizilor, de ex. oleatul sau stearatul de natriu.

1) A. Dumanschi, J. R.F.H.O. 54, 803 (1923).

Caolina se peptizează cu acizi humici, oxidul de fier cu oleat de sodiu și oxidul de aluminiu cu alizarină¹⁾.

Aceste cazuri de peptizare au fost cercetate în capitolele despre emulsii și suspensii.

Mulți coloizi liofili sunt peptizatori buni, acțiunea lor peptizantă explicându-se prin formarea unui înveliș liofil în jurul particulei disperse.

În afară de cazurile de disolvări coloidale cercetate, se cunoaște și cazul peptizării prin **autodisolvarea substanței coloidale**. Această formă de peptizare se observă la disolvarea sistemelor polidisperse, care au fracțiuni cu grade de dispersiune moleculare și coloidale. Frațiunea moleculară, ușor solubilă, adsorbindu-se la suprafața celei dispersate coloidal, o peptizează și o trece în soluție. Avem un asemenea caz de peptizare la disolvarea agarului, a gelatinei (Lipatov) în apă, a cauciucului și a derivaților celulozei în solvenți organici.

În exemplele arătate, peptizatorul era o oarecare substanță chimică definită. Se cunosc însă cazuri, când, pentru peptizare, sunt necesare două substanțe, fiecare în parte nefiind peptizatori; în acest caz, peptizarea se numește **complexă**. De ex., hidroxidul de fier nu se peptizează, sau se peptizează foarte puțin numai cu zahăr sau numai cu alcaline, în timp ce amestecul de zahăr cu o substanță alcalină este un peptizator foarte bun, iar soluțiile obținute se încarcă negativ.

După cum au arătat numeroasele experiențe făcute de autor și elevii lui²⁾, un fenomen analog de peptizare se observă și la alți hidroxizi ai metalelor grele.

În afară de zahăr se pot lua și alți compuși oxigenați: alcooli poliatomici, diverse zaharuri, oxiacizi. Este foarte lesne a se studia toate aceste cazuri de peptizare, folosind diagrama triunghiulară (pag. 318).

3. REGULA PRECIPITATULUI

Hardy³⁾ și Mellanby⁴⁾ (1905) au arătat că solubilitatea globulinei la peptizarea cu electroliți, la o concentrație și cantitate constantă de peptizator, depinde de cantitatea de precipitat luat

1) A. Buzagh, K. Z. 43, 220 (1923).

2) A. Dumanschi și V. M. Simonova, J.R.F.H.O. 52, 769 (1930); J. O. H. 1, 209 (1931); A. Dumanschi și L. Crapivina, J.R.F.H.O. 62, 1713 (1931); A. Dumanschi și B. Pucicovschl, J.R.F.H.O. 62, 2249 (1930) ș. a.

3) W. B. Hardy Britt. J. Physiol. 33, 251 (1905).

4) J. Mellanby, Britt. J. Physiol. 33, 358, (1905).

(o oarecare cantitate de precipitat nu se disolvă), ceea ce nu se observă la o solubilizare obișnuită: concentrația unei soluții saturate depinde de temperatură, iar nu de cantitatea de substanță care se disolvă. Actualmente se atribuie o mare importanță acestei dependențe¹⁾. Wo. Ostwald²⁾ și Buzagh³⁾ au stabilit o relație între cantitatea de precipitat luat pentru peptizare și cantitatea de substanță ce a trecut sub formă de sol (la o cantitate constantă de peptizator) și au denumit această relație **regula precipitatului**. Această regulă constă din următoarele: 1) solubilizarea coloidală la peptizare depinde de cantitatea de precipitat ce se solubilizează, 2) la mărirea cantității de precipitat, solubilitatea întâi crește, atingând un maxim, iar apoi scade la zero.

Compoziția și proprietățile solurilor obținute la diverse raporturi între precipitatul luat și peptizator nu sunt aceleași; cu cât este mai mult precipitat, cu atât solul e mai puțin dispers.

O consecință a regulii precipitatului este coagularea soluției din cauza adăugării unui exces de precipitat, din care, prin peptizare, s'a obținut solul. Astfel, solul de hidroxid de aluminiu poate fi coagulat printr'un exces de hidroxid de aluminiu sau alt hidrat analog.

Dacă vom lua cantități egale de precipitat și le vom peptiza cu diferite cantități de peptizator, păstrând tot timpul constant volumul soluției, adică variind concentrația c , atunci, la cantități mici de peptizator, se va produce numai o adsorbție a acesteia fără ca precipitatul să se dissolve (nu se formează sol); la o mă-

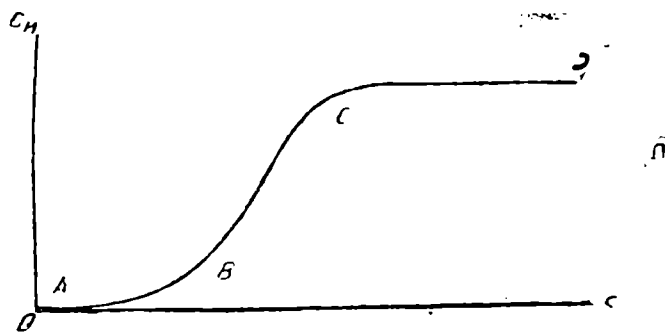


Fig. 114.

-
- 1) S. P. L. Sørensen, J. Ann Ch. Soc. 47, 457 (1925).
 - 2) Wó. Ostwald, K. Z. 41, 163 (1927); 43, 227, 249 (1927)
 - 3) A. Buzagh, K. Z. 43, 215 (1927).

rire ulterioară a cantității de peptizator, se observă o mărire treptată a solubilității. La o cantitate și mai mare, solubilitatea crește repede, atinge limita și mai departe nu mai depinde de concentrația peptizatorului. Această relație se ilustrează bine prin curba OD (fig. 114). Partea inițială a curbei OA corespunde stadiului adsorbției peptizatorului; aici nu are loc solubilizarea, $c_k = 0$. Partea AB a curbei corespunde începutului peptizării — se obține un sol turbure cu particule puțin disperse (s'a atins potențialul critic). Partea BC a curbei corespunde peptizării cu obținerea solurilor, în special cu particule primare, din care a fost compus precipitatul luat. În sfârșit, partea CD a curbei corespunde situației în care procesul de peptizare s'a terminat, iar structura particulelor nu mai depinde de cantitatea de peptizator (particule primare). La cantități mari de peptizator se poate produce o reacție chimică între peptizator și substanța coloidală, iar corpul astfel obținut formează o soluție moleculară obișnuită. Deaceia schema stadiilor prin care trece substanța ce se peptizează are următorul aspect:

Precipitat cu particule aproape complet lipsite de sarcină electrică; potențialul ζ se apropie de zero.

Precipitatul adsoarbe peptizatorul; potențialul ζ a crescut.

Precipitatul inițial a adsorbit peptizatorul; potențialul a atins valoarea critică;

începutul peptizării.

Sol polidispers

Sol cu particule primare.

Reacție chimică cu formarea unei soluții.

Soluție obișnuită a produselor de reacție.

În această schemă se arată că starea finală a sistemului este o soluție adevărată, dar nu trebuie să se creadă că orice peptizator poate da o reacție chimică cu precipitatul și să formeze corpuri într'adevăr solubile.

4. VITEZA DE PEPTIZARE

Peptizarea se produce cu o viteză anumită, care însă nu este constantă în tot timpul procesului.

Începutul studierii cantitative a cineticii reacției de peptizare datează din anii 1920-1923¹⁾. Să cităm exemplul peptizării

1) Wo. Ostwald u. U. Schmidt, K. Z. 43, 276 (1927).

Al_2O_3 în soluții de acid clorhidric de diferite concentrații (fig. 115) 0,01N HCl — curba 1; 0,05N HCl — curba 2; 0,04N HCl — curba 3. Relația între cantitatea de substanță peptizată (în %)

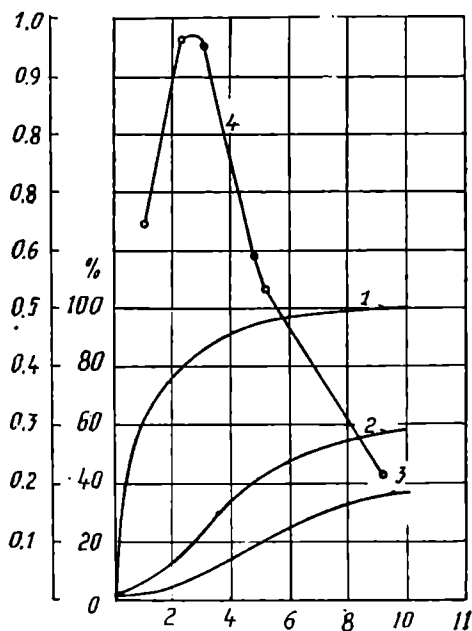


Fig. 115.

și timpul de peptizare τ la cantități mari de peptizator are caracterul unei curbe care crește repede, amintind curba care exprimă cinetica reacțiilor de ordinul I. La concentrații mici de peptizator curbele 2 și 3 au o formă de S, amintind curbele care reprezintă mersul unei reacții autocatalitice de ordinul I. Punctul de inflexiune a curbei se deplasează cu atât mai departe de originea coordonatelor, cu cât mai mică este cantitatea de peptizator. Cercetările au fost efectuate asupra precipitatelor proaspăt obținute de hidrați ai metalelor grele.

Buzagh¹⁾ dă o expresie matematică a vitezei.

$$\frac{dx}{d\tau} = (k + k'x)(x_{\infty} - x), \quad (129)$$

unde x este cantitatea de substanță peptizată după timpul τ ; x_{∞} cantitatea limită de substanță, care se poate peptiza, corespunzătoare timpului $\tau \rightarrow \infty$; k, k' — constante care depind de cantitatea de precipitat și de concentrația peptizatorului.

Ecuția (129) corespunde curbelor 2 și 3 în formă de S, (fig. 115). Variația vitezei de peptizare trece cu timpul printr'un maxim, după cum se vede pe curba 4, corespunzătoare curbei 3. Curbele 2 și 3 și ecuația (129) arată că în acest caz procesul decurge analog unei reacții chimice autocatalitice de ordinul I. Experiența arată că aceasta are loc în acele cazuri când peptizarea este legată de o îmbibare prealabilă a precipitatului. Când

1) A. Buzagh, K. Z. 44, 156 (1928); 78, 284 (1937).

imbibarea este mică, sau când concentrația peptizatorului este mare, adică $k > k' x$, atunci ecuația (129) ia forma

$$\frac{dx}{d\tau} = k(x_{\infty} - x);$$

integrând-o, obținem :

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}$$

În acest caz, viteza $\frac{dx}{d\tau}$ scade repede cu timpul.

În afară de concentrația peptizatorului, asupra peptizării mai influențează și proprietățile chimice ale precipitatului și peptizatorului, cât și starea precipitatului — dispersiunea și un grad de cristalizare mai mare sau mai mic. Deaceea, metoda de obținere a precipitatului influențează asupra capacității lui de peptizare.

Asupra peptizării are o mare importanță și amestecarea minuțioasă a precipitatului cu peptizatorul, ceea ce contribuie în primul rând la o mai bună pătrundere a peptizatorului spre miceli precipitatului, iar, în al doilea rând, contribuie la desprinderea micelilor din ghemuri și trecerea lor în stare de soluție.

Influența ultrasunetului¹⁾ accelerează simțitor peptizarea.

Temperatura arată o influență variabilă asupra vitezei de peptizare, totuși de obicei, viteza de peptizare crește cu temperatura²⁾.

5. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A PEPTIZĂRII

După cum s'a mai menționat, particularitatea caracteristică a solurilor constă în aceea că ele sunt sisteme cu trei componente. Ele se compun din trei elemente: fază dispersă, mediu de dispersiune și stabilizator (peptizator sau emulgator). Deaceea, studiul complet al sistemelor coloidale trebuie să se facă după regulile analizei fizico-chimice a unui sistem cu trei componente. Folosind această metodă și aplicând diagramele respective este ușor de studiat fenomenul peptizării. Prin studiul echilibrului

1) N. Sate u. S. Watanabe, K. Z. 50 (1935); 78, 277 (1937).

2) J. Lisiecki, Roczn. chem., 12, 815 (1932); Wo. Ostwald u. W. Gramm, K. Z. 62, 180, 324; 63, 93 (1933).

sistemelor chimice complexe s'a creat așa numita analiză fizico-chimică, care se aplică actualmente pe scară mare în chimia teoretică și practică. Dăm expunerea acestei metode după academicianul Curnacov¹⁾.

Problema fundamentală a analizei fizico-chimice este cercetarea cantitativă a însușirilor la variația consecutivă a compoziției unui sistem în echilibru al cărei rezultat este construirea grafică a diagramei „compoziție-insușire“.

Astfel apare o metodă geometrică de cercetare a transformărilor chimice. Obținem un model geometric exact al acelei funcțiuni, care trebuie să reprezinte relația între factorii fizici și chimici, care determină starea sistemului.

La studiul sistemelor coloidale, analiza fizico-chimică nu se aplica aproape deloc în acel sens larg care se observă în alte domenii ale chimiei. Existau numai unele slabe încercări de aplicare în anumite cazuri particulare. De exemplu, Wo. Ostwald²⁾ a studiat fenomenul de stratificare în sistemele coloidale, folosindu-se de metoda triunghiului lui Gibbs; apoi, de aceeași metodă s'a folosit McBain³⁾ la cercetarea săpunurilor și, în sfârșit, în ultimul timp, Mardles⁴⁾ a aplicat triunghiul lui Gibbs la studiul solubilității derivaților celulozei în solvenți micști.

În laboratorul autorului⁵⁾, analiza fizico-chimică a fost aplicată în mod sistematic la studiul a numeroase probleme din chimia coloidală.

Ca sistem de coordonate pentru construcția diagramei, s'a luat un triunghi echilateral. Vârfurile triunghiului reprezintă componentii puri, oricare din punctele de pe laturile triunghiului reprezintă un sistem de două componente, iar punctele din interiorul triunghiului — un sistem de trei componente A, B și C (fig. 116).

Să luăm un punct oarecare O din interiorul triunghiului și să ducem din el perpendicularele h_a , h_b și h_c pe laturi. Pe baza proprietății geometrice a triunghiului echilateral, suma perpendicularelor duse din orice punct este o valoare constantă, egală cu înălțimea triunghiului, adică:

1) N. Curnacov, Introducere în analiza fizico-chimică, L. 1925.

2) Wo. Ostwald, K. Z. 43, 131 (1927).

3) J. W. McBain, Colloid Chemistry J. Alexander, 1, 137 (1926).

4) E. W. Mardles, K. Z. 49, 11 (1929).

5) A. Dumanschi, J. R. F. H. O. 62, 1643 (1930); Usp. chim. 1290 (1932); Comunicări la institutul național de cercetări pt. chimia colozilor, Voronej, Nr. 1, 5 (1934).

$$h_a + h_b + h = H.$$

Pe baza aceasta, compoziția cantitativă a sistemului, reprezentat prin punctul O, va fi egală cu suma înălțimilor $h_a + h_b + h_c$ adică compoziția sistemului va consta din cantitatea h_a de substanță A, h_b de substanță B și h_c de substanță C. Diagrama se construiește în modul următor: din vârful B se duce o perpendiculară care se împarte în câteva părți egale (10 sau 100). Prin punctele obținute se duc drepte paralele cu laturile.

Se obține o serie de puncte de intersecție a acestor drepte, corespunzătoare compoziției sistemului reprezentat de acest punct.

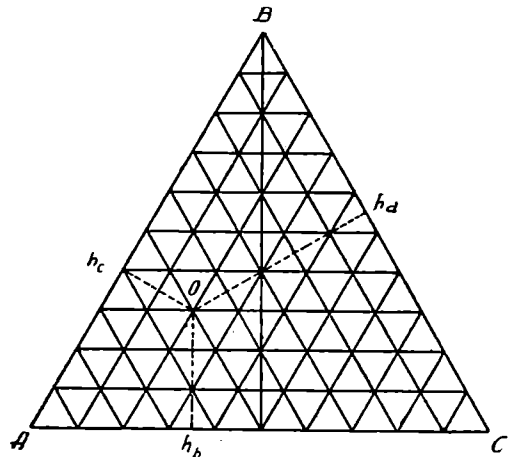


Fig. 116.

Acum se cercetează din punct de vedere cantitativ o proprietate oarecare a sistemului a cărui compoziție este reprezentată prin punctele triunghiului; de exemplu, se determină solubilitatea substanței obținute și această valoare se înseamnă în punctul respectiv.

Punctele de egală solubilitate se unesc prin drepte și se obține diagrama solubilității sistemului de trei componente. Proprietatea exprimată cantitativ se poate lua și pe perpendicularele duse din puncte și duce prin vârfurile perpendicularelor un plan — se va obține o diagramă spațială: solubilitate — compoziție. Experiența se conduce în modul următor: se iau trei componente și se amestecă întotdeauna în așa fel încât suma în greutate, socotită în grame, moli sau volum să fie întotdeauna o mărime constantă, iar raportul A: B: C să corespundă compoziției punctelor triunghiului.

Această metodă ne dă, pentru sistemele coloidale, într'un mod foarte sugestiv, un tablou complet al însușirilor sistemului pentru toate raporturile cantitative ale substanțelor. Prin această metodă se poate studia, de exemplu, fenomenul emulsionării, peptizării ș. a.

Trebuie însă avut în vedere, că în timp ce în sistemele cristaline se studiază prin această metodă sisteme care sunt deja în echilibru, în sistemele coloidale, unde există fenomenul de

îmbătrânire, diagramele obținute caracterizează un moment determinat din viața sistemului.

Studiind variația proprietăților cu timpul și introducând-o în triunghi vom obține o imagine complexă a transformărilor care se produc în sistemul coloidal pe toată durata vieții lui. Trebuie reținut că aplicarea legii fazelor la sistemele coloidale întâmpină dificultăți. Soluțiile coloidale, spre deosebire de cele adevărate, sunt sisteme polifazice.

La cercetarea fenomenului de peptizare trebuie studiată influența a trei componente: a peptizatorului, a substanței și a mediului. Pentru această se pregătește din timp o suspensie a substanței în apă (de concentrație pe cât posibil de mare) și soluția de peptizator. Apoi se desenează sistemul de coordonate. Alegând pentru amestec un volum cât mai comod — 10 sau 100 cm.³ — se fac amestecuri pentru toate punctele diagramei, ținând seama mereu că volumele amestecurilor trebuie să satisfacă întotdeauna condiția:

$$V = V_{\text{peptizator}} + V_{\text{suspensie}} + V_{\text{mediu}}$$

Astfel, vârful A va reprezenta substanța, vârful B, mediul și C, peptizatorul. Pe dreptele paralele cu AC se vor afla punctele amestecului cu o cantitate constantă de mediu, de ex. de apă. Pe dreptele paralele cu BC se vor găsi punctele amestecurilor cu o cantitate constantă de substanță, iar pe paralele la AB — punctele amestecurilor cu o cantitate constantă de peptizator.

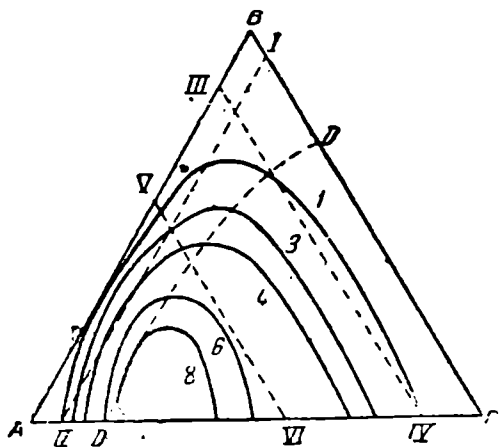


Fig. 117.

În fig. 117 este reprezentată diagrama peptizării hidroxidului de fier¹⁾ cu FeCl₃. Pe diagramă s'a luat cantitatea de Fe₂O₃ peptizat (grame în 100 cm.³). Linii continue reprezintă linii de egală concentrație a solului, **isopepte**, corespunzătoare solubilității 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; grame substanță în 100 m.³. Aceste isopepte sunt notate în fig. 117 cu cifre corespunzătoare indicilor de

¹⁾ A. Dumanschi și V. Simonova, J. O. H. 1 2,09 (1931); K. Z. 6), 39 (1932).

solubilitate (1, 3, 4, 6, 8). Linia punctată DD delimitează domeniul peptizării totale. Suprafața DABD reprezintă domeniul de peptizare în prezența precipitatului. Din partea inferioară a diagramei se vede că, în acest caz, la o cantitate mare de precipitat, peptizarea scade în apropierea lui A și scade deasemenea și la diluarea peptizatorului în apropierea vârfului B.

Regula precipitatului (a lui Buzagh-Ostwald) se deduce ușor din diagramă dacă se cercetează solubilitatea în lungul dreptelor paralele cu BA, de ex. după dreapta I-II, adică o cantitate variabilă de precipitat și o cantitate constantă de peptizator; din diagramă se vede că pornind de la punctul I spre punctul II (cantitatea de precipitat de Fe_2O_3 crește) trecem, printr'o peptizare crescândă, intersectăm isopeptele 1, 3, 4, ajungem în domeniul

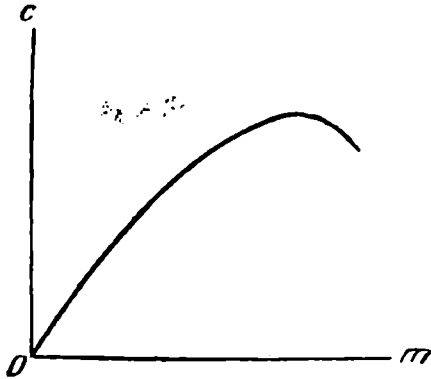


Fig. 118.

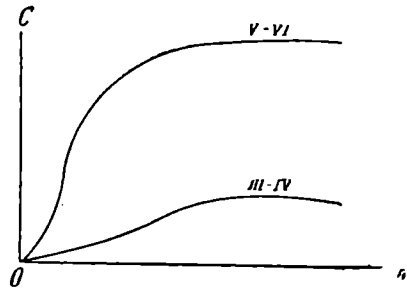


Fig. 119.

solubilității maxime și apoi, la creșterea ulterioară a cantității de precipitat, solubilitatea scade în direcția punctului II. Aceasta se vede bine pe fig. 118, unde pe axa absciselor s'a luat cantitatea m de precipitat de Fe_2O_3 , iar pe axa ordonateilor, solubilitatea lui c .

Pentru a studia solubilizarea la peptizare în funcție de variația cantității de peptizator, să luăm intersecțiile triunghiului după dreptele cantităților constante de Fe_2O_3 , adică după dreptele paralele cu latura BC, de ex. III-IV sau V-VI (fig. 117). Solubilitatea crește la început încet, apoi repede și ajunge la o valoare constantă la peptizarea totală. Curbele III-IV și V-VI, arătate în fig. 119, dau o imagine a acestei variații (pe axa absciselor s'a luat cantitatea n de peptizator).

Pentru a studia influența prezenței unui electrolit străin, ca mediu, se ia în locul apei pure o soluție de sare. Fig. 120 repre-

zintă diagrama pentru cazul peptizării aceleiași cantități de Fe_2O_3 în prezența $LiCl$, ca și în experiența de peptizare numai cu clorură ferică. În acest caz peptizarea decurge mai greu — isopeptele coboară înspre baza AC a triunghiului, iar în apropierea vârfului, unde cantitatea de sare este maximă, nu se observă deloc peptizare, ci se produce numai adsorbția $FeCl_3$ — isopeptele sunt negative; aceasta se vede bine pe fig. 121, dacă ne deplasăm pe drepte paralele cu BC de cantitate constantă de precipitat (vezi fig. 120). În acest caz, la cantități mici de peptizator, curba de absorbție trece sub axa absciselor; $LiCl$ este un anti-

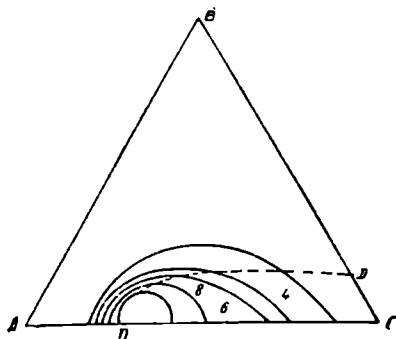


Fig. 120.

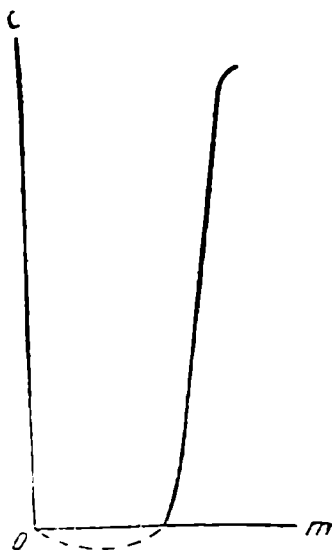
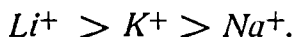


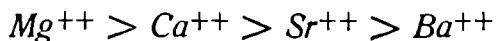
Fig. 121.

peptizator.

Dacă luăm în locul clorurii de litiu, KCl și $NaCl$, atunci după acțiunea peptizantă, primul loc îl ocupă $LiCl$, mult mai slab acționează KCl , iar $NaCl$ nu arată aproape nicio acțiune, adică se obține seria:



Comparând acțiunea ionilor bivalenți ai metalelor alcaline pământoase sub formă de cloruri, obținem seria:



Acțiunea anionilor monovalenți (Cl^- și Br^-) este aproape imperceptibilă. Acțiunea ionului SO_4^{--} este foarte energetică; cantitatea mică de ion SO_4^{--} oprește complet peptizarea precipitatului Fe_2O_3 .

Diagramele de peptizare obținute dau o imagine completă

a fenomenului cercetat. În diagramă se exprimă acest proces la toate combinațiile posibile ale componentelor. Având o astfel de diagramă, se poate rezolva o parte din probleme, de ex., după cum am văzut, regula lui Buzagh-Ostwald se deduce ușor din diagrama lui Dumanschi.

Rezultatele cantitative obținute prin studiul diagramelor triunghiulare de peptizare, au făcut să se pună problema anti-peptizatorului — o substanță care inhibează peptizarea. Problema reglării peptizării are o mare importanță în tehnică atunci când, la alcalinizarea unui cristaloid într'un sistem complex, are loc simultan procesul de peptizare care trebuie oprit. De exemplu, în procesul fierberii sucului de zahăr, la extragerea zahărului prin difuziune trebuie împiedicată peptizarea pectinei și a altor substanțe.

În afară de peptizarea hidroxidului de fier, au fost studiate peptizarea albuminelor¹⁾ și amidonului²⁾.

O diagramă analoagă se aplică deasemenea și la studiul procesului formării emulsiilor. În acest caz, vârful A al triunghiului reprezintă substanța ce se emulsionează, B — mediul și C — emulgătorul. Se obține o diagramă cu isopepte dispuse în aceeași ordine.

6. SOLURILE CA ELECTROLIȚI

Punctele de vedere expuse asupra structurii micelului, permit să se considere solurile ca fiind asemănătoare unor soluții de electroliți. Diferența (foarte mare) între aceste două sisteme constă în aceea că electrolițul este un compus chimic definit, pe când micelii sunt sisteme complexe, ale căror compoziție și însușiri depind de compoziția lichidului intermicelar; în acesta se găsesc întotdeauna niște electroliți, care pot fi foarte greu îndepărtați din sol fără a i se distruge stabilitatea.

Întrebuințarea membranelor coloidale (Duclaux, Dumanschi, 1905—1907), iar mai târziu a ultrafiltrelor (Bechhold, 1907) a permis o separare a mediului intermicelar, măsurarea conductibilității lui electrice K_1 și, cunoscându-se conductibilitatea electrică — K a solului înainte de filtrare, s'a putut determina conductibilitatea K_2 a solului însuși:

$$K = K_1 + K_2.$$

1) A. Dumanschi, E. Antonovici și M. Silaeva, J. H. O. 2, 297 (1932); A. Dumanschi și T. Tiajelova, J. O. H. 4, 951 (1934); O. Golosova, Koll. J. 2, 507 (1936).

2) A. G. Cuiman și O. Golosova, Koll. J. 2, 501 (1936).

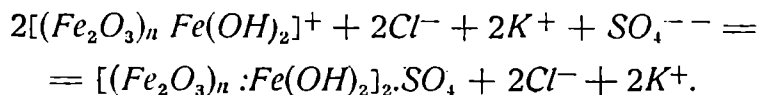
Comparând datele conforme conductibilității electrice cu determinările crioscopice ale solului și ale spațiului lui intermicelar¹⁾ s'a obținut imaginea noțiunii de „greutate echivalentă“ a micelului, adică s'a arătat că în echilibru cu micelul se află un mare număr de ioni (ioni contrari).

Aplicarea determinării concentrației ionilor în soluri și a titrării electrometrice, au permis determinarea destul de precisă a caracterului complexului ionogen și a numărului de ioni care se găsesc, atât liberi în mediul de dispersiune, cât și în echilibru cu micelul (Pauli²⁾ Rabinovici, Carghin, Pasanschi, Kruyt). Pe această bază s'au construit formulele micelilor, indicate de noi mai sus.

Aceste formule arată că particula coloidală poate avea caracterul unui anion sau cation; micelii pot fi considerați ca o sare, un acid sau o bază, care, în soluție, se disociază în ioni.

Micelii electroliți pot reacționa analog ionilor, care reacționând între ei, pot da compuși insolubili.

Fenomenul coagulării va corespunde astfel obținerii unor compuși insolubili, iar înlocuirea ionilor prin adsorbție va corespunde unei reacții de schimb de ioni, de ex.:



Vedem că aici se obține un micel insolubil de hidroxid de fer cu un complex ionogen nedisociat de sulfat de fer și schimbul de ioni Cl^- și SO_4^{--} prin adsorbție.

1) J. Duclaux, J. chim. phys. 7, 403 (1909); K. Z. 7, 73 (1910).

2) Wo. Pauli u. E. Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien, 1929.

XXIII. OBȚINEREA SISTEMELOR DISPERSE PRIN METODE CARE SUNT ÎN LEGĂTURĂ CU VARIAȚIA GRADULUI DE DISPERSIUNE

1. METODA DISPERSĂRII

Metoda dispersării presupune o mărunțire a substanței, ceea ce se efectuează prin cheltuirea unei energii oarecare. Este necesar de a cheltui energie, pentru a învinge forțele de atracție între moleculele corpului solid sau lichid (vom denumi forțele de atracție între moleculele din interiorul corpului — **coeziune**) și pentru a rupe stratul superficial. Când avem de a face cu o bucată mare dintr'un corp, trebuie învinse în primul rând forțele de coeziune și numai o foarte mică parte din energie se cheltuiește pentru distrugerea stratului superficial, adică pentru învingerea energiei superficiale. Când însă mărunțirea atinge un mare grad de dispersiune, atunci travaliul cheltuit pentru învingerea forțelor tensiunii superficiale devine considerabil și procesul de mărunțire trebuie condus într'un mod întrucâtva diferit, luându-se în considerație că trebuie micșorată influența forțelor superficiale. Aceasta se poate efectua prin introducerea de substanțe tensioactive care micșorează rezistența stratului superficial. Teoria acestei probleme a fost expusă mai sus.

După ce s'a obținut un sistem mărunțit, acesta trebuie **stabilizat**. Aceasta se poate realiza prin introducerea unei serii de substanțe care împiedică contopirea particulelor disperse obținute. Pelicula rezistentă de adsorbție care s'a format în jurul particulelor, cât și potențialul ζ pe care l-a căpătat particula, împiedică contopirea.

S-ar părea că cea mai simplă metodă de dispersare ar trebui să fie simpla sfărâmare mecanică; totuși, numeroase experiențe au arătat că prin măcinarea uscată nu se poate obține un praful cărui particule să fie mai mici decât 50—5 μ . Adăugarea unui lichid sau a unei substanțe oarecare, care nu reacționează chimic cu substanța ce se dispersează, contribuie în mare măsură

la procesul de dispersare, făcând posibilă obținerea particulelor de $\bar{5}-0,1\mu$.

Deaceea, tehnica măcinării folosește câteva metode: 1) măcinare pur mecanică, 2) măcinare mecanică cu adăugarea unei substanțe neutre (care să nu aibă acțiune chimică) și 3) măcinare mecanică cu adăugare de substanțe care au acțiune chimică evidentă.

Corpul măcinat capătă multe proprietăți noi și prețioase și deaceea măcinarea se aplică pentru cele mai variate scopuri practice. Din acest motiv sunt necesare metode de măcinare comode și ieftine. Capacitatea de acoperire a coloranților și plenitudinea nuanțelor lor depind, de exemplu, de gradul de măcinare. În industria textilă, este indispensabilă o măcinare fină a coloranților insolubili (indigoul).

Măcinarea fină este necesară în industria alimentară (cacao, ciocolată), la prepararea grafitului pentru unsori, la îmbogățirea minereurilor, etc.

Măcinarea mecanică se poate efectua în mojară și mori obișnuite și deasemenea în mori coloidale, special construite.

Prima moară coloidală a fost construită în anul 1920 de Plausson. Materialul de măcinat se introduce într-o asemenea moară împreună cu un lichid. Pentru a se evita o încălzire prea puternică se întrebuițează răcirea, căci experiența a arătat că temperatura nu trebuie să treacă de 60° .

P. Weimarn ¹⁾ a fost unul dintre primii care au cercetat condițiile de dispersare ale unui corp solid prin frecarea în mojară a unor oxizi insolubili, a unor sulfuri și cloruri în prezența zahărului și a altor compuși organici și a arătat că adăugarea de substanțe, care nu reacționează chimic, ușurează măcinarea în mare măsură.

Actualmente, este clară cauza datorită căreia măcinarea în prezența lichidelor și a soluțiilor de substanțe tensio-active, care udă corpul măcinat, decurge cu succes. Se produce o micșorare a durității, ceea ce contribuie la măcinare. În afară de aceasta, conform cercetărilor lui Dereaghin ²⁾, lichidele menționate pătrund în microfisurile care se produc la măcinare, lărgindu-le și contribuind astfel la desfacerea particulelor mari, obținute prin măcinare, în particule mai mici.

Experiențe analoage de măcinare au fost efectuate în laboratorul lui Svedberg ³⁾ (prin frecarea sulfurii cu ureea și disol-

1) P. Weimarn și Stein, Bul. S. P. B. Institutului de mine 4, 153 (1913).

2) B. Dereaghin și M. Cusacov, Isv. AN. U.R.S.S. OMEN 746 (1935).

3) N. Pihlblad, Z. phys. Ch. 81, 420 (1912).

Vararea ulterioară a amestecului în apă se obține o suspensie (restul de stabilă de sulf). Printr-o metodă analogă, s'a făcut măcinarea colorantului de anilină 2B, insolubil în apă. Măcinând îndigoul și sepia cu lactoză, Neuberger¹⁾ a obținut suspensii stabile în apă, iar la măcinarea prafurilor de Ag, Au, Cu a obținut suspensii nestabile.

O măcinare foarte bună se produce la agitarea mecanică a prafurilor metalice în diferite lichide. Se obțin suspensii foarte concentrate. De exemplu, solul de plumb în alcool ajungea până la concentrații de 10% și avea o viscozitate mare²⁾.

Calcitul în soluții apoase și toluenice de substanțe tensioactive (oleat de Na, roșu de alizarină în apă și acid oleic în toluen) se macină până la un grad mai înalt de dispersiune decât în solvent pur (N.Lubman). Cuarțul se obține mult mai ușor în formă de pulbere în soluții de zahăr și de $MgCl_2$ decât în apă pură.

Ca exemplu de aplicare a acțiunii chimice a lichidului la măcinare pot fi citate metodele de obținere a suspensiilor de SiO_2 , WO_3 , V_2O_5 și TiO_2 în apă, elaborate de Wegelin³⁾. Acești oxizi reacționează într-o oarecare măsură cu apa, dând mici cantități de acid, care conferă stabilitate particulelor suspensiei, dându-le sarcină electrică. Nu s'a reușit să se obțină în aceleași condiții suspensii de CuO , PbO_2 , ZnO , Fe_2O_3 și CaF_2 .

Wedekind⁴⁾ și Kuzel⁵⁾ au întrebuințat substanțe care au o acțiune chimică netă asupra corpului ce se macină. Prin metoda lui Kuzel s'a preparat o masă plastică de metale, dispersată coloidal, din care s'au obținut prin presare prin orificii înguste fire subțiri pentru becuri electrice.

Procedeele obținerii preparatelor după Kuzel constă din următoarele. Metalul (W, Mg, Si, Zn, Ti) se pulverizează prin frecare, apoi se tratează consecutiv cu un acid și cu alcalii, spălându-se în apă între aceste două operații. Prin aceasta se produce, fără îndoială, o reacție chimică. Aceasta contribuie la mărunțirea particulelor.

Din aceste metode fac parte și metodele de emulsionare în prezența unor emulgatori. Cercetările lui Nordlund⁶⁾, referitoare la obținerea unei emulsii de mercur, au arătat că emulsionarea poate fi efectuată prin două procedee: 1) pulverizarea picăturilor

1) H. Neuberger, K. Z. 43, 65 (1927).

2) E. Andronikasvili și I. Tzabadze, Koll. J. A. 323 (1941).

3) G. Wegelin, K. Z. 14, 65 (1914).

4) E. Wedekind, Z. Electroch. 9, 630 (1903).

5) H. Kuzel, Ost. Pat. Kl. 125 No. A, 2573 (1906).

6) J. Nordlund, K. Z. 26, 121 (1920).

și 2) formarea mai întâi a unor pelicule, care apoi prin rupere, dau naștere la picături.

Pentru a obține o emulsie după primul procedeu, mercurul se lasă să iasă cu presiune dintr'un capilar subțire pe un perete lateral de sticlă, spărgându-se astfel picăturile.

Pentru a obține o emulsie după al doilea procedeu, Nordlund trecea o soluție apoasă de citrat de potasiu printr'un tub de sticlă, cufundat în mercur. Se formau bule, care aveau un înveliș de mercur. Bulele de mercur se spărgeau, dispersând puternic mercurul.

În primul caz, emulsionarea se producea mai greu decât în al doilea. Se formează întâi o bulă de mercur, adică se obține o peliculă de mercur — un sistem cu grad de dispersiune unidimensional, care trece într'un sistem cu particule dispersate tridimensional. În practică avem adesea de a face cu acest caz de dispersare, când există o spumă care se distruge, cum se întâmplă de pildă, la fermentare. Plesnind, spuma produce în clădiri un aer foarte saturat cu umezeală, căci în acest caz are loc nu numai evaporarea, ci și formarea de ceață prin ruperea învelișului apos al spumei.

Dispersarea la distrugerea spumei se poate observa bine la ruperea bulelor de săpun într'o cameră obscură. La iluminarea laterală a bulei cu lumină puternică, se vede bine formarea ceții în momentul distrugerii. Picăturile rezultate se mișcă cu o viteză foarte mare — de la 14 până la 91 m pe secundă — iar viteza este cu atât mai mare cu cât pereții bulei sunt mai subțiri și raza ei mai mică ¹⁾.

Z. P. Cisova a reușit să obțină în laboratorul autorului, într'un mod foarte simplu, un praf de mercur, agitând mercurul cu o soluție de FeCl₃. Emulsia obținută se separă de lichid, se spală cu apă și se usucă. Mercurul uscat se păstrează un timp îndelungat sub formă de praf cenușiu. Praful de mercur conține și fier (stabilizator).

Trebuie menționate cazurile interesante de dispersare sub influența sarcinii electrice a suprafeței. În acest caz, sarcina electrică, dispunându-se pe suprafață și producând o întindere a acesteia, micșorează tensiunea superficială. Această sarcină a suprafeței unei vâne de lichid contribuie în mare măsură la dispersare. Auerbach ²⁾ a arătat că în acest moment se produce o dispersare

1) Ch. Boys, Bulele de săpun (trad.) 101, Petrograd, 1919.

2) R. Auerbach, K. Z. 38, 343 (1927).

puternică a lichidului — se formează aerosoli. Pe această bază, Auerbach a elaborat o metodă de dispersare a combustibilului lichid (1926).

O asemenea dispersare se observă și la deplasarea unei vâne încărcate electric într'un lichid rău conducător. Se obține astfel o emulsie puternic dispersă. O vână de apă încărcată electric, în ulei de parafină dă naștere la o emulsie puternic dispersă de apă în ulei.

În ultimul timp, pentru dispersarea corpurilor solide și lichide se folosește ultrasunetul (vezi pag.). De ex., dacă se iau două lichide nemiscibile (mercur-apă, ulei-apă), în câmpul puternic al ultrasunetului se obțin emulsiile concentrate. În afară de corpurile lichide, în apă se pot dispersa și corpuri solide, ca de ex. Sn, Pb, Bi, Cu, Ag și obține solurile lor și particule de ordinul 10^{-6} cm. (Rjevchin și Ostrovschi). Socolov a obținut soluri de Pb, Al, Zn, Cu, Fe, nu numai în apă, ci și în alte medii. Klaus a obținut soluri puternic disperse de Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Hg, Ag, Pb, Bi, Pt, Au

Din această enumerare se vede marea importanță pe care a dobândit-o ultrasunetul în domeniul chimiei coloidale ¹⁾.

2. METODA DE CONDENSARE

Faptul că sistemele coloidale se situează după gradul lor de dispersiune, între sistemele omogene și cele polifazice (bifazice) ne dă o indicație directă asupra formării acestor sisteme în punctele de trecere. Astfel, la temperaturile critice de fierbere a lichidelor, trecerea lor în starea de vapori este precedată de starea de dispersiune coloidală. Acelaș lucru se observă și la temperatura critică de dizolvare a două lichide nemiscibile. În jurul temperaturii critice se obțin, în primul caz, sisteme de tipul aerosolurilor, iar în al doilea caz, emulsiile.

Cercetând sistemele coloidale din acest punct de vedere, observăm că ambele cazuri de formare au loc în jurul temperaturii critice (mai sus sau mai jos); aici se observă formarea unui sistem coloidal la procesul de dispersare sau condensare. Din aceeași metodă face parte și modul de obținere a solurilor, suspensiilor și emulsiilor, prin care vaporii sau soluția se supun unei răcirii

1) G. Schmidt Usp. Chim. 5, 520 (1936); B. Bull. u. K. Söllner K. Z. 60, 253 (1932); N. Sata, K. Z. 71, (1935); Rjevchin și Ostrovschi; J. F. H. 6, 73 (1935); S. S. Urazovschi și I. G. Poloțchi, Kol. J. 5, 77 (1940).

puternice, sau se schimbă solventul cu un altul în care substanța să treacă din starea de soluție într'o stare de insolubilitate aproape completă.

Cercetând din acest punct de vedere general momentele de formare a solurilor, nu va fi greu de dat pentru cazurile ce ne interesează metodele de obținere a sistemelor coloidale prin dispersare și condensare

A doua condiție, care nu trebuie uitată, este menținerea gradului de dispersiune obținut, ceea ce este posibil prin introducerea unor stabilizatori corespunzători, care conferă particulei o sarcină, un înveliș de adsorbție și o sferă lichidă, formată din mediul de dispersiune. Drept exemplu de condensare a moleculelor într'o particulă cu dispersiune coloidală, vom cerceta condensarea vaporilor de metale în gaze sau lichide.

Nordlund a trecut vaporii de mercur prin apă și a obținut, datorită condensării vaporilor de Hg în vaporii de apă, o emulsiune de mercur în apă, cu un grad de dispersiune destul de mare. Prin metoda trecerii vaporilor prin apă se pot obține ¹⁾ soluri de S, Se și Te. Fürth ²⁾ a condensat pe suprafața apei sau a unui lichid organic, vaporii de metal, formați într'un arc voltaic, între electrozi metalici care se găseau în aer deasupra suprafeței lichidului și a obținut hidrosoluri de Ag, Pt, Au și Cu.

În mod analog s'au obținut soluri în alcool, benzen și glicerină.

Roghinschi și Șalnicov ³⁾ au dat o metodă mai perfecționată, bazată pe condensarea vaporilor metalici și nemetalici în vid pe suprafața unui lichid puternic răcit (cu aer lichid). Se obțin soluri cu un grad înalt de dispersiune, cu particule care conțin numai 27 atomi. S'au obținut hidrosoluri de Hg, Cd, S, P și organosoluri de Hg, Cd, Na, K, Rb, Cs în benzen, hexan, xilen, toluen, eter și alcool. Solurile obținute au fost stabile, foarte pure, dar polidisperse. Solurile metalelor alcaline au fost electronegative. Tot de aici fac parte și metodele clasice ale lui Bredig ⁴⁾ și Svedberg ⁵⁾ de pulverizare a metalelor în arcul voltaic sub lichid. În acest proces, vaporii de metal obținuți în arcul voltaic sub lichid, s'au condensat atât în vaporii lichidului, cât și pe suprafața lui în formă de bule, care înconjurau electrozii și dădeau soluri.

1) A. Guibier, Z. anorg. Ch. 152, 163; 155, 199 (1925); 158, 99 (1926).

2) R. Fürth, K. Z. 34, 224 (1924).

3) S. Roghinschi și A. Șalnicov, K. Z. 43, 67 (1927); J. F. H. 4, 367 (1933); A. Rabinovici și A. Carguin, J. F. H. 2, 63 (1931).

4) G. Bredig, Z. anorg. ch. 951 (1898); Z. Elektroch. 4, 514 (1898).

5) Th. Svedberg, K. Z. 1, 229, 257 (1906).

Pentru pulverizarea electrică Bredig lua două sârme metalice 1 și 2 (Fig. 122), ale căror capete erau cufundate în apă (sau în alt lichid), pe care le lega printr'un resort cu o sursă de curent electric. Trecând un curent continuu de 5—10 A și 80—110 V, el obținea sub lichid un arc voltaic, datorită căruia se produceau în lichid vâne de sol metalic. Cum lichidul se încălzea, vasul se plasa într'un alt vas, umplut cu gheață. Prin această metodă s'a putut obține ușor hidrosoluri de Ag, Au, Pt; adăugarea la apă a unei mici cantități de NaOH permite să se obțină soluri mai disperse, bine colorate. Solul rezultat este impurificat cu particule mai mari, iar în cazul lichidelor organice, el este impurificat cu produsele descompunerii lor prin încălzire.

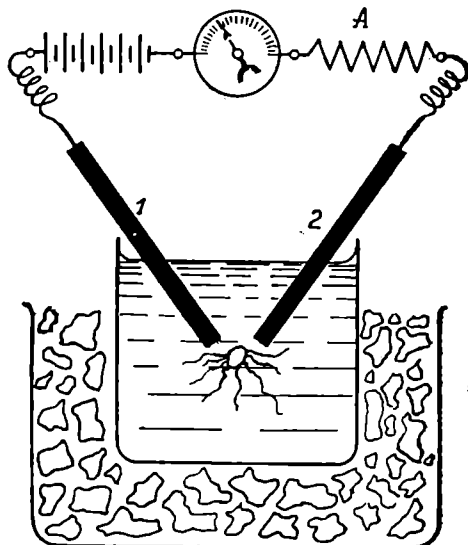


Fig. 122. Aparatul lui Bredig pentru pulverizarea electrică.
1, 2 = sârme metalice; R = reostat.

Svedberg¹⁾ (1907) a studiat sistematic procesul obținerii solurilor cu ajutorul arcului voltaic, împărțind procesul în două: 1) obținerea arcului și evaporarea în el a materialului din care sunt făcuți electrozii, cât și fenomenul de pulverizare a particulelor de metal topit care însoțește fenomenul și 2) condensarea vaporilor obținuți în vaporii mediului lichid din jurul electrozilor și la limita de separație între două faze: lichid și vaporii. O atenție deosebită a fost îndreptată spre aducerea la minimum a procesului descompunerii lichidului. S'a stabilit că arc produs de un curent de înaltă frecvență (10^{-7} până la 10^{-5} perioade pe secundă) produce întotdeauna în lichide soluri mai disperse și mai pure decât un arc de curent continuu sau de joasă frecvență. Cantitatea de metal care trece în sol, dispersiunea lui, calitatea metalului cu un grad mic de dispersiune și descompunerea lichidului depind de condițiile electrice din circuit: intensitatea curentului, capacitatea, selfinducția, rezistența, lungimea arcului ș. a. și apoi de natura electrozilor și a lichidului, cât și de temperatură.

1) Th. Svedberg, Nova Acta Reg. Soc. sci. upsalensis (IV), 2, Nr. 1 (1907); K. Z. 1, 229, 257 (1906).

Mărimea capacității la o selfinducție și rezistență mică în conturul oscilant, contribuie la micșorarea descompunerii mediului. Temperatura joasă nu arată o influență vizibilă asupra gradului de pulverizare a electrozilor, dar coboară simțitor descompunerea lichidului. Păstrarea condițiilor indicate dă un sol foarte pur.

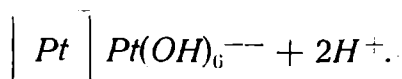
Se obțin soluri puternic dispersate cu particule de următoarele raze în (milimicroni):

$Au = 2,8$; $Zn = 2,9$; $Pt = 3,8$; $Cd = 5,0$; $Sn = 12,6$; $Bi = 17$.

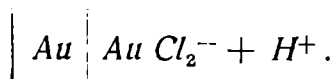
La temperatură joasă (-70°) s'au obținut soluri de metale alcaline (Na, K) în hidrocarburi și eter sub formă de soluri roșii și albastre. În afară de aceasta s'au obținut soluri în gaze lichefiate — de ex. în metan. Solurile metalice obținute erau de obicei electronegative.

Metalul reacționează întotdeauna la suprafață, formând compuși superficiali. Am cunoscut un exemplu de astfel de compuși, studiind proprietățile cărbunilor. Compușii superficiali obținuți sunt capabili să se disocieze electrolitic, formând un complex ionogen care determină sarcina micelului.

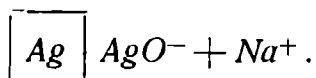
Astfel, la obținerea solului de Pt în apă se formează următorul compus superficial ¹⁾.



La obținerea solului ²⁾ de Au într'o soluție slabă de HCl se formează compusul:



La obținerea solului ³⁾ de Ag într'o soluție slabă de sodă caustică se formează:



Compușii superficiali indicați pot exista numai la suprafața de separație, legându-se prin forțe de afinitate chimică cu atomii

1) S. W. Pennycook, J. Ch. Soc. L. 121, 2108 (1928); 132, 618 (1929); K. Z. 49, 407 (1929); 54, 21 (1930).

Wo. Pauli u. E. Russer, K. Z. 58, 22 (1922).

Wo. Pauli u. F. Perlak, K. Z. 39, 195 (1925).

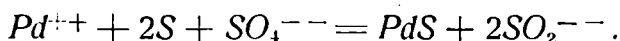
care se găsesc pe suprafața particulelor. Formulele citate arată că micelii au o sarcină negativă.

Vorbind despre proprietățile suprafeței cărbunelui, s'au descris experiențele de obținere a cărbunelui activ într'o atmosferă de hidrogen și de oxigen (A.N. Frumchin). În primul caz, suprafața cărbunelui a fost încărcată electronegativ, analog electrozului de hidrogen, iar în al doilea caz, au fost încărcate electropozitiv, analog electrozului de oxigen. S'a ajuns la rezultate analoge la obținerea solurilor de platină¹⁾ (încărcate pozitiv și negativ) prin metoda pulverizării. Acest fenomen s'a explicat prin aceea că și în cazul de față sarcina particulelor coloidale poate fi considerată, prin asimilarea particulelor, cu un electrod de hidrogen sau de oxigen. Singurul lucru care n'a fost pe deplin clarificat este ipoteza dacă se pot transfera proprietățile electricezilor mari asupra particulelor ultramicroscopice.

Introducerea în chimia coloidală a noțiunilor de compuși superficiali și de complex ionogen, are o foarte mare importanță pentru explicarea proprietăților micelilor.

Prin metoda electrică se prepară și hidrosolul de plumb. E' de la sine înțeles că acest sol nu reprezintă plumb pur, ci impurificat cu compuși oxigenați.

Supunând electroizei acidul sulfuric concentrat la o mare densitate de curent și la un potențial înalt, cu electrozi de aur, platină și paladiu se pot obține soluri de sulfuri metalice. Metalul trece întâi în soluție în stare de ioni, iar apoi intră în reacție :



Particulele solurilor obținute n'aveau sarcină electrică²⁾. O formare analogă a solurilor s'a observat și în acidul fosforic.

În locul condensării în stare de vapori se poate face condensarea și din soluții: 1) prin concentrare și 2) prin înlocuirea solventului. Posibilitatea aplicării primei metode a fost indicată de Weimarn³⁾. Răcind o soluție alcoolică de sulf cu aer lichid, el a obținut un sol de sulf. În mod analog s'au obținut solurile de Se și Te. Tot de aici face parte și metoda de obținere a hidrosolului de (MoO₃) din soluțiile apoase de acid molibdenic. La evaporarea treptată a apei se obține un sol puternic dispersat.

Metoda condensării, bazată pe înlocuirea solventului, se cunoaște demult. Perrin⁴⁾ a preparat prin această metodă emul-

1) N. A. Bach și N. A. Balașeva, J. E. H. 7, 43 (1936).

2) A. Voet, Rec. trav. ch. Pays-Bas, 53, 818 (1934).

3) P. Weimarn, K. Z. 2, 231 (1908); 11, 315 (1912).

4) J. Perrin, K. Beih 1, 221 (1910).

siile clasice de cauciuc și ceară. Pentru aceasta se prepară o soluție alcoolică dintr'o substanță oarecare și se amestecă cu un exces de apă, se obține o soluție suprasaturată de ceară (cauciuc) din care se condensează particulele coloidale. Proprietățile solurilor¹⁾ sunt diferite, în funcție de faptul dacă apa se toarnă în soluția alcoolică de ceară (sol *a*) sau invers (sol *b*).

Din aceleași metode face parte și metoda patentată de Svedberg a obținerii hidrosolului de acid palmitic.

Trecerea din starea de dispersiune moleculară în cea coloidală la înlocuirea treptată a solventului nu se produce instantaneu, ci printr'o serie de stadii cu formare de sisteme cu un grad de dispersiune tot mai mic. Wo. Ostwald²⁾ a cercetat această trecere asupra soluțiilor alcoolice de coloranți, înlocuind treptat solventul — alcoolul — cu apă, în care colorantul nu se dizolva.

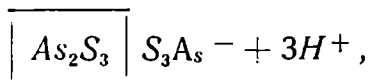
3. METODELE CHIMICE

Pentru prepararea solurilor prin metode chimice trebuie respectate următoarele condiții: în primul rând, trebuie să se formeze o substanță insolubilă în sensul obișnuit, în al doilea rând, particulele trebuie să crească treptat; în al treilea rând, particulele disperse formate, care adsorb sau se combină chimic cu excesul de substanță, luată pentru reacție, sau cu produsele secundare de reacție, trebuie să formeze pe suprafața lor compuși liofili (hidrofili), care să se disocieze electrolitic în mediu. Astfel, pentru obținerea solurilor stabile, o condiție esențială este formarea pe suprafața particulelor a unui compus solubil în apă care să dea un strat rezistent, legat de particulă. Experiența arată că, soluri deosebit de stabile se obțin în majoritatea cazurilor atunci când este posibilă formarea de compuși chimici între precipitatul separat și unul din reactivi (A. Dumanschi). De exemplu sunt foarte stabile solurile hidraților metalelor grele, obținute în prezența unui exces de sare a metalului greu. În acest caz, formarea sărurilor bazice din ce în ce mai complexe duce la apariția unui micel cu un nucleu format, mai mult sau mai puțin, dintr'o anhidridă, și cu suprafața formată din săruri bazice, capabile să se disocieze electrolitic, trimițând anioni (Cl^- , NO_3^- sau OH^-) în stratul difuz și conferind particulei o sarcină pozitivă. În primele momente ale formării particulei nu există încă un nucleu format din

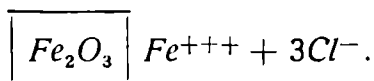
1) A. Rabinovici și R. Burstein, Bioch. Z. 182, 110 (1927).

2) Wo. Ostwald u. A. Quast, K. Z. 48, 156 (1929).

anhidridă și numai cu timpul (din cauza ușurinței cu care hidrații pierd apa) se produce o asemenea regrupare. Aceasta o indică și analiza roentgenografică, arătându-ne întâi o structură amorfă a substanței, care trece apoi într'una cristalină, roentgenograma arătând și structura de anhidridă a cristalelor. Astfel, nu se obțin roentgenogramele hidraților metalelor grele, ci ale oxizilor lor sau ale unor hidrați necomplecși (vezi cap. IV). Un asemenea strat ionogen a micelului, care este câteodată legat chimic sau adsorbit, conferă soluției stabilitate și determină însușirile lui caracteristice, ceea ce au arătat Duclaux și Malfitano încă în anii 1904—1913. Disociindu-se, stratul ionogen formează un înveliș ionic în jurul micelului și, în funcție de caracterul acestuia (dacă constă din anion sau cation), se obțin soluri încărcate pozitiv sau negativ. Ionii stratului difuz pot fi înlocuiți cu alți ioni, adică se produce o adsorbție de schimb, asemănătoare, după cum vedem, cu reacțiile ionice. Pe baza celor spuse, moleculele stratului ionogen pot fi, fie acizi, fie baze, care dau săruri prin reacție de schimb. În primul caz, solurile (negative) se numesc **acidoizi**, de ex. solul de sulfură de arsen.



În al doilea caz solurile se numesc bazoizi, de ex. solul hidroacizilor de metale grele



Am văzut la solurile halogenurilor de argint, că una și aceeași substanță (AgCl) poate da soluri atât de tip bazic, cât și acid.

Pe baza celor expuse, se vede că explicația formării micelilor nu se poate baza pe schemele simplificate de adsorbție; acest fenomen este mai complex. Schemele de adsorbție îl pot explica adesea, din cauză că însăși adsorbția este în foarte strânsă legătură cu chimismul și reprezintă una din căile pentru explicarea fenomenelor chimice.

Trecând la metodele chimice de obținere a solurilor, să ne oprim mai întâi asupra metodei obținerii solurilor metalelor prin reducere. Un sol metalic bine studiat și care se cunoaște demult, este hidrosolul de aur obținut încă în anul 1685 (Andreas Cassius) și cunoscut sub numele de „purpura lui Cassius”. Faraday (1857) a obținut preparate aproape pure reducând o soluție de clorură

aurică cu fosfor disolvat în eter. Se obțineau soluții roșii purpurii, iar câteodată albastre și violete.

Cercetări asemănătoare asupra metodei de obținere a hidrosolului de aur au fost făcute de R. Zsigmondy¹⁾ și colaboratorii lui (V. A. Naumov). Ca materie primă s'a luat clorura aurică și reductori: soluția de formalină în apă sau de fosfor în eter. Apa și ceilalți reactivi luați erau absolut puri, iar vasele din sticlă de Jena, căci sticla obișnuită, disolvându-se în apă, influența asupra dispersiunii solului.

Rețeta de preparare este următoarea: 120 cm³ de apă absolut pură se introduce într'un pahar cu o capacitate de 300-500 cm³ și se încălzesc până la fierbere. În timpul încălzirii se adaugă 2,5 cm³ soluție de H₂AuCl₄ (6g H₂AuCl₄ · 4H₂O cristalin, disolvat într'un litru) și 3 cm³ soluție de K₂CO₃ (0,18 N). Imediat după fierbere, se adaugă, agitând energic paharul, 3-5 cm³ soluție diluată de formalină (0,3 cm³ formalină comercială în 100 cm³ apă). Prin amestecare, după câteva secunde (cel mult după un minut) se produce reacția, însoțită de apariția unei colorații mai întâi deschisă care trece apoi într'una roșie intensă. Se obține un sol, având particule cu dimensiuni între 10 și 40 m μ. Soluția conține în jurul a 0,005-0,006% aur. Dacă se lucrează cu apă care n'a fost atât de bine purificată, se obțin soluri mai puțin fine de culoare albastră și violetă.

După părerea lui Zsigmondy, la începutul reducerii se formează o soluție puternic suprasaturată de aur în apă; în ea se formează centre de cristalizare pe care are loc separarea aurului sub formă de cristale foarte fine. Dacă se formează un mare număr de centre de cristalizare, dispersiunea solului este mare (soluri de culoare roșie intensă); dacă însă se formează un număr mic de centre, atunci dispersiunea este mică (soluri albastre turburi).

Se poate obține un sol de Au cu o dispersiune și mai mare, dacă se reduce o soluție de clorură aurică (cu un adaus de soluție slabă de K₂CO₃) cu câteva picături de soluție eterică de fosfor. Dacă acest amestec se lasă să stea câteva ore, apare treptat o colorație, care devine încetul cu încetul roșie. Se obține un sol puternic dispers, cu particule de aproximativ 2-3 m μ care nu pot fi decelate la un microscop cu fantă.

În afară de aceste două metode, Zsigmondy a mai propus o a treia, numită metoda germinativă. Ea constă din următoarele: se prepară un sol de aur prin reducerea clorurii aurice cu fosfor; solul constă din particule extrem de fine de aur cristalin. Această soluție se numește **soluție germinativă**. Acestui sol i se adaugă un amestec pentru obținerea aurului după metoda cu formalină.

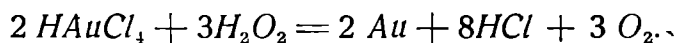
1) R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 4 Aufl., 149 (1922).

Pe cristalele extrem de fine ale soluției germinative, care sunt centre de cristalizare, începe cristalizarea aurului obținut sub formă de soluție saturată la reducerea HAuCl_4 cu formalină. Prin aceasta se produce o mărire a dimensiunii particulelor, fără ca numărul lor să crească. Această metodă dovedește că particulele coloidale de aur sunt cristaline.

În ultimul timp, Voigt ¹⁾ a elaborat o metodă pentru prepararea soluției germinative de argint și, cu ajutorul ei, a solurilor de argint.

Metoda germinativă este foarte importantă, căci ea dă soluri monodisperse cu particule de mărime dorită.

Dintre ceilalți reductori se întrebunțează apa oxigenată. Acest reductor este interesant prin aceea că H_2O_2 , descompunându-se în apă și oxigen, nu impurifică deloc solul cu produsele descompunerii sale. Nordensen ²⁾ a cercetat detaliat această metodă și a observat că și în acest caz se formează germeni pe care cresc particule, din cauza formării prin reducere a unei soluții suprasaturate de aur. Reacția decurge după ecuația :



În afară de reductorii citați se mai întrebunțează și hidrazina, CO, zahărul. Pentru o demonstrație în fața unui auditoriu este foarte ușor a reduce soluțiile de clorură aurică, slab concentrate, cu o cantitate mică de soluție foarte diluată de clorhidrat de fenilhidrazină; se obțin soluri de diferite nuanțe, în funcție de concentrația și temperatura soluțiilor ce reacționează.

Weimarn ³⁾ a obținut soluri roșii de aur, analoage solurilor lui Zsigmondy, reducând clorura aurică cu formalină în mediu alcalin fără să păstreze acea curățenie minuțioasă, necesară în metoda lui Zsigmondy. Pentru obținerea acestui hidrosol, Domanițchi ⁴⁾ întrebunța hidrocarburi nesaturate, Hamardarian ⁵⁾ întrebunța drept reductori alcaloizii.

În afară de aceștia, mulți autori întrebunțau diverși reductori pentru obținerea acestui sol.

Asupra procesului reducerii aurului, are o foarte mare influență iluminarea ⁶⁾. Iluminarea amestecului de $\text{HAuCl}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

1) J. Voigt, Z. ges. exp. Medizin, 54, 219 (1927).

2) Th. Svedberg, Formarea colozilor (trad.) 50 M. 1927.

3) P. Weimarn, K. Z. 48, 346 (1929).

4) N. J. Domanițchi, Usp. chim. J. 4, 1 (1919).

5) M. Hamardarian, K. Z. 49, 133 (1929).

6) H. Nordenson, K. Beih. 7, 110 (1915); J. Beaver u. R. H. Müller, J. Ann. Ch. Soc. 50, 394 (1908).

cu o lampă de mercur contribuie la formarea unui mare număr de germeni pe care se produce cristalizarea aurului; din această cauză, soluțiile iluminate dau soluri de aur cu un grad mare de dispersiune (fără iluminare se obțin particule de 90 m μ , iar cu iluminare se obțin particule de 10 m μ .)

Un alt sol bine studiat este hidrosolul de argint¹⁾, obținut analog aurului, tot prin reducere. Soluția apoasă de oxid de argint și deasemenea unele săruri ale lui cu acizi organici, se reduc foarte ușor. Procesul reducerii Ag₂O în apă, a fost studiat de Kohlschütter²⁾. Prin trecerea unui curent de hidrogen printr-o soluție de oxid de argint în apă (mai precis AgOH) reducerea se produce ușor și apare o colorație cărămizie.

Materialul din care sunt făcuți pereții vasului are o foarte mare importanță. Astfel, când reducerea are loc în vase de cuarț sau din sticlă obișnuită, se formează soluri mai disperse decât în vase din sticlă de Jena. În vase de platină, gradul de dispersiune este cel mai mic. Și aici se poate aplica metoda germinativă, drept soluție germinativă putând servi solul de aur sau de argint³⁾. Folosind soluția germinativă de argint se pot prepara soluri, reducând soluția de Ag OH cu ajutorul hidratului de hidrazină; se obțin soluri gălbui, găbene, verzi, albastre.

Pentru demonstrare în fața auditorului, se pot prepara soluri de argint foarte bune după Carry-Lie, prin reducerea AgNO₃ cu dextrină sau tanin. În acest scop se disolvă 24 g sodă în 1200 cm³ apă și acestei soluții i se adaugă 72 cm³ de soluție filtrată de tanin 4%. Apoi se disolvă 24 g AgNO₃ într-o cantitate mică de apă și această soluție se toarnă în porțiuni mici sub agitare în soluția preparată de tanin și sodă. Se produce o reducere rapidă, obținându-se un lichid de culoare închisă, care la diluare dă un sol roșu de Ag. În afară de reductorii citați, foarte multe alte substanțe dau hidrosoluri de Ag.

Analog aurului, la reducerea argintului are o mare însemnătate iluminarea. Voigt⁴⁾ accelera reducerea unei soluții slabe de AgNO₃ cu gumă arabică, iluminând amestecul cu o lampă de cuarț.

Sarcina solurilor metalice este de obicei negativă, ceea ce a fost explicat mai sus prin formarea unui strat ionogen pe suprafața

1) J. Voigt, Argintul Coloidal, Leipzig, 1929.

2) V. Kohlschütter, Z. Electroch. 14, 49 (1908); K. Z. 12, 286 (1913).

3) J. Voigt u. J. Neumann, Z. anorg. ch. 164, 409 (1927); 159, 140 (1928).

4) J. Voigt, K. Z. 48, 26 (1927).

particulei. De ex., particulele de aur au pe suprafața lor complexul $[AuX_4]$ — unde $X=Cl, Br, I$ sau OH ; particulele de platină — $[HPt(OH)_6]$ — particulele de argint — $[AgX_2]$ — unde $X=OH, HS$.

Prin metoda reducerii se pot prepara și solurile altor metale. Totuși, foarte multe soluri se obțin foarte nestabile și pentru a li se conferi stabilitate, ele se prepară în prezența coloizilor (liofili) de protecție, cum sunt pentru hidrosoluri gelatina, proteinele și produșii lor de degradare, dextrina ș. a.

Un mare număr de hidrosoluri dau în apă hidrați insolubili ai metalelor grele. Am cunoscut una din metodele de obținere a solului $Fe(OH)_3$, prin reacția între alcalii și o soluție de clorură ferică. Hidrosolurilor obținute după această metodă trebuie să li se adauge alcalii sau carbonat ¹⁾ ($NaOH, Na_2CO_3, (NH_4)_2CO_3, CaCO_3$) foarte încet, pentru ca agregarea moleculelor să se producă treptat formând întâi săruri bazice, care dau cu moleculele de $Fe(OH)_3$ sau $FeOOH$ ce se separă, agregate complexe, ce trec apoi în miceli²⁾. Deaceea cantitatea de alcalii adăugată trebuie să fie mai mică decât este necesar conform ecuației. Trebuie să existe întotdeauna un exces de sare a metalului greu. Nu este indiferent dela care sare se pornește; cele mai bune rezultate le dau nitrații și clorurile. Hidrosolurile obținute conțin întotdeauna ca impurități clorura sau azotatul metalului alcalin ($NaCl$); această impuritate poate fi eliminată prin dializă sau ultrafiltrare. Particulele solurilor poartă sarcini pozitive. Prin această metodă se obțin ușor hidrosolurile $Fe(OH)_3, Al(OH)_3, Cr(OH)_3, Zn(OH)_2$ ș. a. Rămâne deschisă problema compoziției chimice a particulelor coloidale. Există indicii, că din cauza nestabilității acestor hidrați substanța din care este compusă particula este, fie un oxid obișnuit, fără apă de hidratare, fie un hidrat incomplet. Astfel, s'a stabilit în multe cazuri, că hidroxidul coloidal de fier este un hidrat incomplet (hetit) $FeO \cdot OH$.

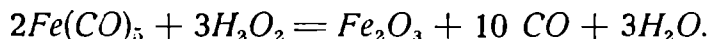
Cum multe săruri ale metalelor grele se hidrolizează ușor, existând în acest caz condiții favorabile creșterii treptate a moleculei până la un complex și apoi până la micel, hidroliza duce la formarea unui sol al hidratului. De ex., la turnarea soluției de $FeCl_3$ într-un mare volum de apă, la o încălzire ulterioară se obțin soluri cărămizii. La încălzire energetică și îndelungată hidratul pierde apa și se obțin soluri de culoare galbenă. Purificarea solurilor se face prin dializă. Se pot obține soluri foarte pure, care conțin o cantitate neglijabilă de impurități.

1) A. Dumanschi, A. Buntin și A. Cniga, K. Z. 41, 108 (1927).

2) A. Dumanschi, A. Buntin, S. Diacovschi și A. Cniga, J. R. F. H. O, 58, 326 (1926).

Sunt interesante metodele de obținere a hidrosolurilor prin acțiunea apei asupra unui metal în atingere cu mercurul. Când metalul cercetat se disolvă mai ușor decât mercurul, atunci, sub influența cuplului galvanic ce se obține, se produce oxidarea metalului, dacă acest cuplu se plasează într-o soluție a unei sări a acestui metal sau în acid diluat (HCl). Ruegg ¹⁾ a obținut prin această metodă un precipitat de $Al(OH)_3$ în formă de gel, care peptizându-se în prezența $AlCl_3$, trecea într'un sol. Pauli și Schmidt ²⁾, introducând aluminiu amalgamat în soluții de $AlCl_3$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, au obținut înafara hidrosolurilor obișnuite de $Al(OH)_3$ și soluri mixte din hidrații a două metale. Scheidt ³⁾ a obținut printr'o metodă analogă un sol de $Al(OH)_3$, utilizând apă pură. Prin aceeași metodă, Iacovlev ⁴⁾ a reușit să obțină un gel de $Mg(OH)_2$. Dacă în locul aluminiului se ia fierul ⁵⁾, se obține un sol $FeO.OH$.

Înafară de săruri se pot lua și compuși organo-metalici. Trătând, de ex., etilatul de fier cu apă, Grimaux ⁶⁾ și Thiessen ⁷⁾ au obținut soluri de hidrați (oxizi), care amintesc hidrosolurile metalice foarte sensibile la electroliți. Sarcina acestor soluri se schimbă ușor; în mediu acid particulele au sarcini pozitive, iar în mediu alcalin-negative. Freundlich și Voznesenschi ⁸⁾ au propus o altă metodă foarte ușoară care constă în acțiunea unei soluții de apă oxigenată asupra carbonului de fier :



Toate aceste metode dau soluri electropozitive de hidroxizi.

Există o metodă foarte lesne de pus în aplicare pentru obținerea solurilor electronegative ale metalelor grele. Această metodă a fost găsită încă în anul 1864 de Graham, și anume: unei soluții de sare a metalului greu i se adaugă întâi un compus organic oxigenat oarecare (un oxiacid, zahăr, alcool polivalent), iar apoi amestecul obținut se tratează cu un exces de alcalii; se obțin soluri electronegative stabile.

Folosind metoda peptizării complexe (pag. 311) Pickering ⁹⁾

1) K. Ruegg, K. Z. 41, 275 (1927).

2) Wo. Pauli u. E. Schmidt, Z. phys. Ch. 129, 199 (1927).

3) K. I. Scheidt, J. R. F. H. O. 60, 617 (1928).

4) A. G. Iacovlev, J. R. F. H. O. 60, 1551 (1928).

5) A. Dumanschi și Z. P. Ciseva, J. R. F. H. O. 62, 1132 (1930).

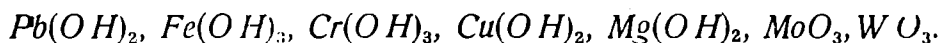
6) E. Grimaux, C. r. 98, 1485 (1884).

7) P. Thiessen u. O. Koerner, Z. anorg. ch., 180, 115 (1929).

8) H. Freundlich, K. Z. 33, 222 (1923).

9) J. Pickering, J. Ch. Soc. 107, 942 § 109, 235.

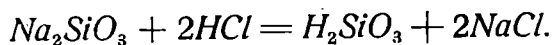
a obținut geluri și soluri din tartrați de cadmiu, cobalt, nichel, malați de nichel, zinc. Această metodă a fost aplicată și de alți savanți ¹⁾. În lucrarea lui Bachman ²⁾ se arată că gradul de dispersiune al solurilor obținute variază în funcție de cantitatea de alcalii adăugată. În laboratorul autorului ³⁾ s'a elaborat metoda de obținere a solurilor electronegative, pornind de la tartrați. S'au obținut hidrosolurile :



Soluția Fehling ⁴⁾ conține în compoziția ei hidroxidul de Cu în stare coloidală. Studiul acestor soluri a arătat că nu numai hidrații se găsesc în stare coloidală, ci și unii compuși ai acidului tartric cu acești hidrați. Variația considerabilă a multor proprietăți, de ex. variația rotației planului de polarizare și trecerea ei din dextrogiră în levogiră, colorația, etc., arată că formarea complexului care reprezintă particula coloidală este precedată de formarea de compuși, care devin din ce în ce mai complecși. Studiul fenomenului Tyndall arată că în acest caz variază puternic și gradul de dispersiune, trecând din cel molecular într'unul complex-molecular și coloidal. Această metodă a fost verificată mai târziu în laboratorul autorului pentru multe zaharuri și polizaharide, pentru alcoolii (manita și glicerina) și pentru mulți oxiacizi (malic, citric și glicolic).

Hidrosolurile acizilor insolubili și ale hidraților lor se obțin printr'o metodă analoagă cu cea descrisă pentru hidroxizi. Pentru aceasta i se adaugă treptat sării acidului, un acid mai tare, sau se folosește hidroliza sărurilor sau a combinațiilor organice complexe.

Astfel se obține soiul acidului silicic din soluția sării de sodiu, după ecuația:



NaCl obținută se îndepărtează prin dializă. Este foarte practică metoda propusă de Halizev ⁵⁾ care permite obținerea de soluri

1) N. R. Dhar a. K. C. Sen, J. Phys. ch. 27, 376 (1923); K. Sen, K.Z. 43, 17 (1927); K. Sen. u. M. Mehrotra, K. Z. 42, 35 (1927) ș. a.

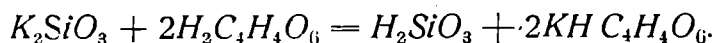
2) W. Bachman, K. Z. 47, 49 (1929).

3) A. Dumanschi și col. K. Z. 41, 108 (1927); J. R. F. H. O. 60, 299, 933, 1053 (1928) ș. a.

4) A. Dumanschi și A. Halizev, K. Z. 47, 121 (1929).

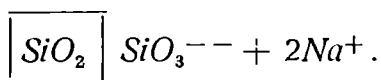
5) A. Halizev, J. R. F. H. O. 61, 1233 (1929).

foarte concentrate și foarte pure, tratând o soluție de K_2SiO_3 cu o soluție de acid tartric după ecuația :



Tartratul acid, greu solubil, cristalizează și se obține instantaneu, fără purificare ulterioară, un sol destul de pur și stabil, care conține până la 5% SiO_2 .

Thiessen¹⁾ a obținut și a cercetat solurile acizilor orto și piro-silicic la hidroliza eterului etilic al acidului silicic. Aceste soluri pot fi obținute în mod analog prin hidroliza $SiCl_4$. Solurile acidului silicic sunt stabile și în mediul acid și în cel alcalin. În mediul alcalin solurile sunt încărcate negativ, ceea ce se poate explica prin schema :



În prezența HCl (ca peptizator) solurile se încarcă pozitiv într'un mediu puternic acid, iar într'un mediu slab acid ele se încarcă negativ²⁾. Aceasta poate fi explicat prin adsorbția ionilor Cl^- într'un mediu slab și a ionilor H^+ într'un mediu puternic acid (sol încărcat pozitiv). La solul electropozitiv ionii stratului difuz vor fi ionii Cl^- iar la cel electronegativ, ionii H^+ .

Solurile alcaline și acide diferă unele de altele. Astfel, solurile acide nu dau reacții de permutare³⁾. Nu s'a observat de exemplu adsorbția ionilor de Ba^{++} din soluții de $BaCl_2$. Adsorbția se observă numai la solurile alcaline (pH=8—9). Aceasta ne arată că solurile acide posedă un potențial ζ foarte mic.

Baibaev și Cargin⁴⁾ au obținut prin reducerea SiH_4 cu ozon în apă un sol foarte pur, cu reacție neutră (pH oscila în jurul lui 7), cu un potențial ζ foarte mic. Acidulând solul obținut cu acid clorhidric se putea observa formarea de soluri pozitive și negative cu potențiale ζ foarte mici. Marea stabilitate a solurilor acidului silicic, care au un potențial ζ mic, poate fi explicată, probabil, prin faptul că aceste soluri sunt foarte hidrofile.

Trebbeu menționat că, conform presupunerilor unor cercetători, la obținerea solurilor acidului silicic prin diferite metode,

1) P. A. Thiessen u. U. Koerner, Z. anorg. ch. 182, 343, (1929).

2) O. Lösenbeck, K. Beih, 16, 27 (1922).

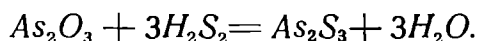
3) A. I. Rabinovici și I. Laschin, Z. phys. ch. 134, 390 (1928); I. Laschin, K. Z. 45, 129 (1928).

4) A. I. Baibaev și V. A. Cargin, J. F. H. 7, 13 (1936).

primul stadiu este formarea unei soluții adevărate de acid silicic care trece, datorită polimerizării, într'un sol¹⁾.

Printr'o metodă analoagă obținerii acidului silicic se pot prepara hidrosolurile acidului wolframic, molibdenic, stibic ș. a.

Dintre hidrosolurile de sulfuri metalice cel mai bine studiate au fost trisulfura de arsen și de stibiu. Solul de trisulfură de arsen se obține foarte ușor prin trecerea hidrogenului sulfurat printr'o soluție de acid arsenios:



Astfel se obține un sol galben, turbure și stabil cu particule de câțiva zeci de milimicroni, care poartă o sarcină negativă. Solul poate exista, fie într'un exces de acid arsenios, fie de hidrogen sulfurat disolvat. Excesul de hidrogen sulfurat poate fi ușor îndepărtat prin suflarea unui curent de aer curat. Acest sol a fost obținut și cercetat de Schulze (1882) Linder și Pikton (1892-1895).

Hidrosolul sulfurii de stibiu se obține prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții de $K(SbO) \cdot C_4H_4O_6$, sub forma unei soluții galbene-roșiatice. A. Lottermoser, pornind dela o soluție apoasă de cianură mercurică $Hg(CN)_2$, a preparat prin trecerea hidrogenului sulfurat sau prin adăugarea unei soluții de hidrogen sulfurat în apă un sol de sulfură de mercur de culoare brună.

În general, hidrosolurile purificate de sulfuri metalice, în afară de As_2S_3 și Sb_2S_3 , sunt foarte nestabile, în special în soluții mai concentrate.

Stabilitatea solului de As_2S_3 poate fi explicată prin stabilizarea particulelor de As_2S_3 de către substanțele care participă la reacție. În prezența unui exces de hidrogen sulfurat se obțin pe suprafață molecule de acid sulfurat. Acidul format se leagă prin anionul său $H_2AsS_3^-$ de suprafața sulfurii arsenioase, încărcând negativ micelul. Ionii de H^+ obținuți prin disociație, formează stratul difuz. În cazul unui exces de acid arsenios și a unei lipse de H_2S , stabilizatorul este acidul arsenios H_3AsO_3 , al cărui anion, adsorbindu-se pe suprafața As_2S_3 , comunică micelului o sarcină negativă. De aici se vede că solurile de As_2S_3 sunt soluri cu caracter acid (acidoide).

Pe suprafața particulelor hidrosolului de Sb_2S_3 este adsorbit un anion complex de compoziție $[SbS_2(4C_4H_6O_6)]$ — care încarcă micelul negativ.

Solurile sulfurilor metalice se pot obține și în solvenți orga-

1) H. B. Brintzinger u. B. Troemer Z. anorg. ch. 181, 234 (1929).

nici; de ex., alcoolul sulfurii de mercur se obține ușor, trecând hidrogen sulfurat printr-o soluție alcoolică de cianură de mercur (Lottermoser).

Folosind reacțiile de schimb, se pot obține multe hidrosoluri ale unor compuși insolubili, în toate acele cazuri când particulele de substanță insolubilă care se separă capătă în prezența electrolizilor existenți o sarcină care stabilizează solul.

4. TEORIA LUI WEIMARN

În toate cazurile de formare a sistemelor coloidale, când se formează corpi greu solubili, prin reacții chimice, are o foarte mare importanță concentrația soluțiilor care reacționează. De obicei, în cazul soluțiilor de concentrație mică se obțin soluri, în cazul soluțiilor mai concentrate se obțin precipitate, iar când soluțiile sunt foarte concentrate, se formează geluri. Aceasta se poate observa la reacția de formare a albastrului de Berlin dintr'un amestec de clorură ferică și arsenit de sodiu după reacția $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_3$, sau din clorură ferică și fosfat disodic după reacția $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$.

La o amestecare rapidă a soluțiilor concentrate isomoleculare de clorură ferică și arsenit de sodiu se formează albastrul de Berlin, care formează un gel dens. Dacă se ia o cantitate mică din acest gel și se agită într'un volum mare de apă, se obține un sol stabil. Diluând soluțiile inițiale de 10 ori și amestecându-le, se formează un precipitat care nu trece în sol. Dacă însă soluțiile inițiale se diluează foarte mult și se amestecă, nu se formează nici gel, nici precipitat, ci un sol stabil de albastru de Berlin.

P. Weimarn (1910), admitând structura cristalină a particulelor, a arătat că formarea solurilor trece prin două stadii. În primul stadiu se produce condensarea moleculelor și se obțin centre de cristalizare, iar în al doilea, cristalele se dezvoltă mai departe. Primul stadiu depinde de viteza de formare a nucleelor de condensare (cristalizarea) și de viteza creșterii cristalelor (centrelor de condensare). Viteza w depinde la rândul său de presiunea de condensare, care contribuie la formarea cristalelor și de rezistența sistemului față de acest proces, adică:

$$w = K \frac{\text{presiunea de condensare}}{\text{rezistența de condensare}} \quad (130)$$

unde K este o constantă.

Dacă c este concentrația (soluție suprasaturată) și L —solubilitatea corpului obținut prin reacție, atunci mărimea $c - L$ egală cu suprasaturarea, contribuie, după părerea lui Weimarn la condensare și este proporțională cu presiunea de condensare.

Rezistența de condensare, Weimarn o consideră proporțională cu solubilitatea L ; astfel:

$$w = K \frac{c - L}{L} \quad (131)$$

Pentru efectuarea celui de al doilea stadiu de condensare, este necesar ca acest corp obținut să poată difuza din soluția suprasaturată spre centrele de condensare formate: cu cât este mai mare viteza de difuziune, adică cu cât frecarea interioară a soluției este mai mică și suprasaturarea mai mare, cu atât va fi mai mare viteza creșterii centrelor de condensare. De exemplu, sarea de bucătărie se separă din soluțiile apoase suprasaturate sub formă de cristale mari, cu un grad de dispersiune necoloidal. În acest caz L este mare, iar $c - L$ mic, din cauza mării solubilități a NaCl; în consecință, formarea centrelor de condensare decurge foarte încet, numărul lor este mic și se formează deodată cristale mari. Dacă se formează un compus greu solubil, de ex. clorura de argint, atunci w este mare și astfel se formează multe centre de cristalizare; pentru ca cristalizarea pe acești germeni să decurgă încet, în stadiul al doilea este necesară o suprasaturare mică, adică dacă se ia pentru reacție o mică concentrație de NaCl și AgNO₃, se obține un sol de AgCl. La concentrații mari stadiul al doilea decurge repede, particulele vor crește repede și dispersiunea sistemului va fi mult mai mică decât cea coloidală — se va forma un precipitat¹⁾.

Teoria expusă, a lui Weimarn, e departe de a fi cantitativă, dar ea dă posibilitatea de a dirija într'o serie de cazuri formarea sistemelor coloidale²⁾. Dumanschi³⁾ a arătat că formarea sistemelor coloidale se produce de obicei atunci când o substanță greu solubilă obținută poate da o serie de compuși intermediari, în special de tip complex.

1) I. B. Hariton și A. I. Salnicov, Mecanismul condensării și formarea coloizilor.

2) P. P. Weimarn, J.R.F.H.O. 42, 214 (1910); K. Beih. 4, 65 (1912).
A. Janek, Manual scurt de dispersoidologie, 164, Petrograd, 1915.

3) A. V. Dumanschi, A. P. Bunlin, S. I. Diăciovșchi, J.R.F.H.O. 58, 323 (1926).

5. INFLUENȚA POLARIZĂRII DIELECTRICE A MEDIULUI ASUPRA STABILITĂȚII SOLURILOR

La obținerea solurilor în diferite medii, s'a observat că solurile cele mai stabile se formează în apă și în alte lichide polare, iar cele mai puțin stabile, în lichide homeopolare de tipul hidrocarburilor. Wo. Ostwald¹⁾ a încercat să explice teoretic influența stabilizantă a compuşilor organici asupra particulelor coloidale.

Să cercetăm stabilitatea organosolurilor. În urma cercetărilor lui Perrin asupra stabilității organosolurilor, s'a ajuns la concluzia că stabilitatea acestor soluri depinde în întregime de valoarea constantei dielectrice: stabilitatea este cu atât mai mare, cu cât este mai mare constanta dielectrică. Svedberg a obținut, prin metoda de pulverizare în arcul voltaic, un foarte mare număr de soluri în diferite lichide, cu constante dielectrice mai mari și mai mici, însă pe baza proprietăților solurilor obținute de el nu s'a putut trage concluzia asupra existenței unei relații simple între stabilitatea solului și constanta dielectrică a mediului.

În tab. 55 sunt date stabilitățile solurilor de Pt în diferite medii: din această tabelă se vede că acetali de amidă și de etil, cu toate că au o constantă dielectrică mică, dau sisteme stabile, în timp ce alcoolul metilic sau etilic, cu o valoare mare a constantei dielectrice, formează sisteme nestabile.

Tabela 55

Stabilitatea solurilor de Pt în diferite medii

Soluri stabile	D	Soluri nestabile	D
acetatul de amidă	4,81	eter	4,37
acetatul de etil	6,11	cloroform	5,20
alcoolul amidic	15,90	alcool metilic	35,40
alcoolul butilic	18,90	alcool etilic	28,8
alcoolul propilic	22,50		
apa	81,70		

Din datele tabelii 55 se vede că numai valoarea constantei dielectrice nu poate caracteriza stabilitatea sistemului. S'au făcut încercări de a corela și alte însușiri ale sistemelor coloidale cu constanta dielectrică. Wo. Ostwald²⁾ a găsit că imbibarea cau-

1) Wo. Ostwald K. Z. 29, 100 (1921).

2) Wo. Ostwald, K. Z. 45, 331 (1928).

ciucului în solvenți organici este cu atât mai mare, cu cât este mai mică constanta dielectrică a solvenților. Totuși și aici s'au găsit multe excepții. Cercetând influența constantei dielectrice nu s'a putut constata o corespondență perfectă între constanta dielectrică a mediului și proprietățile sistemului coloidal la toți compușii organici în general, așa cum s'a putut face la compușii organici în serii omoloage.

Lipsa unei relații generale cu constanta dielectrică și găsi-rea acestei relații în seriile omoloage este pe deplin explicabilă. Aceasta pentru că constanta dielectrică este o mărime care depinde de însușirile materiei care formează atomii, radicalii și de ordinea distribuirii lor în moleculă; în cazul seriilor omoloage se produce o simplă mărire a moleculei cu un radical anumit, de ex. CH_2 , care complică treptat molecula și schimbă proprietățile ei fizice într'o direcție anumită. În acest caz se observă o relație netă între stabilitatea solului și valoarea constantei dielectrice.

Polaritatea moleculelor comunică întregului corp (dielectric) însușiri speciale și se poate vorbi despre polarizarea lui electrică căci moleculele asimetrice, din cauza câmpurilor de forțe asimetrice din jurul lor și deasemenienea sub acțiunea câmpului exterior, se orientează într'un mod determinat. O asemenea orientare se observă și în jurul particulelor coloidale. Deaceea valoarea polarizației dielectrice a mediului poate fi un indiciu pentru stabilitatea sistemului coloidal.

Astfel, polarizarea totală P a dielectricului se compune din două părți: 1) P' — polarizarea, determinată de deplasările din molecula însăși, provocate din exterior prin aplicarea unui câmp (de ex. electric); ea se numește **polarizare de deplasare** sau **polarizare electronică** și nu depinde de temperatură; 2) P'' — efectul acțiunii câmpului exterior sau al câmpurilor interioare asupra dipolilor constanți — **polarizarea de orientare** a moleculelor. Această polarizare depinde de temperatură, căci mișcările dipolilor sub influența temperaturii distrug această polarizare a dielectricului.

Astfel, valoarea totală a polarizației :

$$P = P' + P'' \quad (132)$$

unde

$$P = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\delta} ; P' = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{M}{\delta} ;$$

$$P'' = \frac{4\pi}{9} \cdot \frac{N}{k} \cdot \frac{\mu^2}{T} \quad (133)$$

unde n_0 este indicele de refracție, extrapolat pentru o undă infinit de lungă, $N=6,06 \cdot 10^{23}$ (cifra lui Lohschmidt), $k=1,37 \cdot 10^{-16}$ (constanta lui Boltzman).

Folosind ecuația (133) se poate determina mărimea dipolmomentului în masa de lichid, care va fi diferită de dipolmomentul moleculei izolate. În acest caz, fenomenul este mult mai complex. Datorită apropierii moleculelor învecinate se produce o variație în câmpul electric al moleculei; înafară de aceasta, din cauza polimerizării și asociației, moleculele dipolice se pot mări sau micșora. Vom denumi un asemenea dipolmoment, **dipolmomentul de masă**, și-l vom nota cu $[\mu]$:

$$([\mu])^2 = \frac{9k}{4\pi N} \cdot T \left[\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\delta} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \cdot \frac{M}{\delta} \right] \quad (134)$$

Particula coloidală, găsindu-se printre moleculele lichidului polar, le orientează în jurul ei, creând un înveliș care determină stabilitatea solului; stabilitatea învelișului trebuie să depindă la rândul său de mărimea dipolmomentului $[\mu]$.

Pe baza cercetărilor lui Svedberg¹⁾ și a. Wo. Ostwald²⁾ a găsit următoarea relație: toate mediile de dispersiune stabilizante au un moment mare (de la 1,53 până la $2,70 \cdot 10^{-18}$), iar cele nestabilizante au un moment mic (de la 1,10 până la $1,43 \cdot 10^{-18}$), iar constanta dielectrică poate fi și mare și mică.

Astfel, de ex., eterii cu o constantă dielectrică mică, dar cu un moment mare (de la 1,74 până la $1,8 \cdot 10^{-18}$) sunt stabilizatori, în timp ce alcoolii, care au o constantă dielectrică mare, dar un moment mic, nu sunt stabilizatori. Svedberg obținea organosoluri stabile la temperaturi joase; la ridicarea temperaturii stabilitatea se micșora și se producea coagularea, ceea ce arată că importanța cea mai mare o are în acest caz polarizarea orientării

$$P'' = \frac{4\pi}{9} \cdot \frac{N}{k} \cdot \frac{\mu^2}{T} \quad (135)$$

a cărei valoare variază invers proporțional cu temperatura absolută.

Dacă distanța între dipoli este într'atât de mare încât câmpurile lor de forțe nu se influențează reciproc (ceea ce se observă la gaze rarefiate sau la soluții diluate în solvenți cu polaritate

1) Th. Svedberg, K. Z. I, 161, 229, 259 (1906); 2, 142 (1907).

2) Wo. Ostwald, K. Z. 45, 114 (1928).

redusă, de ex. hidrocarburi) atunci avem de a face cu dipolmomentul μ al moleculelor separate. Valoarea acestui moment capătă o mare importanță dacă organosolului i se adaugă o cantitate mică de substanță ale cărei molecule au un μ mare; atunci dipolii puternici adăugați se adsorb pe particula coloidală, se orientează în jurul ei și formând un înveliș, o stabilizează. Ostwald dă exemple de asemenea stabilizări din lucrările citate ale lui Svedberg.

Trebuie menționat că prin adăugarea la organosol a unei substanțe stabilizante (acid benzoic) se observă un optim de concentrație a substanței adăugate, care dă o stabilitate maximă.

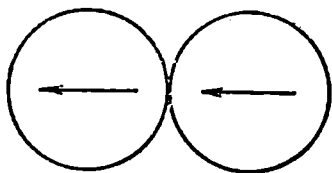


Fig. 123. — Asociația dipolilor cu creșterea dipolmomentului.

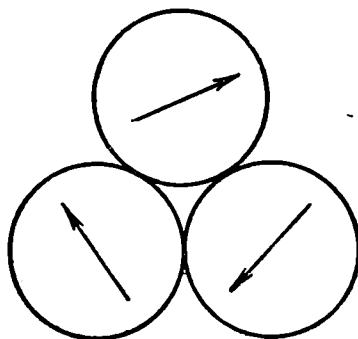


Fig. 124. — Asociația dipolilor cu scăderea dipolmomentului.

Acest fenomen poate fi explicat, după Debye, prin asociația moleculelor, care la început mărește momentul (fig. 123), iar apoi la creșterea ulterioară a concentrației, asociația merge mai departe, formându-se molecule triple și mai mari (fig. 124), care au momente mult mai mici, așa cum s'a spus mai sus.

Un bun exemplu pentru acțiunea stabilizantă a dipolilor puternici îl găsim în lucrarea lui Errera ¹⁾ la platina pulverizată electric. Solul obținut posedă, spre deosebire de solurile lui Svedberg, o stabilitate mare, ceea ce se explică prin prezența dipolilor puternici de H_2O și aldehydă. La adăugarea unui mare exces (în jurul a 75% din volum) de substanță cu molecule care au dipolmomente foarte mici sau nu le au deloc, se produce coagularea, iar acțiunea coagulantă este cu atât mai mare, cu cât este mai mică constanta dielectrică și μ . Adăugarea de lichide cu D și μ mare (de ex. apa, nitrobenzenul, acetona) nu produce coagularea. Wo. Ostwald ²⁾ dădea multă atenție lucrării citate a

1) J. Errera K. Z. 32, 240 (1923).

2) Wo. Ostwald. K. Z. 45, 331 (1928).

lui Errera, oprindu-se, în special, asupra proprietăților alcoosolurilor obținute, de HgS și CuS. Aceste soluri se obțin ca rezultat al reacției chimice care are loc la acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții alcoolice de cianură mercurică, care conținea, bineînțeles, ca impurități, electroliți. Solurile posedau o mare stabilitate, se deosebeau mult de solurile de platină prin capacitatea de a coagula la adăugarea unei mari cantități de neelectrolit cu μ mic (și constantă dielectrică mică). În timp ce solurile de Pt coagulează cu atât mai bine, cu cât se adaugă mai mult coagulant (de ex. C_6H_6 , solurile de sulfuri au o concentrație optimă (aprox. 70% din volum), care provoacă coagularea. Acest fenomen nu concordă cu supoziția generală că adăugarea de substanțe cu o constantă dielectrică mai mică decât a solventului (C_2H_5OH) contribuie la coagulare. Explicația inflexiunii curbei de coagulare trebuie căutată în variația proprietăților mediului de dispersiune. Aceasta nu poate fi explicat numai prin variația constantei dielectrice a mediului, căci valoarea constantei dielectrice a amestecului nu are un minim.

Dacă se observă variația polarizării la amestecarea alcoolului cu benzenul, atunci, aplicând metoda amestecurilor a lui Debye se poate calcula valoarea polarizației dielectrice P_2 , care revine componentei cu un dipolmoment mare după ecuația:

$$P_{1,2} = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{\delta_{1,2}} = C_1 P_1 + C_2 P_2 \quad (136)$$

aici $P_{1,2}$ este valoarea polarizației dielectrice a amestecului, calculată din datele experimentale pentru D — constanta dielectrică a amestecului, M_1 și M_2 greutatea moleculare ale componentelor, $\delta_{1,2}$ densitățile amestecului și C_1 C_2 — numărul de molecule ale componentelor din amestec, $C_1 + C_2$ fiind egal cu 1. Mărimea P_1 , în cazul unui lichid nepolar (cazul nostru) este o mărime constantă; deci, pentru a doua componentă, vom avea:

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - C_1 P_1}{C_2}$$

Pe baza măsurătorilor lui Philip¹⁾ se obțin valori pentru P_2 și $P_{1,2}$. Reprezentându-le grafic se vede clar maximum pentru polarizația alcoolului între 33 și 35% (compoziția molară) și a amestecului $P_{1,2}$ între 60-70% (compoziție molară) C_2H_5OH , în timp ce pentru coagularea alcoosolului de HgS concentrația

1) P. Debye, Handbuch der Radiologie 6, 631 (1925).

Optimă se găsește între 33-35% (compoziție molară) (pentru adausul de hexan C_6H_{10}). De aici se vede clar că dipolii puternici ai alcoolului au produs coagularea sulfurii. Wo. Ostwald explică acest fenomen prin aceea că în prezența dipolilor puternici se observă un antagonism între dipoli și electroliții solului, a căror adsorbție pe suprafața particulei îi conferă stabilitate. Din lucrările lui Angelescu și Comănescu¹⁾ asupra adsorbției acidului picric dintr'un amestec de $C_2H_5OH-C_6H_6$ pe cărbune se vede că, într'adevăr, în acest caz adsorbția scade. Și aici se observă un optim de adsorbție la 36% (compoziție molară). Mecanismul fenomenului se reprezintă în modul următor: avem o particulă coloidală de sulfură, care are o sarcină, datorită peliculei de adsorbție formate, ce nu trebuie privită ca un dubiu strat solid, ci ca nori ionici difuzi după concepția lui Gouy și în sensul norilor polari ai lui Debye-Hückel, care se formează în jurul ionului. Astfel, în jurul norului ionic al micelului se concentrează, orientându-se și menținându-se, un nor din dipoli C_2H_5OH , dipolii putând pătrunde în învelișul ionic. Astfel se obține o particulă solvataată, înconjurată de un înveliș ionic-polar, care se găsește în echilibru cu toată soluția înconjurătoare. Adăugarea unui solvent nepolar, creând dipoli puternici ai alcoolului, distruge echilibrul format, distruge învelișul ionic-polar, având ca rezultat coagularea particulei.

Adăugarea de neelectrolit cu dipoli puternici produce deasemenea coagularea; la anumite concentrații medii există un optim de coagulare, care corespunde minimului de adsorbție. Inafară de aceasta, se observă și un al doilea optim de coagulare. Este clar că aici fenomenul e mai complex, dar deasemenea explicabil prin acțiunea reciprocă între dipoli și ionii electrolitului, prin mărirea sau micșorarea lui la diluare și prin crearea în jurul particulei a unui înveliș ionic-polar lichid, care o stabilizează.

6. COLOIZII DE PROTECȚIE

Solurile anorganice ce se obțin, au de obicei un caracter mai mult sau mai puțin hidrofob, adică stabilitatea lor depinde în primul rând de sarcina electrică; totuși trebuie menționat că aceste soluri pot fi la rândul lor clasificate după hidrofiția lor, care deși slabă, este totuși vizibilă în ordinea următoare: metale:

1) E. Angelescu, N. V. Comănescu K. Z. 44, 288 (1928).

lui Errera, oprindu-se, în special, asupra proprietăților alcoosolurilor obținute, de HgS și CuS. Aceste soluri se obțin ca rezultat al reacției chimice care are loc la acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții alcoolice de cianură mercurică, care conține, bineînțeles, ca impurități, electroliți. Solurile posedau o mare stabilitate, se deosebeau mult de solurile de platină prin capacitatea de a coagula la adăugarea unei mari cantități de neelectrolit cu μ mic (și constantă dielectrică mică). În timp ce solurile de Pt coagulează cu atât mai bine, cu cât se adaugă mai mult coagulant (de ex. C_6H_6 , solurile de sulfuri au o concentrație optimă (aprox. 70% din volum), care provoacă coagularea. Acest fenomen nu concordă cu supoziția generală că adăugarea de substanțe cu o constantă dielectrică mai mică decât a solvențului (C_2H_5OH) contribuie la coagulare. Explicația inflexiunii curbei de coagulare trebuie căutată în variația proprietăților mediului de dispersiune. Aceasta nu poate fi explicat numai prin variația constantei dielectrice a mediului, căci valoarea constantei dielectrice a amestecului nu are un minim.

Dacă se observă variația polarizării la amestecarea alcoolului cu benzenul, atunci, aplicând metoda amestecurilor a lui Debye se poate calcula valoarea polarizației dielectrice P_2 , care revine componentei cu un dipolmoment mare după ecuația:

$$P_{1,2} = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{\delta_{1,2}} = C_1 P_1 + C_2 P_2 \quad (136)$$

aici $P_{1,2}$ este valoarea polarizației dielectrice a amestecului, calculată din datele experimentale pentru D — constanta dielectrică a amestecului, M_1 și M_2 greutatea moleculare ale componentelor, $\delta_{1,2}$ densitățile amestecului și C_1 C_2 — numărul de molecule ale componentelor din amestec, $C_1 + C_2$ fiind egal cu 1. Mărimea P_1 , în cazul unui lichid nepolar (cazul nostru) este o mărime constantă; deci, pentru a doua componentă, vom avea:

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - C_1 P_1}{C_2}$$

Pe baza măsurătorilor lui Philip¹⁾ se obțin valori pentru P_2 și $P_{1,2}$. Reprezentându-le grafic se vede clar maximum pentru polarizația alcoolului între 33 și 35% (compoziția molară) și a amestecului $P_{1,2}$ între 60-70% (compoziție molară) C_2H_5OH , în timp ce pentru coagularea alcoosolului de HgS concentrația

1) P. Debye, Handbuch der Radio'logie 6, 631 (1925).

Optimă se găsește între 33-35% (compoziție molară) (pentru adausul de hexan C_6H_{10}). De aici se vede clar că dipolii puternici ai alcoolului au produs coagularea sulfurii. Wo. Ostwald explică acest fenomen prin aceea că în prezența dipolilor puternici se observă un antagonism între dipoli și electroliții soluției, a căror adsorbție pe suprafața particulei îi conferea stabilitate. Din lucrările lui Angelescu și Comănescu¹⁾ asupra adsorbției acidului picric dintr'un amestec de $C_2H_5OH-C_6H_6$ pe cărbune se vede că, într'adevăr, în acest caz adsorbția scade. Și aici se observă un optim de adsorbție la 36% (compoziție molară). Mecanismul fenomenului se reprezintă în modul următor: avem o particulă coloidală de sulfură, care are o sarcină, datorită peliculei de adsorbție formate, ce nu trebuie privită ca un dublu strat solid, ci ca nori ionici difuși după concepția lui Gouy și în sensul norilor polari ai lui Debye-Hückel, care se formează în jurul ionului. Astfel, în jurul norului ionic al micelului se concentrează, orientându-se și menținându-se, un nor din dipoli C_2H_5OH , dipolii putând pătrunde în învelișul ionic. Astfel se obține o particulă solvatată, înconjurată de un înveliș ionic-polar, care se găsește în echilibru cu toată soluția înconjurătoare. Adăugarea unui solvent nepolar, creând dipoli puternici ai alcoolului, distruge echilibrul format, distruge învelișul ionic-polar, având ca rezultat coagularea particulei.

Adăugarea de neelectrolit cu dipoli puternici produce deasemenea coagularea; la anumite concentrații medii există un optim de coagulare, care corespunde minimului de adsorbție. Inafară de aceasta, se observă și un al doilea optim de coagulare. Este clar că aici fenomenul e mai complex, dar deasemenea explicabil prin acțiunea reciprocă între dipoli și ionii electrolitului, prin mărirea sau micșorarea lui la diluare și prin crearea în jurul particulei a unui înveliș ionic-polar lichid, care o stabilizează.

6. COLOIZII DE PROTECȚIE

Solurile anorganice ce se obțin, au de obicei un caracter mai mult sau mai puțin hidrofob, adică stabilitatea lor depinde în primul rând de sarcina electrică; totuși trebuie menționat că aceste soluri pot fi la rândul lor clasificate după hidrofiția lor, care deși slabă, este totuși vizibilă în ordinea următoare: metale:

1) E. Angelescu, N. V. Comănescu K. Z. 44, 288 (1928).

< sulfuri < soluri electropozitive ale hidraților metalici < soluri electronegative ale hidraților metalici obținute în prezența compușilor oxigenați.

Această serie poate suferi unele modificări, în funcție de metoda de preparare și purificare a solurilor. De ex., hidrosolurile foarte bine purificate de oxid de fier au, după Thiessen, un caracter de soluri puternic hidrofobe și sunt asemănătoare după proprietățile lor cu hidrosolurile metalelor.

Solurilor hidrofobe li se pot conferi proprietățile celor hidrofile, modificând suprafața particulelor prin formarea pe aceasta a unui strat (de adsorbție) de sol hidrofili, puternic dispersat. Din aceste soluri fac parte, în special, mulți coloizi organici reversibili.

Astfel de coloizi care conferă stabilitate soluțiilor hidrofobe (sau, în general, liofobe) poartă denumirea de coloizi de protecție și se aplică actualmente pe scară foarte mare la obținerea soluțiilor stabile, care sunt adesea necesare pentru scopuri practice, de ex. la prepararea multor hidrosoluri întrebuițate în medicină (argint, plumb, etc.). Întrebuițarea coloizilor de protecție în practica chimiei coloidale a fost introdusă de Meyer și Lottermoser¹⁾ și studiată de Zsigmondy²⁾. După concepția lui Zsigmondy particula solului protejat are următorul aspect: pe suprafața particulei liofobe, care reprezintă nucleul micelului, se formează prin adsorbție un strat de coloid de protecție. Acest strat este liofil și face ca tot micelul să fie liofil, adică să fie capabil de a forma în jurul său un strat lichid. În afară de aceasta, particula apărată posedă un potențial care este un factor suprainentar de stabilitate. Conform schemei indicate pentru particula protejată rezultă că volumul ei trebuie să fie mai mare decât al particulelor neprotejate. Experiențele efectuate au arătat o mărire de volum, ceea ce a confirmat schema de protecție descrisă mai sus³⁾.

Stratul de coloid de protecție pe suprafața particulei liofobe este de obicei mult mai mic decât particula protejată. De ex. la protecția hidrosolului de aur⁴⁾ cu particule cu diametrul de 25 m μ , stratul protector de gelatină avea o grosime de aprox. 0,8 m μ .

Stabilitatea solurilor se manifestă, după cum știm, prin capacitatea lor mai mare sau mai mică de a rezista la coagulare

1) E. Meyer u. A. Lottermoser, J. prakt. ch. (2) 56, 242 (1897).

2) R. Zsigmondy, Z. analyt. ch. 40, 697 (1901).

3) S. Menon, D. Shivaslava u. M. Prasad, K. Z. 38, 242 (1926).

4) R. Zsigmondy u. P. Thiessen, Das Kolloide Gold (1926) pag. 175-

în prezența electroliților; deaceia gradul de protecție poate fi determinat, cercetându-se capacitatea de coagulare a solului protejat sub acțiunea diferitelor substanțe.

Pentru determinarea gradului de protecție, Zsigmondy a folosit sensibilitatea solului roșu de aur, obținut prin reducere cu formalină. Inceputul coagulării se observă ușor după schimbarea colorației din roșie în violetă. Pentru aceasta se iau 10 cmc. de sol roșu de aur și se determină ce cantitate minimă (în miligrame) de coloid de protecție trebuie adăugată, pentru a împiedica trecerea colorației roșii a solului de Au în cea violetă, la adăugarea unui cm³ de soluție NaCl de 10%. Această valoare a fost denumită de Zsigmondy „cifra de aur“.

Tabela 56

Cifrele de aur
(după Zsigmondy)

Coloidul de protecție	Cifra de aur	Mărimea inversă
gelatina și alte feluri de cleiuri . . .	0,005—0,001	200—100
clei de pește	0,01—0,02	100—50
caseina	0,01	100
gumă arabică	0,15—0,25	6,7—4
oleinat de Na	0,4—1	2,5—1
tragant	cca 2	cca 0,5
dextrina	6,20	0,17—0,05
amidon din cartofi	cca 25	cca 0,04
acid silicic (coloidal)	∞	0

În tab. 56 sunt date valorile cifrelor de aur pentru o serie de coloizi de protecție; din acest tabel se vede că o protecție foarte bună dă gelatina și una mult mai proastă — amidonul. Acțiunea de protecție poate fi exprimată în locul cifrelor de aur și prin valori inverse. În acest caz, cifra de aur inversă este cu atât mai mare, cu cât este mai mare acțiunea de protecție.

Cifrele de aur determină bine proprietățile de protecție ale hidrosolurilor; totuși, trebuie reținut că nu există un paralelism complet în protecția diferitelor soluri hidrofile cu unii și aceiași coloizi.

În afară de cifra de aur, în practică au fost introduse cifrele de argint, de fier (Fe_2O_3)¹⁾ etc.²⁾.

Un coloid de protecție poate fi caracterizat prin cifra de aur. Windisch și Bermann, folosind cifra de fier, au efectuat cercetări asupra coloizilor din bere și au arătat care coloizi contribuie la spumegarea ei.

În practică, acțiunea protectoare a fost introdusă de Paal³⁾ care a găsit că produsele de degradare a albuminei din ou sub acțiunea alcaliilor asupra acesteia (sărurile de sodiu ale acidului lizalbinic și protalbinic) sunt buni coloizi de protecție. Prin reducerea unui metal în prezența unui sol de protecție a fost preparată o serie de hidrosoluri metalice, dintre care un mare interes îl prezintă hidrosolul de argint, ca un medicament prețios, purtând denumirea de colargol (patentat în anul 1902).

Stabilitatea acestui coloid este atât de mare, încât el poate fi complet uscat, iar praful strălucitor astfel obținut se disolvă ușor în apă, formând din nou un sol stabil.

Numărul de preparate obținute cu ajutorul protecției este extrem de mare. A. F. Gherasimov⁴⁾ și colaboratorii lui, au preparat cu ajutorul lichidului lui Paal hidrosoluri protejate stabile de Sb, Cu, Bi, Ag.

În afară de lichidul lui Paal se întrebuințează foarte des pentru acțiunea de protecție gelatina, hidrosolul de Pb pulverizat electric⁵⁾ și o serie de alte soluri organice⁶⁾.

Coloizi de protecție sunt cleiul vegetal⁷⁾, pectina⁸⁾.

În afară de coloizii organici de protecție, există și coloizi anorganici: cunoscuta purpură a lui Cassius este un hidrosol de aur protejat cu acid stanic. Gutbier și numeroșii lui colaboratori

1) W. Windisch u. V. Bermann, Wochenschr. Brauer 37, 129 (1920).

2) Wo. Ostwald, K. Beih. 10, 234 (1919).

3) C. Paal, Ber. 35, 2195, 2206 (1902); 59, 874, 877 (1925).

4) A. F. Gherasimov, Lucr. inst. chimico-farm. N.T.O. VNITO, Nr. 180 (1926).

5) H. S. Keelan, R. B. Smith u. W. Christiansen, J. Ann. Pharm. Assoc. 18, 586 (1929).

6) O descriere destul de amănunțită a metodelor de protecție se găsește în cartea lui Lottermoser: Das Arbeiter mit Schutzkolloiden, Abderhaldens Handbuch.

7) A. Gutbier, K. Z. încep. dela 1916-1924; B. G. Zaprometov și F. Nurmuhametov, Koll. J. 6, 705, 839 (1940).

8) E. Sauer u. K. Sanzenbacher, K. Z. 79, 55 (1937).

Tabela 57

Acțiunea protectoare a coloizilor
(după Reitsötter)

Coloidul de protecție	Protejează deosebit de bine următoarele soluri :
albumina	Au, Pt, Ag, săruri de Hg, Cu, Pb, Sn, Al, Mo, W.
amilodextrina	SiO ₂
caseina	Ag, Cu, Hg, Hgl.
dextrina	Ag, Hg.
gelatina	Pt, Au, Ag și halogenurile lor, HgS, Hg, HgO, S,
gumă arabică	metale platinice, Hg, HgS, Cu, WO ₃ , S, grafit, Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ .
cauciucul	organosolurile de Pb, Cu.

au studiat acțiunea de protecție a acidului tanic și titanic asupra unui mare număr de metale și au obținut soluri protejate stabile, pe care le-au denumit **purpure**. Asemenea purpure au fost obținute cu Pb, Se, Fe, Au, Cu, Ru, Bi, Sb¹⁾.

Nu numai hidrosolurile pot fi protejate, ci, în general, toate liosolurile. Prin pulverizarea electrică în lichide organice se pot obține, de ex., soluri stabile, protejate de solul liofil de cauciuc. Prin această metodă s'au obținut în hexan soluri de Mg, Zn, Pb, Sn, Cu, Fe, alamă²⁾; coloizi de protecție sunt și eterii celulozei.

Acțiunea de protecție a coloizilor este în funcție de natura chimică a substanței din care e făcut solul (tab. 57).

1) A. Gutbier, Z. anorg. ch. 151, 153, 1920); 160, 28, 48 (1927); 162, 87, 101 (1927); 164, 274, 281, 287 (1927); 169, 264 (1928); Ber. 59, 1232 (1926).

2) E. Berl K. Barth u. k. Winnacker, Z. phys. ch. 154, 298, (1928).

XXIV. METODE PENTRU PURIFICAREA SOLURILOR

1. DIALIZA ȘI ULTRAFILTRAREA

Sistemele coloidale, atât artificiale cât și naturale, conțin întotdeauna impurități formate din substanțe cristaline solubile.

Chiar în primele lucrări s'au făcut numeroase încercări de a elimina aceste impurități din sistemul coloidal. Actualmente s'a clarificat că o anumită cantitate din aceste adausuri este necesară pentru stabilitatea solurilor — ele sunt **stabilizatori** — dar excesul trebuie întotdeauna îndepărtat. Această îndepărtare, și în consecință purificarea coloidului, se realizează cu ajutorul dializei printr'o membrană semipermeabilă.

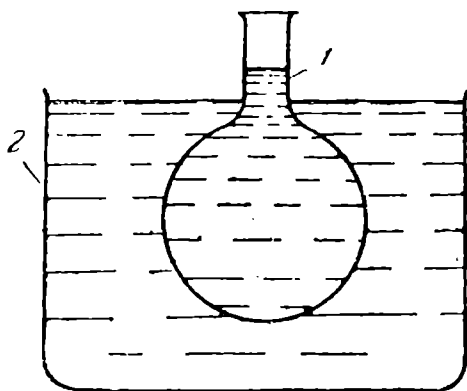


Fig. 125. — Dializor. 1. vas din membrană cu solul; 2. pahar cu solvent.

Dializa constă din următoarele: se prepară un sac dintr'o membrană, se umple cu solul respectiv și se plasează într'un vas cu solvent, așa cum este indicat în fig. 125, unde 1 reprezintă vasul făcut din membrană cu solul și 2 — paharul cu solvent. Cristaloizii care se găsesc în vasul 1 trec liber prin pereții membranei în solventul, care se găsește în paharul 2 și solul se eliberează de impuritățile cristaloidale. Înlocuind lichidul din pahar cu unul proaspăt, se poate duce purificarea

până la gradul dorit. Un astfel de aparat se numește dializor.

Unul dintre primii cercetători care au folosit dializorul a fost Graham; ca membrană, el utiliza o bășică animală. Actualmente, membrana cea mai întrebuițată este o peliculă de colodiu, introdusă în practica de laborator de Duclaux¹⁾ și de autor, independent unul de altul.

1) J. Duclaux, K. Z. 3, 126 (1908).

Prepararea unei asemenea membrane este extrem de simplă și din acest motiv toate laboratoarele lucrează cu astfel de dializori. Pentru confecționarea unui vas din colodiu se ia, fie un balon obișnuit, dacă e nevoie de un recipient mare, fie o eprubetă; acestea se spală bine și se usucă. Apoi se toarnă în balon (eprubetă) o soluție farmaceutică obișnuită de colodiu în astfel de cantități, încât prin învârtire să se poată uda bine interiorul pereților și gâtul. Apoi, învârtind balonul, acesta se întoarce cu fundul în sus, pentru ca excesul de colodiu să se scurgă într'un vas dinainte pregătit și balonul se pune pe un stativ. După ce s'a scurs excesul de colodiu, în urma evaporării alcoolului și eterului va rămâne pe pereții balonului un strat subțire de colodiu uscat, iar la gâtul balonului — picături întărite de colodiu. Apoi pelicula se taie foarte aproape de gâtul balonului și ținându-se picăturile uscate se desface pelicula uscată de marginea gâtului. În originea format se toarnă apă dintr'o pipetă, care, trecând între pereții balonului și membrană, separă pelicula de sticlă; astfel pelicula poate fi scoasă sub formă de sac care are formă vasului în care a fost preparată. În gâtul sacului de colodiu se introduce un tub larg de sticlă care se leagă sau se lipește de sac. Dacă trebuie preparate plăci de colodiu, atunci soluția de colodiu se toarnă, fie pe o sticlă plană curată, fie pe suprafața mercurului și se lasă să se usuce.

În afară de colodiu se mai întrebunțează pelicule de gelatină, cauciuc, celofan ș. a.

*A fost propus un mare număr de dializori. Mulți dintre ei sunt cu agitare mecanică, iar în alții se creează o suprafață mare și curenți de lichide.

Membranele pot fi întrebunțate în afară de dializă și la filtrare. În acest caz, particulele coloidale rămân pe filtru, iar în filtrat trece solventul cu cristaloizii. Asemenea filtre pentru coloizi se numesc **ultrafiltre**; ele au fost introduse în practică de Bechhold (1907). Pentru accelerarea filtrării se utilizează presiunea.

Ultrafiltrul cel mai simplu poate fi un săculeț de colodiu confecționat într'o eprubetă după metoda descrisă mai sus: fixându-l de un tub de sticlă se pot ultrafiltra soluri, datorită presiunii aerului comprimat în tub.

S'a spus mai sus că membranele nu lasă să treacă particulele coloidale, dar aceasta n'a fost decât o supoziție generală. În realitate, sistemele coloidale pot avea diferite grade de dispersiune și micelii coloidali pot să se apropie prin dimensiunile lor de dimensiunile moleculelor. Astfel, solurile înalt disperse vor trece prin porii diafragmei, iar cele mai puțin disperse vor fi oprite pe ultrafiltru. Folosind ultrafiltrele, se pot împărți soluțiile după gradul lor de dispersiune.

Variind concentrația soluției de colodiu, se pot obține filtre de diferite porozități. Soluțiile mai diluate dau ultrafiltre mai poroase; aceasta se vede bine din datele indicate în tab. 58.

Tabela 58:

Nu este greu de preparat filtre de hârtie imbibate cu colodiu ²⁾. Pentru aceasta se introduce într'o soluție de colodiu comercial un filtru de hârtie, se lasă să se scurgă excesul de soluție, iar apoi filtrul se usucă și se spală cu apă. Pentru obținerea unor ultrafiltre mai dese procesul de preparare și uscare se repetă de trei ori.

În funcție de permeabilitatea membranelor, aceste filtre rețin sau lasă să treacă în mod diferit hidrosolurile, ceea ce se vede din tab. 59, unde se arată procentul de colodiu în soluția din care este făcut filtrul.

Porozitatea ultrafiltrelor¹⁾

Concentrația coloidului în %	Dimensiunea porilor în m μ
2,5	170—200
4,0	30—36
6,0	18

Tabela 59:

Permeabilitatea membranelor ultrafiltrelor

(după Bechhold)

Sistemele disperse	Caracteristica membranelor în % de colodiu în soluția inițială		Dimensiunile particulelor reținute în m μ
suspensii și soluri fine după Bredig . . .	sunt reținute		44
soluri = Fe (OH) ₃ și As ₂ S ₃ și colargolul după Heydus . . .	trec	sunt reținute	40
gelatina, hemoglobina și solul de aur de 4 m μ	trec	sunt reținute	4—20

Permeabilitatea crește odată cu creșterea conținutului de apă în soluția de colodiu³⁾. În mod analog influențează adău-

1) G. Jander u. J. Zakowski, Membranfilter, Cella und Ultrafilter., Leipzig, 1929.

2) G. L. Abchin și S. N. Lipatov, Koll. J. 1, 571 (1935); 2,85 (1935).

3) G. Walpole, Bioch. J. 9,284 (1916).

ștergarea de alcool și acetonă, în timp ce mărirea concentrației de eter și alcool amilic micșorează porozitatea¹⁾.

Uscarea filtrului coloidal înainte de spălare îi micșorează porozitatea.

Pentru prepararea ultrafiltrelor se pot întrebuința, înafară de colodiu, filtre de hârtie imbibate cu gelatină și fixate cu o soluție de formalină de 2—4%.

Membranele și ultrafiltrele bune trebuie să aibă porii de acelaș diametru, ceea ce nu se realizează întotdeauna în practică²⁾.

Pentru lucrul la presiuni înalte nu sunt bune filtrele obișnuite din pelicule, din cauza slabei lor rezistențe. În acest caz membranele se precipită pe vase poroase de porțelan; filtrele astfel preparate rezistă la presiuni până la 100 atm.

Asupra ultrafiltrării și dializei influențează sarcina electrică a filtrelor³⁾. Aproape toate filtrele sunt încărcate electronegativ; deaceia solurile electropozitive nu trec, sau trec greu, iar cele electronegative trec mai ușor. În porii filtrului se produce o descărcare reciprocă, o coagulare și astupare a porilor, micșorându-se astfel în mod simțitor, permeabilitatea filtrului. Membranele încărcate negativ sunt mai permeabile pentru cationi; membranele încărcate pozitiv sunt mai permeabile pentru anioni. O asemenea influență asupra ionilor o arată numai membranele dese (Michaelis).

Pe baza celor spuse e ușor de înțeles următoarea experiență: într'un dializor coloidal se toarnă apă distilată cu o picătură de metilorange și se plasează dializorul într'un vas cu o soluție 0,1N HCl. Nici după trecerea câtorva zile, nu se observă în vas vreoa reacție acidă. Dacă în dializor se introduce în loc de apă o soluție 0,1N de KCl, în dializor se va observa curând o reacție acidă. Membrana de colodiu încărcată electronegativ nu lasă să treacă ionii Cl⁻, care rețin lângă ei electrostatic ionii H⁺. În cazul când de o parte a membranei se găsește HCl, iar de cealaltă parte KCl, ionii H⁺ și K⁺ își pot schimba locul, prin difuziune, fără să pună în mișcare ionii Cl⁻. Acțiunea de reținere a membranei de colodiu asupra anionilor poate fi observată și prin

1) O. Risse, Pflueger Arch. 212, 375, 685 (1926); J. Farmer, J. Biol. Ch. 32, 447 (1917); A. H. Eggert, J. Biol. Ch. 203 (1921).

2) Despre heteroporozitatea membranelor și porozitatea lor, vezi A. Dumanschi și E. Strucova, J. R. F. H. O. 61, 381 (1929); A. Dumanschi și A. P. Dumanscaia, J. R. F. H. O. 61, 1243 (1929).

3) S. P. Kramer, J. gen. physiol. 9, 811 (1926); L. Michaelis și P. Rona, Ghid de laborator pentru chimia coloidală, M., 1933.

următoarea experiență: la limita de atingere a două soluții de KCl de diferite concentrații, nu se observă un potențial de difuziune, căci viteza de deplasare a ionilor K^+ și Cl^- în apă este aceeași. Dacă soluțiile se despart printr'o membrană de colodiu, atunci se observă un potențial, care este mai mare la soluția mai diluată decât potențialul soluției mai concentrate.

La operațiunile cu organosoli, filtrele coloidale nu sunt utilizabile, căci ele se distrug în lichidele organice. În acest caz se poate lucra cu filtrele din bășică de pește și din cauciuc subțire sau cu filtre preparate prin precipitarea electrolică a nichelului metalic pe o placă subțire de nichel¹⁾. Filtrele de nichel permit să se lucreze cu solvenți organici și la temperatură ridicată.

În general se poate spune că ultrafiltrele, în funcție de modul lor de preparare, posedă permeabilități diferite, și folosindu-le, se poate: 1) separa un sol de substanțele solubile — aceasta este cea mai comună aplicație a ultrafiltrelor; și 2) separa un sistem cu diferite grade de dispersiune în fracțiuni monodisperse și determina aproximativ dispersiunea acestor fracțiuni.

Tabela 60

Dimensiunea particulelor (în μ) reținute de site, filtre și ultrafiltre

Tipurile de filtre	Dimensiunea particulelor reținute în μ
Sită metalică	250
Sită din păr	33
Filtre din sticlă Jena:	
Nr. 1	100—110
Nr. 2	50—40
Nr. 3	20—30
Nr. 4	5—10
Hârtie de filtru	
Nr. 1450	4,8
Nr. 598	3,3
Nr. 597	2,9
Nr. 602	2,2
Nr. 566	1,7
Nr. 602 (extra)	1,5
Lumânarea lui Chamberlain . .	0,4—0,2
Ultrafiltre	0,003—0,001

1) J. Manning, J. Ch. Soc. London, 1127 (1926).

Folosind ultrafiltrarea se poate, pe de o parte, concentra un sol și avea astfel o noțiune despre mediul intermicelar, căci ionii care se găsesc în echilibru în complexul ionogen nu se ultrafiltrează, iar pe de altă parte, se poate spăla solul pe ultrafiltru, purificându-l. În acest caz structura solului se schimbă, datorită micșorării cantității de peptizator. Actualmente ultrafiltrele sunt întrebuințate în biologie. Această metodă începe să pătrundă și în tehnică, pentru purificarea sucurilor și soluțiilor de substanțele coloidale.

În concluzie, vom indica date comparative (tab. 60), referitoare la filtre și ultrafiltre, care permit să se clasifice sistemele disperse¹⁾.

Particulele reținute indicate în tabelul 60 sunt echivalente cu particulele sferice (despre razele echivalente ale particulelor vezi Cap. II). Interspațiile capilare ale membranelor nu sunt tuburi rotunde; deschiderea lor poate fi adesea de diferite forme, foarte sinuoase, îngustându-se sau lărgindu-se în parcursul lor.

Diametrele porilor membranelor sau filtrului au foarte rar aceleași dimensiuni; de obicei dimensiunile porilor oscilează, câteodată chiar în limite destul de largi.

La fel cum se face analiza polidispersă a suspensiilor se poate face și analiza porilor și da caracteristica membranelor²⁾.

2. ELECTRODIALIZA

Pentru purificarea solurilor este foarte practică electrodializa³⁾, propusă în ultimul timp, a cărei schemă este reprezentată în fig. 126. Solul impurificat cu electroliți se pune între membranele 1, 2. Între aceste membrane și pereții vasului se toarnă apă, în care se introduc electrozi. La trecerea curentului se produc două procese: electroosmoză și transport de ioni. La primul proces se transportă tot lichidul cu neelectrolitii disolvați în el, iar la al doilea se transportă ionii. Sarcina membranei asupra transportului ionilor are influență: astfel în ca-

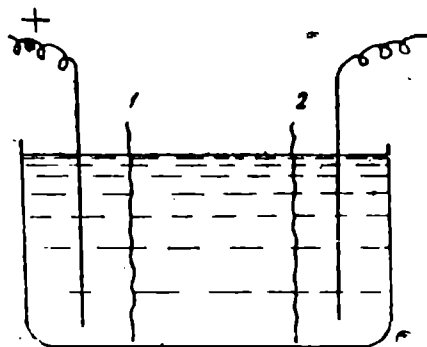


Fig. 126. Schema unui electrodializor. 1, 2. membrane.

1) R. Liesegang, *Kolloidchemische Technologie* 10, Leipzig, 1927, Despre teoria filtrării vezi: W. Siegel (trad.) GONTI, (1939).

2) A. Dumanschi și E. P. Strucova, *J. R. F. H. O.* 61, 381 (1929); A. Dumanschi și A. P. Dumanscaia, *J. R. F. H. O.* 61, 1243 (1928).

3) Privire generală C. Dhère, *K. Z.* 41, 243 (1927); J. Reitsstötter, *Elektroforese, Elektrosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten*, Dresden, 1931.

zul membranelor electronegative se rețin anionii, din care cauză solul devine acid; în cazul membranelor electropozitive (din albumine) se rețin cationii și solul devine alcalin.

E delà sine înțeles că o asemenea variație a neutralității nu este întotdeauna de dorit.

Cu ajutorul electrodializei se pot obține soluri organice; gelatină, agar. Agarul astfel purificat are o reacție puternic acidă.

Electrodializa s'a răspândit foarte mult în lucrările biologice și a început să fie aplicată pe scară mare în tehnică, căci prin electrodializă purificarea se produce mult mai repede, decât prin dializa obișnuită.

XXV. INFLUENȚA RECIPROCĂ A SOLURILOR

La amestecarea solurilor se produc fenomene foarte complexe, atât fizice cât și chimice, care depind de: 1) semnul sarcinii solurilor; 2) structura complexelor ionogene; și 3) însușirile chimice ale mediului de dispersiune și ale fazei disperse.

Lucrările lui Graham conțin indicații asupra coagulării reciproce a hidrosolurilor, la amestecarea lor. Pikton și Linder (1897) au arătat că o astfel de coagulare se observă la soluri, care se deplasează diferit la electroforeză. Mai târziu, Bieltz ¹⁾, iar apoi Billiter ²⁾ au menționat că la amestecarea solurilor încărcate cu electricitate de semn contrar, particulele se descarcă reciproc și, în funcție de raportul cantităților ambelor soluri, se produce o coagulare parțială sau totală, iar în unele cazuri nu se observă deloc coagularea.

Tabela 61

Coagularea solului electronegativ de $As_2 S_3$ cu solul electropozitiv de $Fe(OH)_3$

Numărul de mg. în 10 cm ³		Rezultatul amestecării solurilor	Sarcina particulelor amestecului
$Fe_2 O_3$	$As_2 S_3$		
0,61	20,3	Turbureală, deplasare spre anod.	—
6,08	16,6	Precipită instantaneu. O parte rămâne. Mișcare spre anod	—
9,12	14,5	Precipitare completă.	0
15,2	10,4	Precipită instantaneu. O parte rămâne. Mișcare spre catod.	+
24,3	4,14	Se turbură cu timpul. Mișcare spre catod.	+
27,4	2,07	Nu se observă schimbare. Mișcare spre catod.	+

1) W. Bieltz, Ber. 37, 1095 (1904).

2) J. Billiter, Z. phys. ch. 51, 142 (1905).

La anumite raporturi între solurile electropozitive și cele electronegative se produce o coagulare totală și rapidă, prin pierderea sarcinii particulelor. În cazul unui exces mare al unuia dintre soli se produce o încărcare parțială, iar particula complexă obținută posedă sarcina solului în exces (tab. 51). Fig. 127 prezintă schema fenomenului descărcării unei particule negative (centrale) prin trei particule pozitive; două sarcini pozitive în exces comunică o sarcină pozitivă particulei ionice complexe, care este formată dintr-o particulă negativă și cinci pozitive.

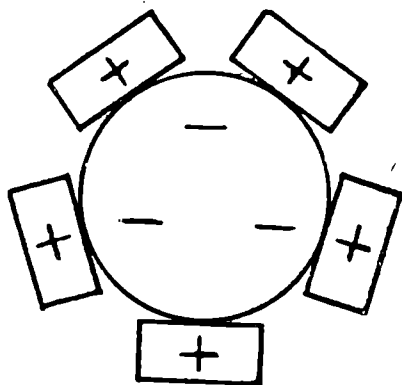
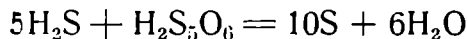


Fig. 127. — Sarcina electrică a particulelor la coagularea reciprocă a unor soluri încărcate cu electricitate de semn contrar.

Fenomenul nu se produce întodeauna în mod atât de simplu: el este adesea în legătură cu anumite reacții chimice între corpurile dintre care este făcut mediul intermicelar și complexele ionogene. Chimismul poate juca aici un rol primordial, aceasta se vede din faptul că pot coagula reciproc și solurile cu aceeași sarcină electrică.

Astfel, Freundlich și Natanson ¹⁾ au studiat coagularea reciprocă a solului electronegativ de As_2S_3 cu solul negativ de S (după Oden). Primul sol este peptizat cu hidrogen sulfurat, al cărui ion S^- adsorbit, conferă particulei de As_2S_3 o sarcină negativă; al doilea sol se peptizează cu acid pentationic, al cărui ion $S_5O_6^-$ conferă și el particulei o sarcină negativă. La amestecare, peptizatorii reacționează unul cu celălalt după ecuația:



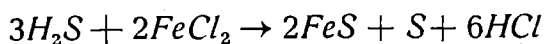
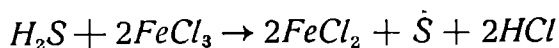
dispărând astfel ionii peptizatori, care trec în sulf nedisociabil și apă, iar particulele solurilor își pierd sarcinile și coagulează.

Thomson ²⁾ a studiat cazul coagulării reciproce a solului electropozitiv de hidroxid de fier cu solul electronegativ de acid silicic. S'a găsit că precipitarea cea mai bună se producea atunci când decurgeau complet reacțiile de neutralizare între peptizatorii solului de $Fe(OH)_3$ cu acid clorhidric gazos și ai solului SiO_2 cu sodă caustică; dispariția ionilor H^+ și OH^- făcea ca solu-

1) H. Freundlich u. A. Natanson, K. Z. 28, 258 (1921).

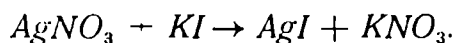
2) A. W. Thomson a. L. Johnson, J. Ann. ch. Soc. 45, 2582 (1929).

rile să nu fie stabile, ceea ce ducea la coagulare. Coagularea reciprocă a solului electropozitiv de Fe_2O_3 și a solului electro-negativ de As_2S_3 este în legătură cu reacția între peptizatorii lor $FeCl_3$ și H_2S .



După cum s'a mai spus, solurile de iodură de argint se pot prepara în așa fel încât să aibă, fie sarcini pozitive, fie negative, în funcție de excesul de $AgNO_3$ sau KI . Solul electropozitiv are ca stabilizator $AgNO_3$ iar cel electronegativ — KI .

La amestecare se produce coagularea însoțită de reacția între peptizatori ¹⁾:



În cazul unui exces a unuia din soluri nu se produce coagularea. Se obține un sol stabilizat prin excesul de $AgNO_3$ sau KI , a cărui sarcină este în primul caz pozitivă, iar în al doilea, negativă. În ultimul timp s'au studiat multe cazuri de reacții chimice, ce se produc la amestecarea solurilor, putându-se chiar schimba compoziția chimică a fazei disperse. Astfel, Carghin ²⁾ a arătat că la amestecarea solurilor halogenurilor de argint cu solurile de As_2S_3 și Sb_2S_3 se produce o reacție care duce la formarea solului Ag_2S . O particularitate caracteristică a tuturor acestor reacții este faptul că de obicei înseși particulele coloidale (particule disperse) nu reacționează una cu alta, ci reacționează sau stabilizatorii sau particulele cu stabilizatorii. Încă Duclaux a observat inerția particulei coloidale.

Prin fenomenul de coagulare prin descărcare reciprocă, se explică adsorbția solurilor hidrofobe de către suprafața adsorbantului, încărcată electric (caolin, cărbune, argilă, mătase ș. a.). Astfel, cărbunele electronegativ adsoarbe bine hidroxidul de fier; argila încărcată pozitiv adsoarbe hidrosolul As_2S_3 .

1) A. Lottermoser, K. Z. 6, 78 (1920).

2) V. A. Carghin și R. Ciarneteaia, J. F. H. 9, 461, 481 (1937).

După cum la fenomenul de coagulare reciprocă au fost observate abateri, așa și în cazul adsorbției există abateri. Vorbind despre adsorbția solurilor hidrofobe trebuie reținut că acest caz de adsorbție nu se supune ecuațiilor isothermelor ce ne sunt cunoscute¹⁾.

1) H. Freundlich, Kapillarchemie, II, 213 (1932).

XXVI. ANALIZA CAPILARĂ

Se numește **analiză capilară** metoda care permite, prin folosirea proprietăților corpurilor poroase, determinarea prezenței în soluție atât a corpurilor cu caracter coloidal cât și cristalin. Această analiză este mai cu seamă calitativă, deși există încercări de a se face și determinări cantitative.

Metoda acestei analize a fost introdusă încă în anul 1906 de Goppelsroeder ¹⁾, deși Schönbaum cunoștea încă din anul 1861 unele aspecte ale acestei analize. La efectuarea analizei capilare se întrebuițează drept corp poros hârtia de filtru. Pentru caracterizarea corpului se folosește ascensiunea lichidului în capilare, viteza acestei ascensiuni, adsorbția substanței pe o suprafață și coagularea coloizilor pe pereții unui corp poros și deasemenea și evaporarea solventului.

Metoda obișnuită ²⁾ constă în aceea că se cufundă fâșii de hârtie de filtru cu lățimea de 1-3 cm. în vasul cu lichidul de cercetat la o adâncime de aproximativ 2 cm și, fixându-le vertical (ferind de evaporare) se observă atât viteza ascensiunii, cât și înălțimea la care a ajuns lichidul. Viteza ascensiunii este la început mare, se micșorează cu timpul și ajunge la zero atunci când se stabilește înălțimea limită. Înălțimea limită poate fi foarte mare; astfel, Salbom a observat că ascensiunea apei după 24 ore a ajuns la 60 cm.

La cercetarea soluțiilor apoase de acizi de egală concentrație s'a observat că în majoritatea cazurilor, acizii mai tari se ridică la o înălțime mai mică decât acizii mai slabi; această regulă se aplică atât la acizii organici, cât și la cei anorganici. Soluțiile bazelor se comportă invers — bazele slabe dau o ascensiune capilară mai mică decât cele tari (Skraup).

1) F. Goppelsroeder, K. Z. 23, 94, 191, 312 (1909); 5, 52, 109, 159, 250, 305 (1906); 6, 42, 111, 174, 215, 268 (1910); Kapillaranalyse, Basel, 1906.

2) H. Schmidt, articol în R. Liesegang, Kapillarchemische Technologie, 190, Dresden, 1927.

În timpul trecerii soluției prin capilarele hârtiei se produce adsorbția și apa avansează mai repede decât soluția. Fenomene foarte caracteristice de adsorbție în timpul ascensiunii se observă la soluțiile de coloranți. Coloranții care se adsorb puternic au o ascensiune mică, iar solventul se urcă nestânjenit. Această metodă se folosește pentru determinarea culorilor în amestecuri. Cum adsorbția este în legătură cu sarcina suprafeței capilarelor, prezența electroliților are o mare însemnătate la analiza capilară a culorilor. Analiza capilară este foarte practică pentru determinarea sarcinii particulelor unui sol. Când suprafața hârtiei este încărcată negativ față de apă, toate particulele coagulează în capilarele hârtiei și nu permit ca solul să se ridice în sus. Acest fenomen a fost studiat de Fichter ¹⁾ și colaboratorul lui, Salbm ²⁾. Datele indicate în tab. 62 ilustrează bine acest fenomen.

Tabela 62

**Ascensiunea apei și solului la hidrosolurile
pozitive și negative**

Hidrosoluri pozitive	Înălțimea ascensiunii în cm		Hidrosoluri negative	Înălțimea ascensiunii în cm	
	apă	sol		apă	sol
oxid de cupru	25,5	0,8	aur	34,0	30,3
oxid de crom	24,5	0,5	selen	27,0	26,5
bioxid de zircon . . .	13,2	0,4	argint	30,7	21,5
oxid de rhuteniu . .	22,5	0,2	albastru de Berlin	24,5	20,5
oxid de fier	21,0	0,2	As ₂ S ₃	30,2	10,5
oxid de ceriu	34,5	0,2	Sb ₂ S ₃	24,8	7,0

În același mod se poate determina și sarcina coloizilor organici, de ex. a coloranților, ceea ce prezintă un interes practic și poate servi drept caracteristică a colorantului. Astfel, Pelet-Jolivet ³⁾ a observat legătura între înălțimea ascensiunii capilare a colorantului, sarcina lui și capacitatea de colorare.

1) F. Fichter, K. Z. 8, 1 (1911).

2) N. Salbm, K. Beih, 2 79 (1919); S. Mocrusin și O. Esin, K. Z. 41, 104 (1927).

3) L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Farbprocesses, Dresden, 1920.

Datele indicate în tabela 63 arată cât de mare este diferența între ascensiunea coloranților acizi și bazici pe fâșiile de hârtie de filtru și ilustrează bine comportarea diferită a coloranților, ca și influența concentrației soluției de cercetat asupra înălțimii de ascensiune a colorantului. Cunoșcând sarcina particulelor solului, se poate determina prin ascensiune sarcina corpului care se imbibă (țesătură, diafragmă poroasă), ceea ce a fost menționat de Ostwald. Totuși, aplicând analiza capilară trebuie avut în vedere că acest proces nu este atât de simplu și că sunt posibile o serie de complicații¹⁾ la aplicarea lui.

Tabela 63

Ascensiunea colorantului pe fâșiile de hârtie de filtru
(după S. M. Lipatov²⁾).

Coloranții	Ascensiunea colorantului în cm la concentrații de		Ascensiunea apei în cm
	1‰	5‰	
Acizi (negativi)			
Eozina A	115	132	189
acidul picric	176	167	187
bazici (pozitivi)			
fuchsina	14	51	181
crystalviolet	23	67	191
rodamina	35	88	193

1) A. Thomas a. J. Garard, J. Ann. Ch. Soc. 40, 101 (1918).

2) A. Morozov și I. Putilova, Ghid pentru lucrări practice cu coloizii, 12, 4, M. 1933.

XXVII. SISTEME COLOIDALE LIOFILE

1. NOȚIUNI DESPRE COLOIZII LIOFILI

Dacă vom rezuma cele spuse despre sistemele disperse, vom ajunge la următoarele concluzii: 1) orice substanță **insolubilă** într'un mediu dat (solid, lichid sau gazos) poate fi adusă în stare de sol, până la așa numitul grad de dispersiune coloidală (10^5 - 10^7). Sistemul dispers obținut, care satisface condiția ca suprafața particulelor lui să fie liofilă (să se umecteze) dă un sol. Dacă suprafața corpului dispers nu se umectează, este liofobă, nu se poate obține un sol mai mult sau mai puțin stabil. Se produce o autocoagulare rapidă. Pentru a evita aceasta, se adaugă stabilizatori (peptizatori, emulgatori), care fac ca suprafața să devină liofilă. Aceasta se poate atinge datorită faptului că peptizatorul adsorbit orientează moleculele sale în așa fel încât radicalii liofobi (față de lichidul dat) se dispun înspre suprafața particulei disperse, iar cei liofili — înspre lichid. Din acest motiv particula devine liofilă și sistemul dispers dă un sol stabil. La limita între două faze — a particulei disperse și a lichidului — se poate forma potențialul ζ , fie dela sine, conferind astfel stabilitate solului sau, peptizatorul, adsorbindu-se la suprafață îi va comunica un potențial ζ și va peptiza sistemul. Sistemele cele mai stabile s'au obținut atunci când suprafața particulelor era în acelaș timp liofilă și încărcată electric. În unele cazuri se obține în loc de sol, un gel; întreg sistemul trece în stare de gel.

Materiile prime pentru obținerea unor asemenea sisteme coloidale pot fi atât cristaline, cât și amorfe. În funcție de gradul de dispersiune a corpului și de stabilizatorii utilizați, sistemele coloidale capătă însușiri diferite, care au fost descrise în capitolele precedente.

Toate aceste sisteme coloidale se numesc **dispersoizi** și pot fi obținute în stare de sol sau gel din orice fel de substanță insolubilă, în anumite condiții.

Se mai cunoaște încă un tip de sisteme coloidale denumite **coloizi liofili** propriu ziși. Din aceștia fac parte îndeosebi compușii organici cu greutate moleculară mare — **corpuri cu mare**

grad de polimerizare. Acești compuși fiind liofili față de un anumit mediu, sau se disolvă în el (dau când sol, când soluție), sau se îmbibă și dau un gel. De exemplu, cauciucul se disolvă în hidrocarburi, dar nu în apă; gelatina se disolvă în apă, dar nu se disolvă în hidrocarburi.

În mediile față de care polimerii înalți sunt liofobi se obțin soluri numai în urma unei dispersări și peptizări artificiale. De exemplu, hidrosolul de cauciuc sau solul de albumină în hidrocarburi se obțin numai în urma unei mărunțiri prealabile a acestor corpuri. La fel și albumina denaturată, insolubilă în apă, dă prin mărunțire o suspensie care se comportă ca un sol hidrofob, de tip dispersoid ¹⁾, având potențialul ζ pozitiv sau negativ, în funcție de pH-ul mediului și care coagulează la $\zeta = 0$.

Substanțele macromoleculare citate sunt coloizi prin natura lor, datorită structurii moleculelor. De aici fac parte proteinele, amidonul, cauciucul, eterii celulozei ș. a.

Tabela 64

**Proprietățile hidrosolurilor
(soluțiilor)**

Proprietăți	Dispersoizii (hidrofobi)	Hidrofili (macromoleculari)
Solubilitatea (reală)	neglijabilă	se dizolvă dela sine
Formarea solurilor	prin dispersare în prezență de peptizatori	se formează dela sine
Structura moleculară a particulelor	în special din molecule obișnuite de corpuri cristaloidale	din molecule mari (gigantice)
Presiunea osmotică	foarte mică	mare
Viscozitatea	mică; se supune formulei lui Einstein	mare; de multe ori nu se supune formulei lui Einstein
Coagularea prin electroliți	pronunțată	se produce greu, sau nu se produce deloc
Coagularea prin ne-electroliți	mică și numai la concentrații mari	mare; la concentrații mari
Fenomenele de adsorbție la suprafața particulelor	netă	(salifiere)
Tendința către transformări ireversibile	mare	adesea nu sunt nete mult mai mică

1) W. D. Hardy, Z. phys, ch. 33, 385 (1900).

2. FORMAREA ȘI OBTINEREA COMPUȘILOR MACRO- MOLECULARI COLOIDALI

La metodele cercetate până acum ale formării soluțiilor ne-am oprit asupra metodelor de condensare, prin care se obțineau compuși insolubili, formați din molecule de dimensiuni obișnuite, agregate în particule de dimensiuni coloidale și stabilizați cu ajutorul peptizatorilor. Peptizatorii erau, fie corpuri luate pentru reacție, fie produsele reacțiilor. În acest caz moleculele compusului insolubil formau o particulă coloidală a cărei suprafață purta un complex ionogen, ceea ce conferea stabilitate micelului în stare de sol. Pentru unele cazuri de obținere a unor soluri foarte stabile (de ex. de hidroxid de fier) A. Dumanschi a exprimat părerea că aici nu se obțin molecule obișnuite, ci molecule mari, complexe, care se asociază în miceli. De aici făceau parte hidrații metalelor care dau soluri pozitive și, în special, negative obținute cu ajutorul compușilor oxigenați în mediu alcalin.

La coloizii organici, G. Staudinger a arătat printr-o serie de exemple, că prin anumite reacții chimice se poate trece de la moleculele obișnuite la molecule foarte mari. Compușii formați din asemenea molecule sunt coloizi prin însăși natura lor, iar după mărimea lor moleculele corespund gradului de dispersiune coloidal.

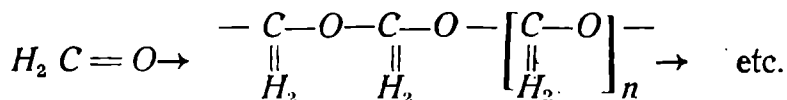
Reacția obișnuită, care duce la astfel de molecule coloidale, este reacția de polimerizare. Să convenim a denumi **polimerizare** o asemenea reacție prin care, din două sau mai multe molecule, se obține un produs care are aceeași compoziție procentuală ca și moleculele luate. La polimerizare, Staudinger distinge două cazuri:

1) atomii polimerului obținut sunt la fel legați ca și în molecula luată pentru reacție. Acest caz se numește **polimerizare reală**;

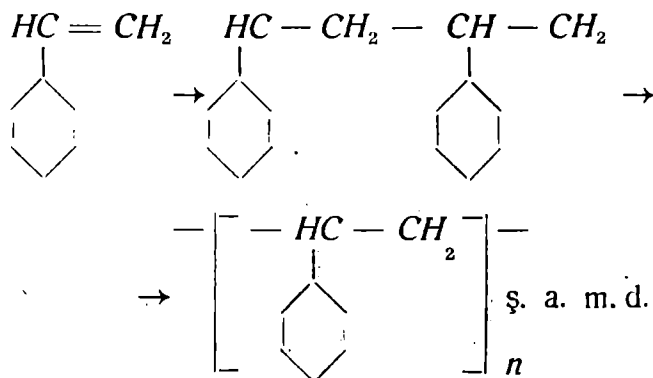
2) la polimerizare se produce transpoziția atomilor (în special a celor de hidrogen). Acest caz se numește **polimerizare de condensare**.

Ca exemple de polimerizare reală pot servi:

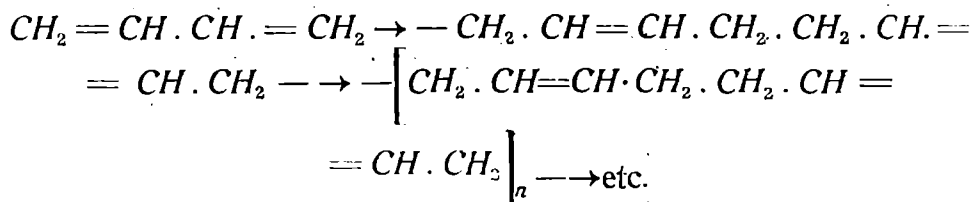
a) obținerea polioximetilenelor din formaldehidă:



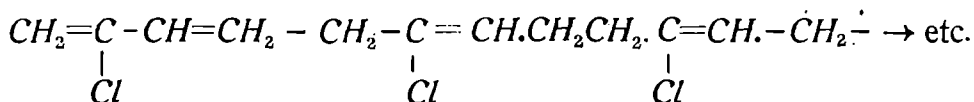
b) obținerea polistirolilor din stirol (G. Staudinger) :



c) obținerea cauciucului sintetic după S. V. Lebedev din divinil :

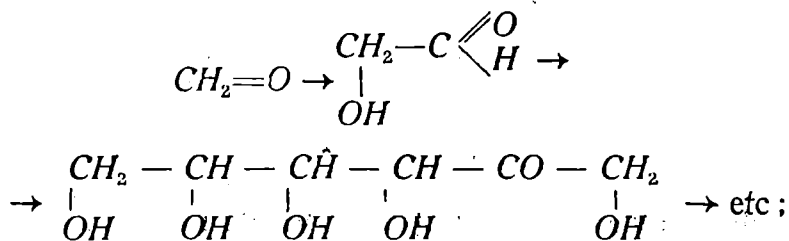


d) obținerea cauciucului cloroprenic din cloropren (H. Waller) ¹⁾ :



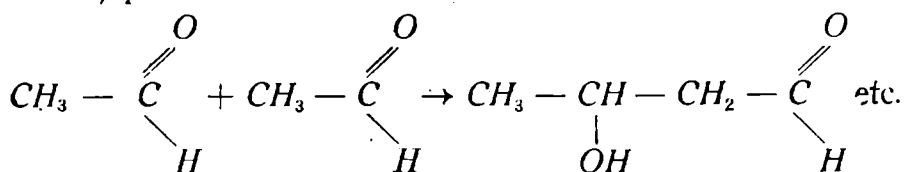
Exemple de polimerizare de condensare sunt :

a) polimerizarea formaldehidei, care duce la formarea aldehidei glicolice și a zaharurilor (acroza) :



1) H. Waller, J. Ann. Ch. Soc. Noembrie 1931; Cauciucul sintetic. Culegere de articole, Nr. 2, 50, 1932.

b) polimerizarea aldolică :



Mecanismul procesului de polimerizare poate fi explicat în diferite moduri și e probabil ca în realitate fenomenul să decurgă pe diferite căi. După părerea lui Staudinger, polimerii cu molecule mai complexe posedând însușiri coloidale, se obțin prin activarea moleculelor. Molecula activată posedă unități libere de afinitate și, reacționând, dă din nou o moleculă activată, mai complexă, care are la capete unități de afinitate libere. Procesul unei

Tabela 65

Proprietățile fizice ale polistirolilor

Produsul	Greutatea moleculară	Gradul de polimerizare	Aspectul exterior	Comportarea față de benzen	Lungimea catenei în Å
Dimer	208	2	lichid	nu se umflă, se disolvă	5,0
Polimer	3 000	30	praf	idem	7,5
Polimer obținut la 150°	23.000	230	praf	idem	575
Polimer obținut la 100°	120.000	1 200	fibros	se umflă puțin înainte de disolvare	2 000
Polimer obținut la temperatura camerei	200.000	2 000	idem	se umflă înainte de disolvare	5 000
Polimer obținut la temperatura camerei și în atmosferă de azot	650.000	6 000	fibros	se umflă înainte de disolvare	15.000

astfel de polimerizări poate merge foarte departe, atâta timp cât de capătul activat al moleculei polimerizate nu se va lega o moleculă care nu este capabilă de o asemenea activare. De aici se vede clar de ce chiar cantitățile mici de impurități pot opri polimerizarea.

Pentru obținerea moleculelor foarte lungi este necesară o creștere liniștită a catenei, pentru ca să nu se producă o altă reacție care să întrerupă polimerizarea. Deaceia polimerii înalți se obțin la rece, cu utilizarea numai a unor anumiți catalizatori. La temperatură ridicată se obține un produs cu molecule scurte, care nu are caracter coloidal.

În tab. 65 se arată cum variază proprietățile unui polimer (polistiroiul) cu creșterea greutatei lui moleculare și a lungimii moleculei.

Vorbind despre molecule filiforme nu trebuie să ni le închipuim neapărat sub formă de linii drepte; ele pot fi frânte sau pot avea chiar forma unei spirale (Katz).

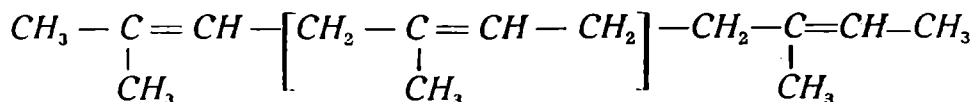
Moleculele polimerului obținut nu au deobicei aceleași dimensiuni, din care cauză se obține un amestec de polimeri cu greutate moleculară diferită.

Moleculele polimerilor pot fi nu numai filiforme, adică să aibă numai în lungime un grad de dispersiune coloidal, ci, formând catene laterale lungi, ele pot avea o dispersiune coloidală bidimensională. Se pot imagina și molecule tridimensionale cu dispersiune coloidală¹⁾.

Asociindu-se, moleculele polimerilor se pot împreuna în miceli, care datorită complexității moleculelor pot să nu aibă o structură continuă, ca cea care a fost la particulele coloizilor anorganici. Determinarea moleculelor componente se face printr-o scindare atentă într-o serie de polimeri de complexități diferite.

Din coloizii macromoleculari naturali fac parte: cauciucul natural, proteinele, celuloza, amidonul, pectina și alți produși naturali.

Cauciucul natural s'a dovedit a fi constituit din polimerul isoprenului (Weber, Staudinger)



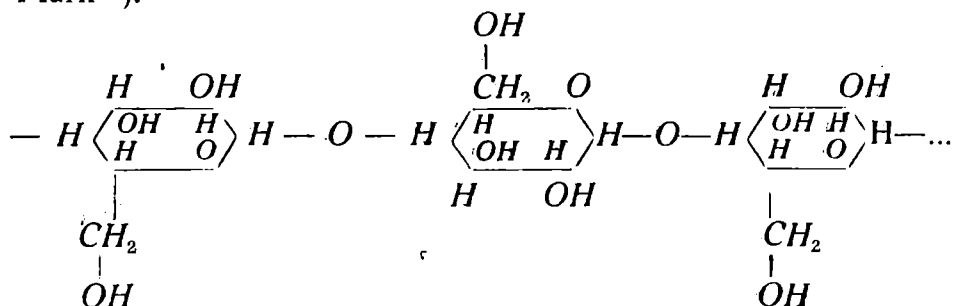
După cum s'a spus mai sus, celuloza constă din nuclee de glucoză, legate printr-o punte de oxigen într-o macromoleculă de forma următoare: (vezi pag. următoare).

Sistemele din compuși macromoleculari naturali sunt construite fie direct din molecule, fie din miceli formați din aceste molecule.

Din celuloză se pot obține o serie de eteri, care posedă însușiri coloidale și care au o mare însemnătate practică.

1) A. A. Berlin, Usp. chim. 9, 642 (1940).

Lucrările referitoare la compușii cu un grad înalt de polimerizare au fost efectuate de Staudinger ¹⁾, Hess ²⁾, Meyer ³⁾ și Mark ⁵⁾.



Din compușii macromoleculari fac parte proteinele cu care vom face cunoștință puțin mai târziu.

3. ANALIZA ROENTGENOGRAFICA

Moleculele alungite ale compușilor foarte polimerizați nu dau cristale atât de bine formate ca și compușii cu greutate moleculare obișnuite. În acest caz, numai compușii cu un grad de polimerizare mai mic și cu molecule liniare dau cristale bine formate. Cercetarea roentgenografică a unor asemenea cristale a arătat că moleculele sunt dispuse paralel și în formă de zig-zag (acizii grași, săpunurile). Compușii obișnuți, cu greutate moleculară mică, au molecule de o structură, mărime și formă riguros identică și formează cristale cu muchii nete și cu planuri de difuziune. Pe măsură ce crește lungimea catenei, identitatea moleculelor (lungimea lor) se pierde și importanța grupelor finale în structura cristalină dispăre. O rețea moleculară simplă trece într-una macromoleculară (Staudinger), cu capetele moleculelor dispuse desordonat. În acest caz analiza roentgenografică dă o imagine asupra distanței între molecule și asupra mărimii grupelor elementare identice⁶⁾. De exemplu, pentru polioximetilene, lungimea grupe elementare este 1,93 Å.

Cercetarea roentgenografică a dat anumite reflexe periodice, care arată periodicitatea dispunerii la fiecare 17,37 Å, ceea ce corespunde la 9 grupe CH₂ în perioada de identitate 1,93 × 9 = 17,37 Å (Henstenberg).

1) G. Staudinger, Compușii macromoleculari organici, cauciucul și celuloza (trad.) 1935.

2) K. Hess, Chimia celulozei și a însoțitorilor ei (trad.) 1935.

3) K. Meyer și G. Mark, Structura compușilor organici înalt polimerizați naturali (trad.) 1932.

4) H. Mark, Fizica și chimia celulozei (trad.) 1935.

5) K. Fuller, (trad.) Usp. chim. 9, 1193 (1940).

O asemenea periodicitate indică o dispunere în spirală a grupelor elementare. Pe roentgenogramă, această periodicitate este marcată prin reflexe dispuse într'un mod anumit. Moleculile dispuse paralel se dispun în fascicole — „cristalite“ — care amintesc micelii, care deasemenea vor da în această direcție perioade de indentitate, egale pentru compusul dat cu 4,3 și 7,69 Å. Se formează o celulă elementară cu parametrii $17,3 \times 4,43 \times 7,69$ Å.

În fig. 128 se arată schema unei celule elementare monoclinice a polietilensebacitei. Frângerca moleculelor, distanța între ele și perioada de indentitate sunt reprezentate prin petele respective pe roentgenograma sau electronograma.

În fig. 129 și 130 sunt date structurile și dimensiunile celulei elementare primare de celuloză și moleculele ei. Într'o serie de cazuri s'a putut arăta o structură în zig-zag a moleculei, de ex. în catena parafinică și polipeptidică a proteinelor ¹⁾. Capacitatea de orientare a moleculelor lungi nu se poate manifesta întodeauna dela sine: de exemplu, cauciucul dă roentgenograma unui corp amorf (Herzog). La întindere, moleculele se orientează (se dispun) paralel una cu alta și în aceste condiții Katz ²⁾, Mark și Susich ³⁾ au reușit să obțină o roentgenogramă a fibrelor de cauciuc cu linii intense și să determine structura cristalinului, compus din resturi de isopren. Moleculele lungi ale cauciucului se orientează sub acțiunea forței la care au fost supuse și dau roentgenograma fibrelor (fig. 131).

Întinderea se aplică des pentru obținerea orientării și deci a roentgenogramei și de ex. la studiul structurii polimerilor alcoolului polivinilic ⁴⁾, a poliisobutilenei ⁵⁾ etc.

În natură, o asemenea orientare se produce la formarea țesuturilor animale și vegetale. Deaceea o asemenea structură „micelar-cristalină“ are întrucâtva un caracter histologic.

S'a efectuat un mare număr de lucrări pentru studiul roentgenogramelor fibrelor vegetale și sintetice ⁶⁾.

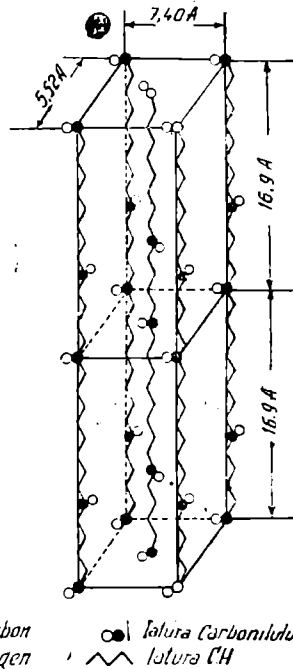


Fig. 128. — Celula monoclinică elementară de polietilensebacită

1) W. T. Astbury, K. Z. 83, 130 (1938); F. Halle, K. Z. 81, 334 (1937).

2) J. R. Katz, Naturwiss. 13, 40 (1925).

3) H. Mark u. G. Susich, K. Z. 46, 11 (1928).

4) F. Halle u. W. Hoffmann, Naturwiss. 23, 770 (1935).

5) C. S. Marvel a. C. E. Denson, J. Ann. Ch. Soc. 60, 1043 (1938).

6) H. Bragg (trad.) Usp. fiz. nauc. 10, 325 (1930); K. Meyer și H. Mark, Structura compușilor organici macromoleculari (trad.) L. 1932; K. Hess, Chimia celulozei și a însoțitorilor ei (trad.) 1934.

Să explicăm apariția unora din reflexele cele mai simple ale roentgenogramelor.

Să presupunem că cristalele filiforme sunt dispuse în fascicole, paralele cu axa lor lungă. În acest caz, iradiind fascicolul perpendicular pe axa lui, vom observa că reflecția se va produce numai în direcția muchiilor lungi și, din cauză că cristalele sunt

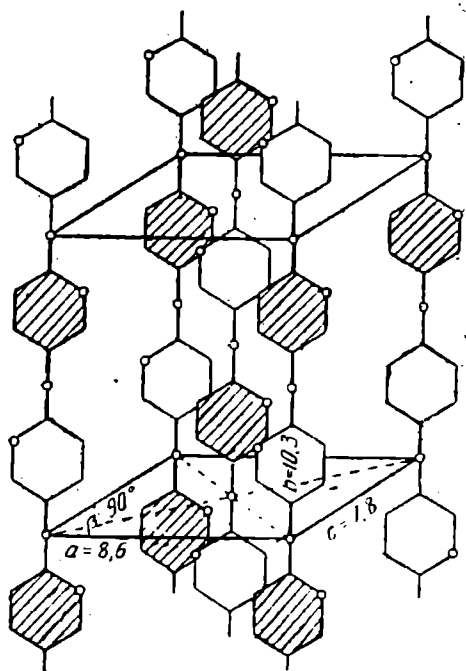


Fig. 129. — Celula cristalină primară de celuloză.

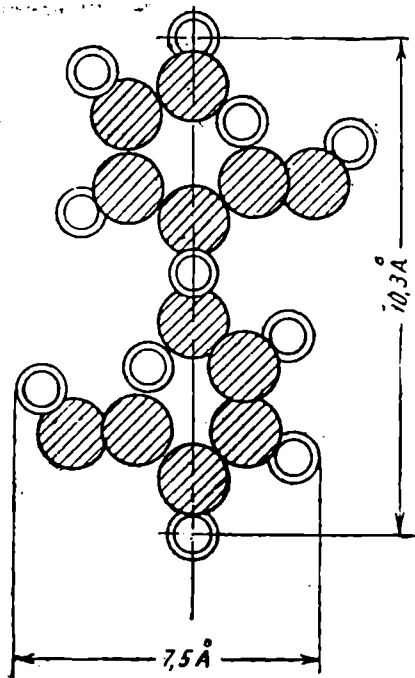


Fig. 130. — Modelul unei molecule de celuloză.

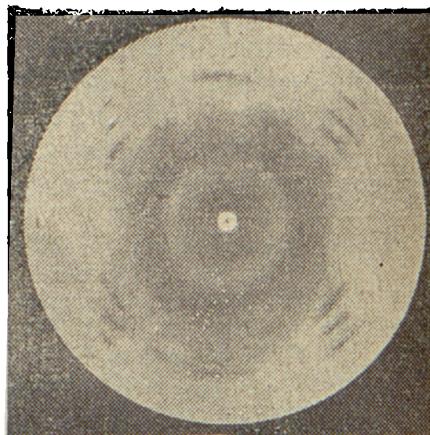
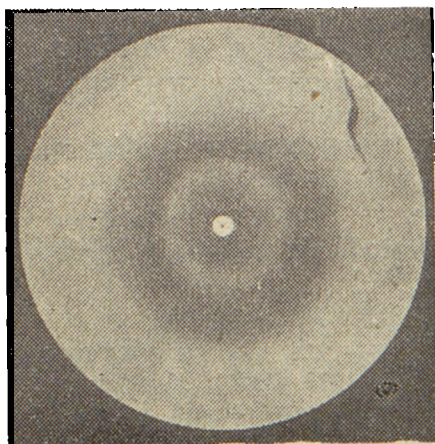


Fig. 131. — Roentgenograma cauciucului.
A — cauciuc neîntîrît. B — cauciuc întîrît.

dispuse pe ax sub diferite unghiuri, se obțin pe diagramă, de-a lungul diametrului orizontal, pete dispuse simetric de ambele părți ale centrului; în cazul cel mai simplu vor fi două pete, așa cum este reprezentat în fig. 132. Dacă cristalele nu vor fi orientate riguros paralel, ci sub un unghi oarecare φ (fig. 133) —

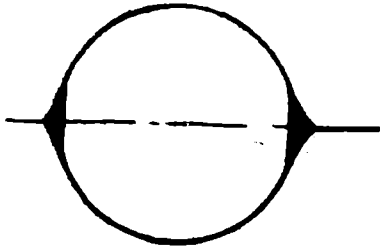


Fig. 132. — Roentgenograma unor fibre dispuse paralel.

punctele se vor transforma în segmente — pete alungite. Reflecția se face nu numai de pe planele paralele cu axele lungi, ci și pe alte plane, din care cauză pe roentgenogramă se obțin pete nu numai de pe un singur diametru ci de pe mai multe.

Dacă celuloza nu se ia în formă de fibră, ci de peliculă, unde fibrele sunt dispuse desordonat, se va obține o roentgenogramă cu cercuri concentrice, foarte neclare. Roentgenograma se schimbă, dacă cristalele, în loc să fie dispuse paralel, vor fi dispuse în spirală. În acest caz se observă segmente nete. Răsucind fibra, se poate vedea cum variază caracterul roentgenogramei și cum petele trec în segmente (fig. 134).

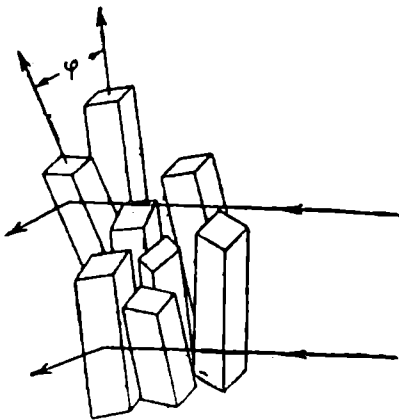


Fig. 133. — Reflecția pe un fascicol de fibre.

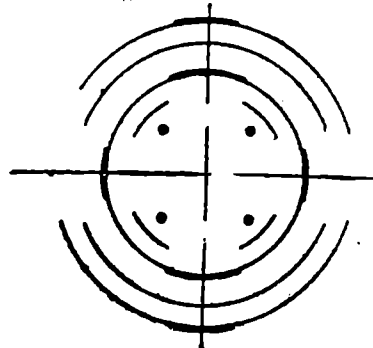


Fig. 134. Schema roentgenogramei unei fibre răsucite în spirală.

Moleculele lungi se orientează în stare de soluție prin trecerea soluției prin capilare. Nu este greu de observat, în comparație cu cercetările asupra coloizilor anorganici, cât de diferite sunt proprietățile acestor două forme de sisteme coloidale.

4. STRUCTURA MOLECULEI PROTEINEI

Dintre polimerii înalți naturali, cei mai importanți și răspândiți sunt proteinele. Cantitatea de proteine uscate care se găsește pe globul terestru a fost determinată de Sadicov¹⁾ prin cifra $5 \cdot 10^{12}$ tone.

În urma publicării lucrărilor lui Fischer (1906), Zelinski (1923), Abderhalden (1924), Astbury (1931) s'a putut forma o idee destul de precisă asupra moleculei proteinei.

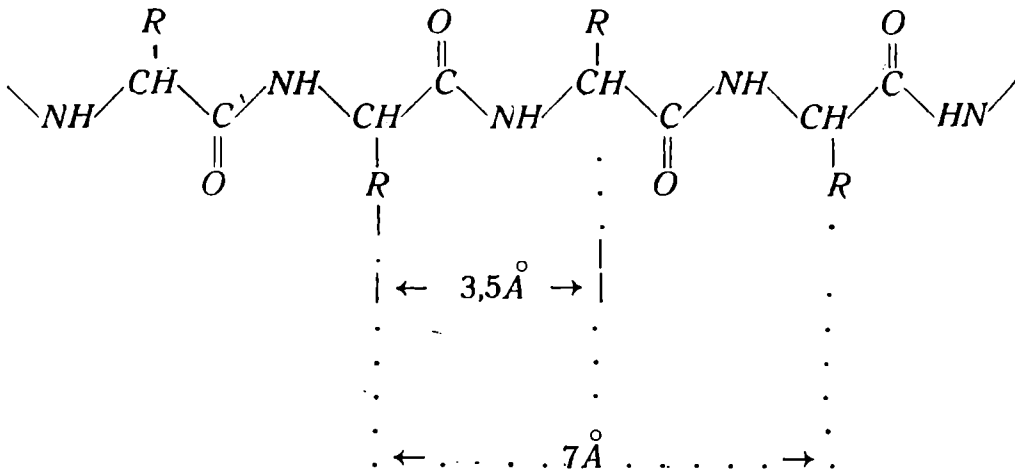
Proteinele pot fi împărțite după structura lor în două tipuri: 1) cu molecule compacte, nefiliforme și 2) cu molecule filiforme. Primul tip corespunde proteinelor cristaline, iar cel de al doilea — proteinelor necristaline (mai just — care nu sunt net cristaline).

Proteinele cristaline, care au cristale cu muchii pronunțate sunt: albumina din ou, hemoglobina, insulina. Proteine cu molecule filiforme sunt următoarele: mătasea, părul, țesutul muscular și conjunctiv.

Trebue relevat că ambele forme de proteine sunt compuse din aceiași radicali chimici.

Schema cea mai simplă a fost dată de Fischer sub forma unei catene polipeptidice lungi.

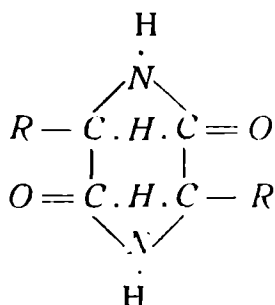
Cercetarea roentgenografică a dus la imaginea unei molecule în zig-zag, cu o grupă elementară de $3,5 \text{ \AA}$:



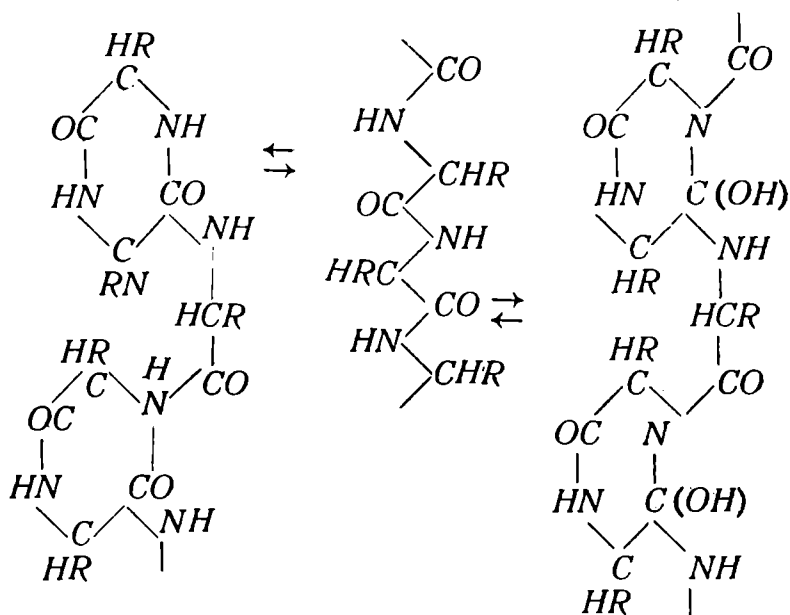
Totuși reacțiile de hidroliză a albuminelor naturale au arătat

1) V. S. Sadicov, Usp. biol. chim. 12, 83 (1936).

că în molecula albuminei se găsesc înafară de catene polipeptidice și grupe ciclice (Zelinski) de tipul dicetopiperazinelor :



Pe baza cercetărilor roentgenografice ale lui Astbury¹⁾, actualmente se poate avea o reprezentare destul de bună despre variațiile moleculelor filiforme de albumină și despre împreunarea catenelor polipeptidice cu inelele dicetopiperazinice. Pe baza exemplului keratinei să cercetăm variația în structura moleculei albuminei — trecerea catenelor deschise în cicluri și invers.



Formula I

Formula II

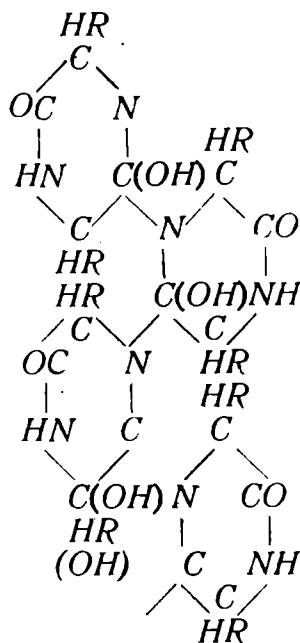
Formula III

Roentgenograma unui fir de păr normal (α -keratină) dă formula I, care reprezintă o configurație multiplă în formă de S a catenei polipeptidice, care la întinderea părului îmbibat ia forma în zig-zag II a moleculei de β -keratină.

¹⁾ W. Astbury, K. Z. 83, 130 (1938).

La trecerea dela formula I la formula II, lungimea catenei polipeptidice crește aproximativ de două ori.

Un asemenea păr întins și tratat cu abur, lăsat liber se contractă și mai mult și ia forma III. Dacă părul continuă să fie tratat cu abur, el se strânge în mai mult și trece în forma IV.



Formula IV.

Structura proteinelor de alt tip este mai puțin cunoscută. Analiza roentgenografică a contribuit deocamdată foarte puțin la descifrarea structurilor. Roentgenogramele hemoglobinei și a albuminei de ou nu sunt clare. Se poate spune numai că moleculele lor sferice au în direcție transversală cea 40 Å, acolo unde catena polipeptidică formează prin multe întorsături o structură în rețea. În moleculele acestor proteine nu s'au observat catene lungi, deschise. Ultima reprezentare a moleculelor formate din catene polipeptidice închise în cicluri este cea a lui Wrinch¹⁾, exprimată în teoria **structurii ciclice** a moleculelor. Asemenea cicluri în formă de bandă lungă făcută ghem, sunt reprezentate în fig. 135. Deși greutatea moleculară a acestor cicli se apropie

1) D. Wrinch, Natur, 134, 411; 138, 241 (1936); 139, 651, 972 (1937); Proc. Roy. Soc. A, 160, 59 (1937) ș. a.; D. L. Talmud, Structura proteinei. AN U.R.S.S., 1940.

de valorile găsite de Svedberg prin metoda ultracentrifugării, totuși această structură nu poate fi încă acceptată pe deplin. În primul rând, dintr'o asemenea dispunere a ciclurilor peptidice, nu se mai găsește loc în cadrul lor și pentru alii radicali. În al doilea rând, această schemă nu poate fi încă comparată cu cercetările roentgenografice.

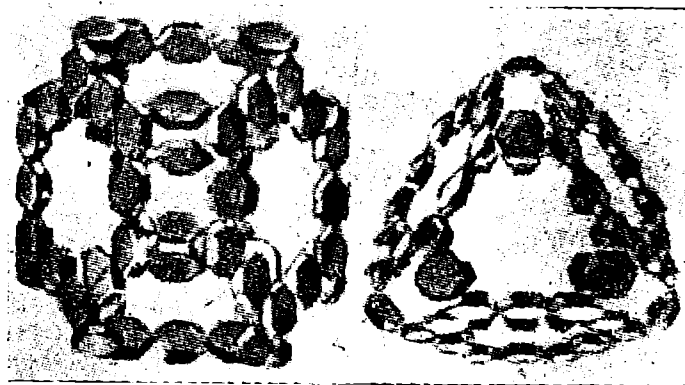


Fig. 135. — Ciclozul (72 resturi de aminoacizi).

Proteinele de tipul albuminelor se denaturează ușor, adică trec din starea solubilă în starea insolubilă. De ex., la încălzirea soluțiilor apoase se produce coagularea — denaturarea proteinei — fără o variație vizibilă a compoziției. Astbury a făcut cercetări asupra albuminelor denaturate și a edestinei. El a cercetat structura moleculelor lor și a arătat că prin denaturare ea a devenit asemănătoare cu structura keratinei — o proteină care este insolubilă în apă (formula IV).

Cu toată diferența în structura moleculelor proteinelor și de aici și a cristalitelor (micelilor) lor, în toate cazurile elementele inițiale sunt catenele polipeptidice închise sau deschise avându-se posibilitatea de a dirija acest fenomen și prepara proteine cu catene moleculare deschise. Obținând solurile lor prin peptizare în soluție vom avea molecule filiforme sau fascicole formate din ele, care la presarea prin orificii capilare, la uscare sau întindere vor da fire asemănătoare firelor de mătase. Pe aceasta se bazează metoda obținerii fibrelor sintetice din caseină, care au importanță practică (lână artificială).

Datele indicate arată că deși elementele inițiale ale structurii proteinelor sunt foarte asemănătoare, foarte des structura moleculelor este ciclică, și nu liniară, ceea ce determină structura micelului (cristalitelui). O complicare și mai mare în structură o dă

prezența atomilor de sulf, care se pot lega de două sau mai multe catene polipeptidice paralele, făcându-le mai puțin flexibile și mobile ¹⁾.

5. DISOLVAREA COLOIZILOR LIOFILI

Disolvarea coloizilor liofili diferă considerabil de formarea solurilor de dispersoizi. Materia din care sunt făcuți coloizii liofili poate trece dela sine în soluție, fără a necesita o mărunțire prealabilă și peptizatori. De exemplu gelatina se disolvă în apă, eterii celulozei — în lichide organice. Urcarea temperaturii face ca solubilitatea să crească mult.

Influența temperaturii asupra solubilității este mult mai complexă decât cea care se observă la disolvarea cristalozilor. De exemplu, la disolvarea gelatinei în apă la diferite temperaturi se obțin soluții care au proprietăți diferite: viscozitate diferită, greutate micelară (moleculară) diferită. În primul rând, la temperaturi mai joase se disolvă partea cea mai dispersă, cu frecare internă mică, iar la ridicarea temperaturii se disolvă și partea mai puțin dispersă. Astfel, gelatina a fost separată în două fracțiuni (Smith, Trunkel, 1919): α -gelatina greu solubilă și β — gelatina ușor solubilă, prima cu greutate moleculară 150.000, iar a doua — 50.000.

Lipatov și Putilova ²⁾ au arătat că pot fi mult mai multe asemenea fracțiuni. Un fenomen analog se observă și la disolvarea altor proteine, a agarului și a eterilor celulozei ³⁾. Fracțiunea ușor solubilă, formată probabil nu din miceli, ci din molecule foarte mari (molecule coloidale) este peptizator pentru disolvarea celorlalte fracțiuni. Nu s'a observat o peptizare reciprocă a fracțiunilor nitrocelulozei (S. Danilov, 1945). În afară de aceasta, cu urcarea temperaturii se produce desfacerea micelilor mai puțin dispersați în miceli puternic dispersați, ajungându-se până la molecule coloidale.

Toate acestea arată cât de complex este procesul de disolvare și cât de complex este solul care reprezintă un sistem poli-dispers.

În acest caz nu există o noțiune atât de precisă asupra micelului, așa cum a fost descris în capitoul despre coloizii liofobi. Aici nucleul central al micelului nu este un corp compact, crista-

1) Vezi amănunte despre proteine în articolele lui Pasânschi, Usp. chim. 10, 519 (1941) și 14, 510 (1945).

2) S. M. Lipatov și I. N. Putilova K. Z. 68, 325 (1933); 69, 74 (1934).

3) S. M. Lipatov, Usp. chim. 4, 933 (1935).

lin, ci un fascicol de molecule lungi, care nu au o suprafață netă de separație.

Adsorbția solventului nu se produce aici la suprafață, ci pe radicali, care se găsesc pe moleculele exterioare, ca și în interiorul micelului. De ex. la dizolvarea proteinelor se hidratează radicalii OH, NH₂, COO. La dizolvarea eterilor celulozei, care conțin radicali polari și homeopolari (NO₂, CO și CH₂CH₃), se produce solvatarea ambilor, respectiv cu lichide polare și homeopolare.

Deaceea nitroceluloza se dizolvă mai bine într'un amestec de alcool (radicali polari) și eter (în special radicali homeopolari).

Cauciucul este solubil în lichide homeopolare. Polaritatea lichidului determină constanta lui dielectrică; deaceea constanta dielectrică și polarizația dielectrică au aici o mare însemnătate.

Lipatov¹⁾ a efectuat lucrări vaste pentru stabilirea naturii soluțiilor compușilor macromoleculari, iar mai târziu au fost făcute lucrări de către Rogovin și Carghin. Actualmente s'a stabilit că compușii macromoleculari dau atât soluții moleculare adevărate, cât și soluții micelare. Și unele cât și altele sunt sisteme polidisperse .

6. VISCOZITATEA

În cap. VII am făcut cunoștință cu formula lui Einstein (44), care leagă volumul substanței co-

loidale dizolvate cu mărimea $\frac{\eta}{\eta_0}$.

Totodată știm că în timp ce în soluțiile diluate, între mărimile $\frac{\eta}{\eta_0}$

și concentrația c a substanței coloidale, există o relație liniară, după cum o cere formula lui Einstein, la concentrații mari se observă întotdeauna o abatere. La soluțiile liofile, această abatere se observă chiar la concentrații mici. Curbele din fig. 136 ilustrează foarte bine caracterul diferit al viscozității acestor două clase de soluri.

Curba 1 — o linie dreaptă, se referă la viscozitatea soluțiilor liofobe, curba 2 — puternic ascendentă chiar la concentrații relativ mici, se referă la viscozitatea soluțiilor liofile.

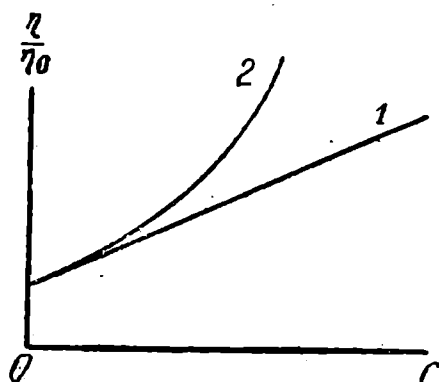


Fig. 136. — Curbele viscozității unui sol liofob (1) și liofil (2).

1) S. M. Lipatov. Problemele studiului coloizilor liofili. A. N. B.S.S.R. 153, 1941. Polimeri înalți, AN. B.S.S.R., 151. 1943.

Pe baza formulei (44) :

$$\frac{\eta^0}{\eta} = 1 + 2,5 \cdot \varphi_0 c ;$$

mărimea φ_0 , egală cu volumul unui gram de coloid dat, trebuie să fie constantă, totuși, după cum vedem din datele tabelului 66, mărimea φ_0 depinde în mare măsură de concentrație.

Tabela 66

Valorile mărimii φ_0
(Viscozitatea hidrosolului de tanin după A. Dumanschi)

Concentrația (g în 1 cm ³ sol.)	φ_0 la temperatura de			
	20°	40°	60°	80°
0,500	3,93	2,75	2,22	1,89
0,2000	2,75	2,11	1,77	1,57
0,1000	1,53	1,33	1,20	1,15
0,0500	1,19	1,16	—	—
0,0200	0,97	1,09	0,87	0,63
0,0100	1,02	0,97	1,07	—
0,0050	0,97	—	—	—
0,0010	1,07	—	—	—

Vedem că numai la concentrații mici valoarea φ_0 se menține constantă. În afară de aceasta, mărimea φ_0 depinde în mare măsură de temperatură, în special la concentrații mari.

Mărimea φ_0 , calculată pe baza densității taninului este în toate cazurile mult mai mică și la 20° este egală cu 0,73—0,76. De aici rezultă că la un sol hidrofili (taninul), la concentrații mici, când este aplicabilă formula lui Einstein, volumul substanței coloidale în stare de soluție este mult mai mare decât al substanței uscate. De aceea se poate trage concluzia că, în stare de soluție, volumul particulei coloidale este mărit, datorită legării unei oarecare cantități de solvent și a complexității structurii nucleului micelului.

Pentru frecarea internă a solurilor, ale căror particule sunt solvate, ecuația lui Einstein se poate scrie sub forma :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 (\varphi_0 + \nu) c$$

unde ν este volumul lichidului legat de 1 g de substanță coloidală.

Mai bine se aplică formula lui Fickenger :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \frac{\varphi}{1 - \varphi} \quad 45a$$

sau pentru soluri cu particule solvate :

$$\frac{\eta_i}{\eta_0} = 1 + 2,5 \frac{(\varphi_0 + \nu) c}{1 - (\varphi_0 + \nu)c}$$

In aceste formule φ_0 reprezintă volumul specific al particulelor nesolvate, iar $(\varphi_0 + \nu)$ — volumul specific al particulelor solvate.

Inafară de formulele cunoscute, Hatschek¹⁾ a propus următoarea formulă pentru solurile cu particule ce se deformează elastic și care ocupă nu mai puțin de jumătate din volumul total:

$$\varphi_0 = \frac{1}{c} \left(\frac{\eta_i - \eta_0}{\eta} \right)^3. \quad (137)$$

Din datele tabeli 67, in care sunt indicate valorile viscozității soluțiilor benzenice de cauciuc se poate vedea aplicabilitatea acestor formule.

Tabela 67

Frecarea internă a soluțiilor benzenice de cauciuc sintetic și solvatarea lui

(după datele lui I. I. Jucov²⁾)

Concentrația in 100 cm ³ și viscozitatea $\frac{\eta}{\eta_0}$	Volumul specific al coloidului ($\varphi_0 + \nu$) în soluție după formulele :			Cantitatea de benzen în g legată de 1 g de coloid
	Einstein (44)	Fickencher (45 a)	Hatschek (137)	
$c=0,226$ g $\eta/\eta_0 = 1,12$	{ 21,3	20,3	2,1	16,9
$c=0,429$ g $\eta/\eta_0 = 1,34$	{ 31,7	28,1	3,87	23,7
$c=0,674$ g $\eta/\eta_0 = 1,72$	{ 43,30	33,3	1,08	28,3
$c=0,978$ g $\eta/\eta_0 = 2,8$	{ 44,2	30,8	14,4	26,2
$c= 2,92$ g $\eta/\eta_0 = 10,8$	{ 124,5	26,9	25,5	22,7

1) E. Hatschek, K. Z. 8,34 (191).

2) I. I. Jucov, Kotl. J. 1,5 (1935).

După cum se vede din datele acestui tabel, valabilitatea formulei lui Einstein este limitată de concentrațiile mici, formula lui Hatschek — de concentrațiile mari, iar formula lui Fickencher este valabilă pentru un interval mare al concentrațiilor, ceea ce se vede din constanta valorilor din ultima coloană.

Creșterea mare a viscozității odată cu creșterea concentrației, indică și prezența unei viscozități de structură, analoagă viscozității observate la geluri.

Prezența viscozității de structură se poate observa, studiind viscozitatea la curgere la diferite presiuni. Pentru cazul când nu se aplică formula lui Poiseuille (40), coeficientul constant de viscozitate η începe să se micșoreze la variația presiunii.

Pentru asemenea cercetări, viscosimetrul lui Ubbelode este cel mai practic.

Formula lui Einstein a fost dedusă pentru particulele sferice. Micelij și moleculele polimerilor înalți au o formă alungită, parțial filiformă, ceea ce explică motivul pentru care formulele nu li se pot aplica pe deplin cât și dubiul asupra valorilor calculate pentru φ .

Staudinger¹⁾ a dat, pentru soluțiile corpurilor cu molecule (particule) foarte alungite, o formulă care leagă greutatea moleculară M a substanței dizolvate cu viscozitatea specifică η_{sp} a soluției :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M \quad (138)$$

unde $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$; K_m este o constantă și c — concentrația soluției,

exprimată în resturi de molecule (radicali) care compun polimerul la 1 litru. De exemplu în seria polimeromologă a parafinelor, c este egal cu 14 g. la un litru sau 1,4% (radicalul de bază este CH_2); pentru polistiroli: c este egal cu 104 g. la un litru sau 10,4% (radicalul de bază — C_6H_5). Constanta K_m depinde de mărimea și structura moleculei de bază și se determină experimental.

Pe baza ecuației (138), cunoscând η_{sp} și K_m , se poate determina greutatea moleculară M . De exemplu, pentru soluțiile eterice de polistiroli cu diferite grade de polimerizare s'a găsit $\frac{\eta_{sp}}{c}$, pentru o probă 0,9, iar pentru alta 5. Știind că mărimea

1) G. Staudinger, Compuși macromoleculari, pag. 53; K. Z. 53, 19 (1930).

$K_m = 1,8 \cdot 10^{-4}$ obținem :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,9 = K_m \cdot M_1 \text{ și } \frac{\eta_{sp}}{c} = 5 = K_m \cdot M_2$$

de unde $M_1 = 5000$ și $M_2 = 28.000$, adică gradul de polimerizare este în primul caz 10, iar în al doilea 280.

Formula lui Staudinger a jucat un mare rol, deși prin cercetări ulterioare s'a elucidat că relația între M și η_{sp} nu este atât de simplă¹⁾. K_m depinde de solvent și de concentrația soluției de cercetat. Această formulă se poate aplica numai la soluțiile moleculare de concentrații mici și nu se poate aplica în cazul agregării moleculelor în miceli. Inafară de aceasta, formula nu ia în considerare solvatarea. Frecarea internă η_{sp} a soluțiilor (soluțiilor) coloizilor liofilii scade brusc într'un anumit interval de temperatură, ceea ce corespunde distrugerii agregatelor moleculelor micelilor și trecerii solului în soluție. Prin această proprietate solurile coloizilor liofilii diferă mult de solurile dispersoizilor, unde coeficientul de viscozitate, în funcție de temperatură, este aproape identic cu acel al mediului de dispersiune. O altă particularitate a acestor soluri este faptul că se supun legii lui Poiseuille numai soluțiile foarte diluate (concentrații de zecimi sau sutimi de procente). Soluții de concentrație mare au o viscozitate de structură, care este caracterizată prin prezența în soluri a unui modul de tăiere analog corpurilor solide (Şvedov, 1889).

7. DIFUZIUNEA ȘI PRESIUNEA OSMOTICĂ

Se știe că solurile posedă însușiri analoage însușirilor unor soluții adevărate și anume difuziune, presiune osmotică, coborîrea tensiunii de vapori a temperaturii de congelare și creșterea temperaturii de fierbere a solventului (mediului de dispersiune). Aceste însușiri le posedă și solurile liofile. Inșă, din cauză că dispersiunea lor este mult mai mare, toate însușirile indicate se evidențiază mai net. Deaceea constanta de difuziune a fost determinată relativ ușor pentru solurile hidrofile și deasemenea valoarea presiunii osmotice, din care s'a putut calcula greutatea moleculară.

Ecuațiile pentru difuziune, cercetate mai sus, au fost deduse pentru particule sferice; pentru particule de formă alungită, în formulă trebuie introdus un factor de asimetrie. Polson²⁾ a dat o

1 K. Meyer, K. Z. 95, 7 (1941).

A. Polson, K. Z. 83, 173 (1938); 88, 51 (1939).

formulă care leagă constanta de difuziune D de greutatea moleculară M , de densitatea δ a corpului și de factorii de asimetrie a particulei $\frac{f}{f_0}$

$$M = \frac{K \cdot \delta}{D^3 (f/f_0)^3} \quad (139)$$

Mărimea $\frac{f}{f_0}$ depinde de raportul semiaxelor particulelor și poate fi determinată separat pe baza cercetării viscozităților¹⁾, iar constanta K depinde de viscozitatea solventului și de temperatură. De exemplu pentru tetraclorura de carbon $K_{25}^0 = 3,6 \cdot 10^{-14}$ pentru apă $K_{20}^0 = 2,41 \cdot 10^{-14}$.

Determinarea lui D se efectuează foarte lesne (Lamm²⁾, măsurând variația indicelui de refracție a solventului, pe măsura difuziunii substanței dizolvate $\frac{dn}{dx}$; astfel se determină $\frac{dc}{dx}$ în formula lui Fick.

Pasânschi³⁾ a cercetat după această metodă soluțiile de cauciuc și a obținut valorile date în tab. 68.

Tabela 68

Proprietățile soluțiilor de cauciuc

Felul cauciucului	Concentrația soluției de cauciuc în %	$D \cdot 10^7$	η sp	$\frac{b}{a}$	$\frac{f}{f_0}$	M după ecuația (139)
Cauciuc natural (crep deschis)	0,116	0,71	0,95	117	4,35	831.000
Cauciuc natural reprecipitat	0,130	0,66	1,25	123	4,45	975.000
Cauciuc natural destruc-turat	0,135	1,6	0,70	88	3,85	106.000
Mostră butadienică sintetică de laborator . . .	0,187	3,5	0,293	43	2,72	28.400
Cauciuc sintetic butadienic de uzină (în fază de vapori)	0,112	2,1	0,336	65	3,31	72.900

Pe baza datelor acestei tabele se poate trage următoarea

1) Pasânschi, Usp. Chim. 10, 519 (1941); T. Svedberg u. K. O. Pederson, Die Ultrazentrifuge, 35, 1940.

2) O. Lamm u. H. Högberg, K. Z. 91, 10 (1940); O. Lamm, Novo Acta Reg. Soc. Sci. Upsalensis, IV, 10, Nr. 6 (1937).

3) A. Pasânschi și T. Gatovscaia, Raport la ședința secției de coloidi a Soc. chimice Mendeleev, M. 17 Mai 1945.

concluzie: greutatea moleculară de 831.000 este fără îndoială greutatea unor particule agregate. Greutatea moleculară obținută cu ajutorul ultracentrifugei¹⁾ pentru o concentrație de 0,05% este egală cu 435.000, valoarea mai mică a lui M la micșorarea concentrației permițând să se extrapoleze pentru $c = 0$ valoarea reală pentru $M \approx 150.000$.

Reprecipitarea cauciucului natural cu alcool dintr'o soluție de CCl_4 nu schimbă valoarea lui M , în timp ce tratamentul termic (3 ore la 140°) produce o scădere bruscă ($M=106.000$). Mostrele de cauciuc sintetic au o greutate moleculară mult mai mică.

Forma particulelor de cauciuc în soluție este foarte alungită, ceea ce se vede din mărimile $\frac{f}{f_0}$ și M . Din mărimile M și $\frac{b}{a}$ se pot calcula dimensiunile moleculelor. Pentru mostra inițială $2b = 3500 \text{ \AA}$ și $2a = 30 \text{ \AA}$. Alți autori²⁾ au obținut aceleași valori prin cu totul alte metode ($2b = 3400$ și 3600 \AA).

Calculându-se greutatea moleculară după Staudinger ($Km=3 \cdot 10^4$) pentru cauciucul natural în CCl_4 , s'a văzut că pentru M până la 100.000 se obțin valori asemănătoare, iar pentru valori mai mari ale lui M ecuația lui Staudinger dă valori foarte scăzute.

Cercetarea difuziunii după Lamm permite o caracterizare a polidispersiunii corpului³⁾.

Presiunea osmotică, considerabilă la coloizi liofili, permite deasemenea determinarea greutății moleculare (micelare). Aceste determinări au devenit mult mai plauzibile după introducerea de către Sørensen⁴⁾ a perfecționărilor în măsurătorile de presiune osmotică.

În laboratorul lui Svedberg au fost repetate experiențele cu osmometrul lui Sørensen și anumite greutăți moleculare au coincis cu greutățile moleculare obținute cu ajutorul ultracentrifugei. Astfel s'a determinat greutatea moleculară a albuminei de ou care este de 34.000, a hemoglobinei — 67.000.

O mare complicație în determinarea presiunii osmotice a solurilor este faptul că solurile posedă proprietățile unor soluții de electroliți. În afară de aceasta, ionii de electroliți, care sunt întotdeauna prezenți în hidrosoluri, intrând în echilibru cu acestea schimbă mult valoarea presiunii osmotice (vezi echilibrul lui Donnan).

1) David Blöcke, Chemistry and Technology of Rubber.

2) Gehman a. Tield, Ind. Eng. Chem. 29, 793 (1937).

3) N. Gralen, K. Z. 95, 188 (1941).

4) I. P. L. Sørensen, Meddel. Carlsberg, Lab. Kjobenhaven, 12, 255 (1917); Z. physiol. Ch. 106, 1 (1919).

În tab. 69 sunt arătate greutatea moleculară ale diferitelor substanțe.

Tabela 69

Greutatea moleculară a unor compuși organici

Solurile	Greutatea moleculară	Autorul
Cauciuc natural în benzen	129.000	Kaspary
Nitroceluloză în acetonă.	41.500	Duclaux
Hemoglobină în apă . .	65.500	Eder
Gelatină în apă	7.560	Kunitz

Trebuie reținut că greutatea moleculară calculate sunt valori medii, din cauza polidispersiunii solurilor de coloizi liofili.

Presiunea osmotică se supune ecuației gazelor numai în cazul soluțiilor diluate. Odată cu mărirea concentrației se produce o mărire mult mai mare a presiunii osmotice decât prevede teoria. Ostwald a observat aceasta încă în anul 1911 și a explicat acest fenomen prin îmbinarea particulelor și prin îndepărtarea solventului în legătură cu acest proces; s'ar părea că o parte din mediu dispăre, se absoarbe. Acest fenomen denotă complexitatea structurii particulelor unui coloid liofil, care pot să se mărească sau să-și micșoreze volumul, absorbind sau cedând lichid.

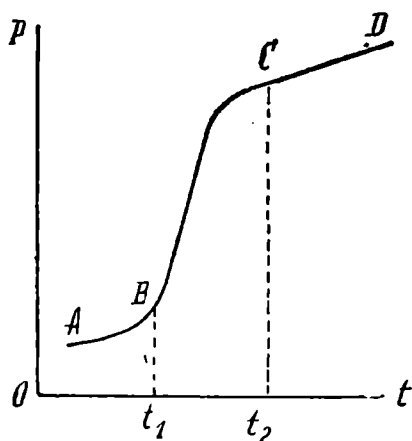


Fig. 137. — Relația între presiunea osmotică și temperatură.

Presiunea osmotică a solurilor liofile are un mare coeficient de temperatură (mai mare decât $1/273$) din cauză că odată cu creșterea temperaturii, micelii se desfac în miceli cu dispersiune mai mare și apoi în molecule mari

Pe baza experiențelor făcute de un șir de autori se poate da următoarea schemă (fig. 137) a variației presiunii osmotice cu temperatura¹⁾. În limitele de temperatură mai joase de t_1 (porțiunea AB a curbei) și mai mare decât t_2 (porțiunea CD a curbei) creșterea

1) S. M. Lipatov. Raport A. N. U.R.S.S., 48, 434 (1945).

lui P se supune destul de bine ecuației gazelor. Aceasta corespunde între limitele AB presiunii osmotice a micelilor, care nu se desfac încă. Incepând dela punctul B și până la punctul C are loc descompunerea micelilor și din această cauză se produce o creștere anormală a presiunii P . In punctul C se termină descompunerea micelilor în molecule și între limitele CD, P crește ca în cazul soluțiilor adevărate.

O curbă asemănătoare este și curba variației viscozității cu temperatura.

8. SARCINA PARTICULELOR

Sarcina particulelor se poate determina prin studiul fenomenului de electroforeză și al viscozității.

Kruyt ¹⁾, comparând formula lui Einstein (44) pentru frecarea internă la solurile cu particule neîncărcate electric, cu formula lui Smoluchovski (114)

$$\eta_{so} = \frac{\eta_l}{\eta_0} - 1 = 2,5 \varphi \left[1 + \frac{1}{\chi \eta_0 r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right]$$

pentru solurile cu particule încărcate electric a ajuns la concluzia că, măsurând mărimea η_l se poate aprecia micșorarea potențialului ζ căci expresia pentru η_{sp} al particulelor încărcate electric conține mărimea

$$\frac{1}{\chi \eta_0 r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2$$

care influențează asupra variației mărimii η_{sp} . Kruyt a luat spre cercetare hidrosolul electronegativ de agar și a determinat viscozitatea lui specifică η_{sp} la începutul și după adăugarea sărurilor cu cationi de diferite valențe și a constatat scăderea valorii η_{sp} . O scădere egală a η_{sp} corespundea unui număr diferit de cationi de valențe diferite: numărul cel mai mare de cationi era necesar în cazul unui cation monovalent (KCl), un număr mult mai mic în cazul unui cation bivalent (BaCl₂) și numărul scădea brusc pentru cationii tri- și tetravalenți, adică unei micșorări identice a η_{sp} , corespunzătoare unei micșorări identice a potențialului ζ , se poate aplica regula valenței.

In acest fel s'a dovedit că solurile hidrofiele au o sarcină care

1) H. R. Kruyt, K. Z. 31, 338 (1922); H. R. Kruyt a. H. G. Bungenberg de Jong, Z. phys. ch. 100, 250 (1922); K. Beih, 28, 1 (1928).

poate fi anihilată sau micșorată prin ioni de sarcini contrare, adică în acest caz e valabilă regula valenței (regula lui Schulze-Hardy).

Particula descărcată nu coagulează în punctul isoelectric, căci rămâne al doilea factor de stabilizare — hidratarea. Pentru a îndepărta învelișul apos de pe particule, Kruyt adăuga hidrosolului o substanță care se hidratează ușor — alcool, acetonă. Aceste substanțe adăugate, legând la dizolvare apa de moleculele lor, o scot dela particulele coloidale și le deshidratează. Din această cauză, particulele, lipsite întâi de sarcină, iar apoi de învelișul apos, coagulează, căci pierzând învelișul apos ele devin analoge particulelor unui sol hidrofob, care coagulează repede la pierderea sarcinii.

Să luăm din nou solul inițial de agar și să-i adăugăm alcool. Se va produce deshidratarea particulelor, distrugându-se astfel unul din factorii stabilizării — învelișul lichid — și va rămâne celălalt factor — sarcina electrică. Solurile care au drept factor stabilizant numai sarcina electrică vor fi hidrofobe. Kruyt a dovedit hidrofobia lor prin coagulare cu electroliții: astfel, de ex., pentru coagularea agarului deshidratat s'au putut folosi electroliți cu concentrație de coagulare, indicată în tab. 70.

Datele tabelii 70 arată că în acest caz se aplică regula valenței a lui Schulze-Hardy.

Tabela 70

**Concentrația de coagulare a electroliților
pentru agarul deshidratat**

Electrolitul	γ în milimoli pe litru
K Cl	14
Ba Cl ₂	0,53
[CO(NH ₃) ₆] Cl ₃	0,33

În cazul soluțiilor adevărate nu există o asemenea relație.

Pe baza celor expuse se poate spune că substanțele deshidratante (alcoolul) fac ca solul hidrofob de agar să devină hidrofob. Kruyt presupunea că se produce o deshidratare completă, totuși lucrările ulterioare ¹⁾ au arătat că alcoolul elimină numai o parte

1) M. V. Ciapec. A. A. Mozgovoï și G. N. Tretiacov, Koll. J. I., 399 (1935).

din apă, legată slab de particulă, care de altfel și este factorul stabilizant, iar cealaltă parte a apei este atât de puternic legată de particula coloidală, încât ea poate fi foarte greu eliminată.

Pentru o explicație mai clară a procesului să ne uităm la schema (vezi figura 105), care arată trecerea treptată a unei particule hidrofile din starea I de stabilitate totală (sarcină și înveliș), prin îndepărtarea învelișului în starea II de particulă hidrofobă sau prin îndepărtarea sarcinii în starea isoelectrică III a unei particule ce nu coagulează, apărată de un înveliș hidratat. În stările III și II particula este stabilizată numai printr'un factor a cărui pierdere va produce coagularea particulei — în starea II cu ajutorul electroliților, iar în starea III — cu ajutorul substanțelor deshidratante (alcool), trecând în starea nestabilă IV.

Dacă particulele solului schimbă ușor semnul sarcinii, schema condițiilor de stabilitate se lărgeste. Să luăm un sol hidrofil electronegativ, a cărui stabilitate se determină prin poziția V. Trafându-l cu o substanță deshidratantă îl vom trece în starea de sol hidrofob VI, când, pierzând sarcina lui sub acțiunea unui electrolit, el va coagula în poziția IV. Prin adăugare de electrolit la solul inițial V, îl trecem în starea isoelectrică III, în care solul este stabil datorită învelișului lichid. Adăugarea ulterioară de electrolit schimbă semnul sarcinii solului, trecându-l în starea I. Trafând solul cu substanțe deshidratante, îl trecem în starea II de sol hidrofob, care coagulează datorită electroliților.

Un asemenea caz de schimbare a semnului sarcinii solurilor este destul de comun pentru proteine, ceea ce a fost remarcat de Hardy¹⁾ (1899) la acțiunea acizilor și alcaliilor. Schimbarea semnului sarcinii micelilor de proteină se observă prin metoda electroforezei. Hardy a arătat că există o stare a solului în care nu are loc deplasarea micelilor, nici spre anod, nici spre catod, adică există un punct isoelectric.

La aplicarea schemei cercetate pentru suspensii (vezi fig. 105) la coloizii liofili, trebuie reținut că analogia într'o suspensie cu particule hidrofile și micelii coloizilor liofili este departe de a fi completă. Diferența constă din aceea că la suspensii particula are un nucleu solid cu o suprafață hidrofilă, care adesea este aplicată în mod artificial. În cazul micelului unui sol hidrofil nu există nucleu solid și o suprafață simplă, iar particula este un sistem complex, cu o suprafață foarte neregulată. De aceea apa vine în atingere mult mai directă cu particula sa și suprafața hidrofilă ocupă cea mai mare parte din volumul particulei. Cu alte cuvinte, particula unui sol hidrofil pare să fie complet îmbibată cu apă, în

1) W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. L. 66, 110 (1900).

timp ce particulele solide ale suspensiei sunt legate de lichid numai la suprafață. Kruyt presupunea (în schema lui) că, capacitatea de a forma o sferă apoasă, adică de a lega apa, nu depinde de sarcină. Aceasta nu corespunde realității¹⁾. În punctul isoelectric hidratarea este mai mică²⁾.

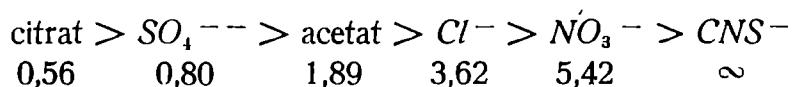
O serie de lucrări executate în laboratorul autorului, au arătat relația necondiționată între potențialul ζ al micelului și cantitatea de apă legată de el³⁾.

9. SALIFIEREA

Prin introducerea în sol a unor substanțe care se dizolvă bine în acest lichid, se poate îndepărta învelișul lichid de pe particulă, făcând-o să fie mai puțin stabilă. Hidrosolurile care nu coagulează cu cantități mici de electroliți separă substanța coloidală la adăugarea unei mari cantități de săruri neutre care nu acționează chimic asupra coloidului. În acest fel se pot salifia proteinele din soluțiile apoase. Această metodă de separare a materiei coloidale se aplica cu mult înainte de dezvoltarea noțiunilor asupra proceselor chimico-coloidale. Salifierea se face cu mari cantități de săruri de metale alcaline (câțiva moli) obținându-se astfel fulgi de coloid separat. Procesul este reversibil, și la diluarea soluției, precipitatul trece din nou în soluție⁴⁾.

Fenomenul salifierii se aseamănă cu disoluția de echilibru a unor substanțe în unul și același solvent, ceea ce indică Sørensen în lucrările lui (1918). Procesul de salifiere se aplică pentru separarea diferiților compuși din soluțiile apoase (de ex. a alcoolilor și a multor compuși organici).

Capacitatea de salifiere a electroliților depinde, după cum a arătat Hofmeister în anul 1888, de anionul sării. După activitatea lor anionii pot fi clasați în următoarea serie:



Cifrele date sub denumirile anionilor arată concentrația în moli a sării de sodiu a anionului respectiv, care produce salifierea albuminei neutre de ou. Rodanura și iodura nu produc practic sa-

1) N. Marinescu, J. chim. phys. 28, 51 (1931).

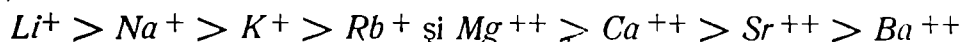
2) V. I. Utocichin, Koll. J. 2, 399 (1936).

3) A. Dumanschi, M. Ciapac, T. Buravlev și E. Surâghina. Koll. J. 3, 99 (1937).

4) Despre stabilitatea coloizilor liofili vezi N. P. Pescov, J. F. H. I. 605 (1930).

siifiere, chiar la concentrații foarte mari. O astfel de serie se numește **liotropă**.

Acțiunea liotropă este în legătură cu hidratarea ionilor: cu cât este necesară mai multă apă pentru hidratarea ionului, cu atât rămâne mai puțină apă pentru solubilizarea substanței și salifierea se produce mai ușor. Într'o serie analogă se dispun și cationii.



La proteine, ale căror proprietăți depind în mare măsură de pH-ul mediului, seria ionilor care produc salifierea se poate **inversa**, adică ordinea este inversă și semnul neegalității trebuie mutat. Pentru o proteină în mediu alcalin proprietățile de salifiere ale ionilor, corespund șirurilor citate. Pentru un mediu slab acid se produce inversarea, CNS^- și NO_3^- salifiază mai puternic decât Cl^- și SO_4^{--} , ceea ce a fost observat de Posternak (1901) și Pauli (1904). În prezența unei mari cantități de acid (aprox. 0,3 moli) proteina își schimbă proprietățile și fenomenul de salifiere devine ireversibil. Este important de menționat că șirul de ioni indicat mai sus influențează în aceeași ordine și asupra altor fenomene, de ex. asupra solubilității cristaloizilor în apă, asupra tensiunii superficiale, asupra vitezei unor reacții (saponificarea). O asemenea influență poartă numele de acțiune **liotropă** a ionilor.

În cazul solurilor de metale grele, fenomenul se complică. Se produc reacții chimice vizibile între cationii metalelor grele și proteine și precipitatul format posedă alte însușiri chimice: metalul se combină cu molecula proteinei. În acest caz procesul devine ireversibil (Pauli, Bechhold, Sørensen, Nortrop ș. a.).

Hidratarea se poate micșora nu numai prin introducerea unei mari cantități de sare, care necesită pentru dizolvarea ei o mare cantitate de apă, ci și cu alte substanțe puternic deshidratante, de ex. prin adăugarea de alcool, acetonă ș. a. Precipitarea sub influența compușilor organici este câteodată ireversibilă.

Cazul salifierii cantitative (coagularea) hidrosolurilor a fost cercetat de autorul cărții. Hidrosolurile coagulează sub influența unui amestec a doi neelectroliti: unul — ușor solubil în apă (de ex. alcoolul) și altul — greu solubil în apă, dar ușor solubil în primul neelectrolit (de ex. eterul, hidrocarburi). Pentru un număr imens de hidrosoli se poate găsi un raport între hidrosol, alcool și eter, la care să se producă coagularea totală¹⁾. Dacă

1) A. Dumanschi și A. P. Dumanscaia. Lucrările institut. central de bio-chimie și industrie alimentară, 3,406 (1933); A. Dumanschi, Publicația institut, de cercetări pentru chimia coloidală fasc. I. 10 (1934).

corpul coagulat obținut se filtrează pe un filtru cântărit, se spală cu amestec coagulant (apă, alcool, eter) se usucă și se cântărește, se poate determina cantitatea de coloid care a existat în soluția apoasă. Pe aceasta se bazează metoda lui A. Dumanschi — determinarea gravimetrică a unui coloid în soluții apoase.

Această metodă de analiză cantitativă a unui coloid solubil în apă a fost folosită la controlul unei serii de fabricații când era necesar să se urmărească variația cantității de coloizi în soluțiile apoase. Prin această metodă s'a făcut controlul purificării soluțiilor (sucurilor) din industria zahărului; apoi în industria berei a fost determinată cantitatea de coloizi solubili în bere, în funcție de felul berei. În mod analog au fost cercetate și alte fabricații¹⁾.

Asupra salifierii (coagulării) cu neelectroliți influențează prezența electroliților. La anumite raporturi a acestor doi componenți se produce fenomenul de stabilizare și sensibilizare observat de Jirgensons²⁾ și studiat prin metoda analizei fizico-chimice de către Dumanschi³⁾.

Atât la salifierea cu săruri, cât și la salifierea cu neelectroliți are importanță pH-ul mediului, în special la separarea proteinelor amfotere.

La acțiunea electroliților se observă câteodată un fenomen original. Solul separat se adună întâi în picături lichide, care formează o a doua fază lichidă. Picăturile se măresc și se obțin două lichide nemiscibile: unul din ele este solul concentrat, iar celălalt solul diluat. Acest fenomen de stratificare a hidrosolului în două faze lichide a fost denumit coacervare⁴⁾. Procesul coacervării, ca și salifierea este în legătură cu hidrofilia sistemului, cu îndepărtarea apei libere a solventului cu sare sau cu altă substanță introdusă și cu greutatea de cedare a apei legate de particule, care se adună într'un ghem, împreună cu apa rămasă.

Fenomenul de coacervare se observă la amestecarea a două soluri liofile cu sarcini contrare.

În timp ce la amestecarea a două soluri hidrofile se observă coagularea, cu formarea unui precipitat obișnuit, la amestecarea a două soluri hidrofile cu sarcini contrare se observă o mărire a viscozității sistemului, o turburare și după o ședere de câteva ore amestecul se desface în două straturi lichide — se produce așa numita coacervare complexă. Aici are loc simultan și pierderea sarcinii și deshidratarea solurilor (Bungenberg de Jong).

1) A. Dumanschi, Coloizii solubili în apă în produsele industriei alimentare și importanța lor în procesele tehnologice. Piscepronizat (1943).

2) B. Jirgensons, K. Z. 41. 331, 42, 59 (1927); 44, 285 (1936).

3) A. Dumanschi și N. C. Bondarenco, J. O. H. I. 933 (1931).

4) H. Bungenberg de Jong u. H. Kruyt, K. Z. 50, 39 (1930); H. Bungenberg de Jong, K. Z. 79, 223 (1937); 80, 221, 350 (1937).

10. PEPTIZAREA

În timp ce solurile luate în concentrații mari au o acțiune sa-
lifiantă asupra solurilor de proteine, solurile în concentrații mici
au dimpotrivă o acțiune peptizantă. Globulinele, de pildă, se pot
găsi în soluție numai în prezența de electroliți. Dacă electroliții se
îndepărtează prin dializă din soluția de globulină, se produce se-
pararea ei sub formă de precipitat, care se peptizează din nou la
adăugarea electroliților.

Observăm aici un nou caz de coagulare, care este în legătu-
ră cu îndepărtarea peptizatorului din sol; acest caz se produce
destul de des la purificarea hidrosolurilor prin dializă îndelungată.

Tabela 71

Peptizarea globulinei

Concentrația electro- litului în moli	Gradul de peptizare
0,0005	Electrolitul citrat de Na coagulare parțială
0,001	” ”
0,002	peptizare aproape totală
0,003	peptizare totală
0,001	Electrolitul La (NO ₃) ₃ coagulare parțială
0,005	” ”
0,006	peptizare aproape totală
0,01	” ” ”
0,02	peptizare totală

Chick¹⁾ a cercetat peptizarea globulinei serului din sânge de
cal cu electroliți și anume cu citrat de Na și La (NO₃)₃, luate în
diferite concentrații (tab. 71). S'a constatat că la peptizarea cu
citratul de sodiu micelii globulinei se încarcă negativ, iar la pepti-
zarea cu La (NO₃)₃ ei se încarcă pozitiv.

În unele cazuri, de ex. la folosirea ca electrolit a BaCl₂ pep-
tizarea nu dă particule cu sarcini determinate. Pentru fenomenul

1) H. Chick, Bioch. J. 7, 318 (1913).

peptizării globulinei există două explicații: 1) obținerea unor săruri anumite ale proteinelor, solubile în apă; și 2) adsorbția sărurilor peptizatorilor.

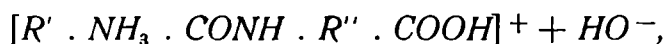
11. SOLURILE LIOFILE CA ELECTROLIȚI

Din cauză că particula coloidală posedă o suprafață de separație cu mediul, la disociația electrolitică joacă rol numai suprafața și moleculele care se găsesc pe ea și sunt capabile să se disocieze. De aici provine studiul lui Pauli despre complexul **ionogen** pe suprafața particulei coloidale.

Solurile liofile nu au o suprafață netă de separație, pe care să se poată forma un complex ionogen decelabil. La aceste soluri conductibilitatea electrică se determină prin disociația grupelor ionogene care există ca atare la moleculele polimerilor. Electroliții mai importanți sunt solurile de proteine (soluțiile).

Structura polipeptidică a proteinelor explică proprietățile proteinelor ca electroliți.

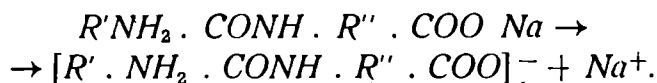
Radicalii moleculei de proteină au următorul caracter: radicalii hidrocarbonați neutri, grupe amino NH_2 cu caracter bazic și grupa peptidică CO NH , care mărește aciditatea carboxilului. Prezența simultană a radicalului **acid și bazic** face ca molecula de proteină să fie amfoteră (amfolit), având un caracter bazic, când predomină influența grupei amino:



și caracter acid, când predomină influența grupei carboxil



Caracterul acid al proteinei se observă în prezența bazelor prin formare de săruri



Caracterul bazic se observă în prezența acizilor:



Astfel, concentrația ionilor de hidrogen sau *pH*-ul mediului determină sarcina particulei (ionului) de proteină, care poate fi anion sau cation¹⁾.

1) Amănunte asupra proprietăților hidrosolurilor de proteină vezi V. Pauli și E. Valko, *Chimia coloidală a proteinelor* (trad.) 1936.

În afară de aceasta, proteinele pot forma un **strat dublu** care se obține prin disociația electrolică simultană a grupelor carboxil și amino :



Existența unor astfel de ioni la aminoacizi a fost arătată de G. Bredig și F. Kister, care i-au denumit **ioni amfoteri** sau amfiioni. Apoi E. Adams și mai târziu N. Bjerrum ¹⁾ (1923) au ajuns la concluzia că aminoacizii există în soluții apoase în formă neutră, nu sub formă de molecule nedisociate, ci mai ales sub formă de amfiioni. O reprezentare analogă poate fi transferată și asupra moleculei de proteină. În acest caz în molecula de proteină vor alterna grupele NH₃, încărcate pozitiv, cu grupele COO, încărcate negativ. În consecință, molecula filiformă, alungită, de proteină, în stare de anion sau cation, care în punctul isoelectric constă în special din amfiioni, se va încolăci în spirală ²⁾ sub influența radicalilor pozitivi și negativi, așa cum se arată în fig. 138.

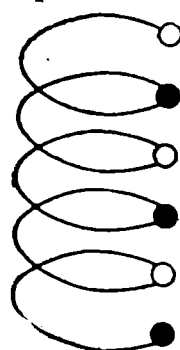
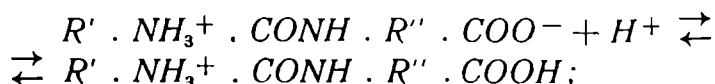


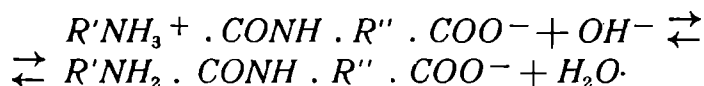
Fig. 138. — O moleculă în spirală de proteină în punctul isoelectric.

Nu este greu, pornind de la ionul neutru amfoter, de da o schemă de formare a cationilor și anionilor de proteină, în funcție de *pH*-ul mediului, ceea ce se vede din următoarele:

1) în mediu acid excesul de ioni H⁺ dă un cation



2) în mediu alcalin excesul de ioni OH⁻ dă un anion :



12. STAREA ISOELECTRICĂ

Poziția punctului isoelectric este determinată de *pH*-ul mediului, la care moleculele de proteină se găsesc în stare nedisociată, sau sub formă de amfiioni.

1) N. Bjerrum, Z. phys. Ch. 104, 147 (1932).

2) H. Zocher u. F. Stiebel, Z. phys. ch. 147, 432 (1930); E. Gorler u. F. Grendel, Bioch. Z, 201, 391 (1930); K. H. Meyer și H. Mark, Structura polimerilor organici înalți (trad.) 156 (1932).

În tab. 72 sunt date valorile (H^+) pentru punctele isoelectrice ale unor proteine, obținute ca rezultat al experiențelor lui Michaelis ¹⁾ și Sørensen ²⁾. Știind că în punctul neutru (H^+) = $0,93 \cdot 10^{-7}$, vedem că proteinele au punctul isoelectric în mediul acid, căci (H^+) > $0,93 \cdot 10^{-7}$.

Tabela 72

Valorile $[H^+]$ pentru punctele isoelectrice ale unor proteine

Proteinele	$[H^+]$ norm	pH	Proteinele	$[H^+]$ norm	pH
glutina	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6	gliadina	$6,0 \cdot 10^{-6}$	5,2
cascina	$2,4 \cdot 10^{-5}$	4,6	globulina	$3,6 \cdot 10^{-6}$	5,4
gelatina	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7	edestina	$1,4 \cdot 10^{-7}$	6,8
serum albumina	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7	hemoglobina	$1,8 \cdot 10^{-7}$	6,7
albumina din ou	$1,53 \cdot 10^{-5}$	4,79	gliadina	$1,74 \cdot 10^{-6}$	5,76

Pentru a transforma valorile (H^+) în valorile indicelui de hidrogen pH, trebuie luat logaritmul cu semn schimbat al acestui număr. De ex., pentru apă

$$[H^+] = 9,3 \cdot 10^{-8};$$

atunci :

$$\lg [H^+] = -8 + \lg 9,3 - \lg [H^+] = \text{pH} = 8 - \lg 9,3 = 7,03.$$

Dacă (H^+) se recalculează în pH-urile corespunzătoare, atunci pentru proteinele citate pH-ul punctului isoelectric este mai mic decât 7,03.

Pentru unele proteine insolubile în apă (lâna, mătasea, fibrina) valorile pH-ului, în punctul isoelectric sunt următoarele (după Pauli și Valko ³⁾):

lână	4,9
mătase	5,1
fibrină	6,4

Mătasea, lâna, fibrina, albumina și proteinele sunt în general încărcate pozitiv în mediu acid și negativ în cel alcalin.

Datorită caracterului amfoter al moleculelor de proteine, miș-

1) L. Michaelis, Bioch. Z. 28, 193 (1910); 33, 456 (1911).

2) S. Sørensen, Z. physiol. Ch. 103, 197 (1919).

3) W. Pauli u. E. Valko, Elektrochimie der Kolloide, 443, Wien, 1929.

careea proteinei la electroforeză va varia mult în funcție de concentrația ionilor H^+ al mediului.

Astfel, la electroforeza solului de serum-albumină în punctul isoelectric $pH = 4,7$ și $(H^+) = 2,0 \cdot 10^{-5}$; electroforeza nu se produce (lipsește sarcina electrică), la $(H^+) > 2,0 \cdot 10^{-5}$ se observă electroforeza spre catod, adică micelii sunt încărcăți pozitiv; la $(H^+) < 2,0 \cdot 10^{-5}$ mișcarea este îndreptată spre anod, adică micelii sunt încărcăți negativ¹⁾.

Exemplul cercetat arată importanța mărimilor (H^+) și pH în studiul sistemelor coloidale.²⁾

Din datele tab. 73 se vede cât de mult se schimbă proprietățile solurilor de coloizi hidrofili în punctul isoelectric.

Nu este greu de găsit relația între concentrația ionilor de hidrogen (H^+) și constantele disociației electrolitice a apei, a soluțiilor apoase de proteină bazică sau acidă în punctul isoelectric. Să notăm particula de proteină cu M ; atunci disociația proteinei, ca amfolit, se va produce după schema următoare:

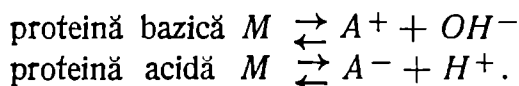


Tabela 73

Proprietățile solurilor de proteine în punctul isoelectric (după Schade)³⁾

Indicii	Solul isoelectric de proteină	Proteina încărcată electric
sarcina electrică	n'are	+ sau -
hidratarea	mică	puternică
coagularea cu alcool	totală	mică
viscozitatea	mică	mare
conductibilitatea electrică	foarte mică	mai mare
presiunea osmotică	neglijabilă	mai mare
tendința către transformări ireversibile	mare	mai mică

1) L. Michaelis u. H. Davidson, Bioch. Z. 33, 456 (1911).

2) L. Michaelis, Die Wasserstoffionen-Konzentration, Berlin, 1922.

3) G. Schade, Chimie fizică (trad.) 52.

Pe baza echilibrului chimic, avem :

$$[A^+] \cdot [OH^-] = K_0 M \text{ și } [A^-] \cdot [H^+] = K_k M \quad (140)$$

unde K_0 este constanta de disociere a proteinei bazice, iar $K_k =$ constanta de disociere a proteinei acide. Cum drept solvent s'a luat apa, între concentrațiile ionilor de hidrogen și hidroxil există relația :

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad (141)$$

Gradul de disociere a unui amfolit în stare acidă sau bazică este acelaș ($A^+ = A^-$). Inafară de aceasta, toate cele trei ecuații de echilibru trebuie să fie satisfăcute. Pentru a contopi condițiile de echilibru într'o singură ecuație vom împărți ecuațiile (140), iar din ecuația (141) vom înlocui (OH^-); vom avea;

$$\frac{[A^+] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H^+]} = \frac{[A^+]}{[A^-] \cdot [H^+]^2} \cdot K_w = \frac{K_0}{K_k}$$

În punctul isoelectric, datorită egalității gradelor de disociere

$$[A^+] = [A^-],$$

de unde

$$\frac{K_w}{[H^+]^2} = \frac{K_0}{K_k} \text{ sau } [H^+] = \sqrt{\frac{K_k \cdot K_w}{K_0}} \quad (142)$$

Ecuația e valabilă în absența altor electroliți. Formula (142) determină concentrația ionilor de hidrogen în punctul isoelectric dacă se cunosc constantele K_k , K_w și K_0 .

Constanta de disociere¹⁾ a apei are următoarele valori :

la 18°, $K_w = 0,74 \cdot 10^{-14}$; la 20° $K_w = 0,86 \cdot 10^{-14}$ și la 25°

$$K_w = 1,27 \cdot 10^{-14}$$

ceea ce corespunde următoarelor concentrații ale ionilor de hidrogen : la 18° $[H^+] = 0,86 \cdot 10^{-7}$, la 20° $[H^+] = 0,93 \cdot 10^{-7}$ și la 25° $[H^+] = 1,3 \cdot 10^{-7}$.

În prezența sărurilor neutre valoarea pH-ului care caracterizează punctul isoelectric al amfolitului se micșorează sau se mărește. Această deplasare se explică prin adsorbția inegală a anionului și cationului sării adăugate .

1) L. Michaelis. Die Wasserstoffionen-Konzentration, Berlin, 1922.

Sarcina particulei se determină în acest caz nu numai prin diferența între ionii H^+ și OH^- adsorbiți de particulă, ci și prin adsorbția ionilor sării.

Astfel, în prezența sărurilor neutre, punctului isoelectric nu-i corespunde numai o egalitate a ionilor (H^+) și (OH^-) adsorbiți, ci în general o egalitate între anioni și cationi.

Starea în care amfotitul absoarbe un număr egal de ioni H^+ și OH^- a fost denumită de Sørensen¹⁾ stare **isoionică**.

13. ECHILIBRUL LUI DONNAN

La studiul fenomenelor de difuziune, osmoză și ultrafiltrare, s'a presupus că ionii cristalozilor trec complet liber printr'o membrană, care nu reține decât micelii și solurile. Totuși, Donnan²⁾ a arătat că la dializa solurilor-electroliți, fenomenul este mai complex. Se stabilește un așa numit **echilibru de membrană**, în care ionii electrolitului adăugat intră în echilibru cu ionii coloidului, din care cauză nu tot electrolitul adăugat poate trece prin membrană. Deaceia presiunea osmotică a coloidului nu depinde numai de particulele și ionii solului, ci și de ionii electrolitului, care se găsesc cu aceștia într'un echilibru de membrană.

Din considerentele ce urmează se va putea înțelege cum influențează echilibrul de membrană asupra valorii presiunii osmotice.

Să presupunem că într'un osmometru, ai cărui pereți sunt impermeabili pentru particulele coloidale se găsește un sol-electro-

Tabela 74

Schema echilibrului de membrană

Starea inițială		Starea de echilibru	
în osmometru	în exterior	în osmometru	în exterior
$K_0^- + Na^+$	$Cl^- + Na^+$	$K_1^- + Na^+ + Cl^-$	$Cl^- + Na^+$
$c_1 + c_1$	$c_2 + c_2$	$c_1 + (c_1 + x) + x$	$(c_2 - x) + (c_2 - x)$
		p'_1	p'_2

1) S. Sørensen, K. Linderström-Lang a. E. Lang, C. r. Lab. Carlberg, 16, 5 (1926); J. Gen. Physiol. 8, 543 (1927); A. Pasânschi și Z. Zolotareva, J. F. H. 8, 1, 15 (1936).

2) F. Donnan. Z. Elektroch. 17, 572 (1911); H. Freundlich, Kapillarchemie, II 322, 4 Aufl. 1930.

lit, cu concentrația c_1 a ionului coloidal K_0 și concentrația c_1 a ionului care se găsește în echilibru cu primul, de ex. Na^+ .

Să presupunem că la exteriorul osmometrului nu se găsește apă pură, ci o soluție de electroliț (de ex. $NaCl$), care are un ion comun (Na^+), concentrația acestui electroliț fiind c_2 . Pentru o soluție diluată și un electroliț tare, disociația poate fi considerată completă. Să presupunem că pentru stabilirea echilibrului e necesar ca o cantitate x de electroliț să treacă în osmometru. Atunci se vor stabili concentrațiile indicate în tab. 74.

Să notăm prin p cu indicii respectivi presiunea osmotică a soluțiilor noastre.

Se vede că după stabilirea echilibrului în osmometru va fi o presiune

$$p'_1 = RT(c_1 + c_1 + x + x) = 2RT(c_1 + x)$$

și o contrapresiune

$$p'_2 = RT(c_2 - x + c_2 - x) = 2RT(c_2 - x)$$

de aici $p'_1 - p'_2$ este egal cu presiunea osmotică p , ce se măsoară cu osmometrul:

$$p = p'_1 - p'_2 = 2RT(c_1 - c_2 + 2x) \quad (143)$$

Dacă nu am lua în considerație echilibrul de membrană, am socoti că presiunea osmotică a solului electroliț este egală cu presiunea osmotică a ionilor lui

$$p_s = 2RTc_1 \quad (144)$$

Impărțind expresiile (143) la (144), avem

$$\frac{p}{p_s} = \frac{c_1 - c_2 + 2x}{c_1} \quad (145)$$

Mărimea x are pentru starea de echilibru o valoare determinată, care poate fi calculată în modul următor:

Să trecem din osmometru în exterior un gram echivalent de cation Na^+ , capabil să difuzeze prin membrană; atunci, pentru un ion n valent, vom avea:

$$nF = RT \cdot \ln \frac{c_1 + x}{c_2 - x} = RT \cdot \ln \frac{[\text{cation}]_{osm}}{[\text{cation}]_{ext.}}$$

Să trecem din osmometru în exterior un gram echivalent de anion Cl, capabil să difuzeze prin membrană; atunci

$$-nF = RT \cdot \ln \frac{x}{c_2 - x} = RT \cdot \ln \frac{[\text{anion}]_{osm}}{[\text{anion}]_{ext}}$$

Deoarece cantitățile de electricitate nF sunt egale, atunci :

$$RT \cdot \ln \frac{[\text{cation}]_{osm}}{[\text{cation}]_{ext}} = -RT \ln \frac{[\text{anion}]_{osm}}{[\text{anion}]_{ext}}$$

de unde

$$[\text{cation}]_{osm} \times [\text{anion}]_{osm} = [\text{anion}]_{ext} \times [\text{cation}]_{ext} \quad (146)$$

Ecuția obținută permite formularea condițiilor echilibrului lui Donnan în modul următor: echilibrul se atinge atunci când produsul concentrațiilor a doi ioni, capabili să difuzeze (anion și cation) de o parte a membranei este egal cu produsul concentrațiilor acelorași ioni de cealaltă parte a membranei, în cazul nostru al ionilor Na^+ și Cl^- .

Inlocuind concentrațiile, vom avea:

$$-RT \cdot \ln \frac{x}{c_2 - x} = RT \cdot \ln \frac{c_1 + x}{c_2 - x},$$

sau

$$\frac{c_2 - x}{x} = \frac{c_1 + x}{c_2 - x}$$

de unde

$$\begin{aligned} x(c_1 + x) &= (c_2 - x)^2, \\ x &= \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \end{aligned} \quad (147)$$

Inlocuind x în expresia (145) avem

$$\frac{p}{p_s} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2}; \quad (148)$$

de aici se vede, că dacă concentrația electrolitului adăugat este mică, adică $c_2 < c_1$ și se poate neglija, atunci

$$p \approx p_s,$$

adică presiunea p este egală cu presiunea osmotică a solului. Dacă însă $c_1 < c_2$, așa încât concentrația solului să se poată neglija, atunci :

$$\frac{p}{p_s} = \frac{c_2}{2c_2} = \frac{1}{2} \text{ sau } 2p = p_s ,$$

adică presiunea osmotică reală a solului este egală cu dublul presiunii măsurate. Intre aceste limite se dispun valorile p_s la diferite concentrații de electrolit :

$$p_s = kp$$

sau

$$1 < k < 2.$$

Donnan a arătat că expresia (146) este aplicabilă și în cazurile când de ambele părți ale membranei nu există ioni comuni.

Nu este greu de calculat fracțiunea de electrolit care trece în solul din dializor. Pentru aceasta să scriem expresia (147) sub forma următoare :

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2} ,$$

unde $\frac{x}{c_2}$ exprimă fracțiunea de electrolit, care a trecut la coloid.

La o cantitate mare de electrolit, când $c_2 > c_1$ mărimea se poate neglija și atunci

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{2c_2} = \frac{1}{2} ,$$

adică electrolitul se distribuie egal de ambele părți ale membranei și se află astfel presiunea reală p a soluției coloidale.

În cazul când cantitatea de electrolit este mică, iar cantitatea de coloid mare, adică $c_1 \gg c_2$, atunci $\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1}$, care este o valoare foarte mică, sau, cu alte cuvinte, aproape tot electrolitul rămâne în soluția exterioară.

Dacă $\frac{c_2}{c_1} = 100$, NaCl se distribuie practic egal între ambele soluții $\frac{x}{c_2} = \frac{1}{2}$. Dacă $\frac{c_2}{c_1} = 0,01$ atunci 99% din NaCl rămân la exterior și numai 1% trece în osmometru.

Echilibrul lui Donnan are o mare însemnătate în toate procesele de difuziune a electroliților în prezența coloizilor.

14. SOLVATAREA (LIOFILIA)

Coloizii liofili trebuie să aibă prin natura lor afinitate pentru apă, formând anumiți hidrați și adsorbindu-i la suprafața micelilor. Cantitatea de apă astfel legată la 1 g de substanță uscată, determină proprietățile hidrofiliile ale substanței coloidale.

Solvatarea suprafeței este în legătură cu căldura de umectare. În mod analog, udând cu apă prafurile de amidon, gelatină ș. a. se poate determina cantitatea minimă de apă, după adăugarea căreia nu se mai elimină căldură la o umectare ulterioară.

Această cantitate de apă, pe care o vom denumi **apă legată adsorbiv**, determină hidrofilia substanței coloidale. De exemplu, pentru gelatină această cantitate de apă este 40% din cantitatea de substanță uscată (Rosenbom, A. V. Dumanschi). Apa se leagă atât prin forțe superficiale de adsorbție, cât și prin forțe chimice în jurul radicalilor heteropolari (OH, NO₃, NH₂ ș. a.).

Apa legată, având o rezervă mai mică de energie (legarea este un fenomen exoterm) posedă unele însușiri particulare în comparație cu apa obișnuită. Astfel, constanta ei dielectrică este foarte mică; ea este egală cu aprox. 2,2 în loc de 81. Apa legată are o densitate mare și pierde proprietățile ei de solvent.

Folosind ultima proprietate, Gortner și Newton¹⁾ (1922) au elaborat o metodă crioscopică pentru determinarea apei legate. Se lua o probă de hidrosol, care conținea exact 10 g de apă și se determină coborîrea temperaturii de congelare și depresiunea Δt_1 . Probei luate de hidrosol i se adăugau 0,01 moli zaharoză, care, disolvându-se în 10 g apă, trebuie să formeze o soluție normală de zaharoză dacă toată apa ar fi liberă.

Din experiență se determină coborîrea punctului de congelare Δt_2 a hidrosolului cu zaharoza. Mărimea ($\Delta t_2 - \Delta t_1$) este egală cu coborîrea punctului de congelare în raport cu solul. Constanta moleculară de depresiune se consideră $K = 2,085$ în locul celei obișnuite = 1,86, din cauză că zaharoza formează un hexahidrat. Dacă toată apa din sistem ar fi fost liberă, atunci mărimea $\Delta t_2 - \Delta t_1$ ar fi trebuit să fie egală cu 2,085; experiența dă:

$$\Delta t_2 - \Delta t_1 > 2,085;$$

adică o parte din apă (x g) nu participă la dizolvare. Deaceia ecua-

1) R. Gortner, Bazele biologiei I, Coloizii (trad.) 183, (1933). A. Dumanschi. Liofilia sistemelor disperse. 109, V G U, 1940 Koll 1, 9, 355 (1947).

ția pentru determinarea cantității de apă¹⁾ legată va avea forma următoare :

$$\lambda = \frac{982 \Delta t_2 - 1000 \Delta t_1 - 1860}{\Delta t_2 - \Delta t_1} \quad (149)$$

Prin această metodă s'au făcut multe determinări.

Cantitatea de apă legată se poate determina și altfel. Dacă solul se congeală, atunci se va congela numai apa liberă, cea legată adsorbiv rămânând adsorbită. Introducând solul congelat într'un calorimetru se determină cantitatea de apă înghețată, adică liberă după căldura de topire. Știind cantitatea totală de apă din sistem, se calculează cantitatea de apă legată (Tones²⁾). Prin această metodă s'a determinat că 1 g de gelatină uscată are 1,86—2,14 apă legată, iar agarul — 4,15 g. Aceste valori ale apei legate caracterizează solvatarea sistemului.

Pentru determinarea solvării (cantitatea de apă legată, sau de alt mediu) are o mare importanță măsurarea valorii constantei dielectrice a solurilor.

Orice fixare a dipolilor lichidului la orientarea lor în jurul ionilor sau a suprafeței duce la micșorarea constantei dielectrice. Folosindu-se această proprietate a dipolilor apei legate, s'a propus o metodă pentru determinarea ei cantitativă³⁾.

Această metodă constă în următoarele :

Să presupunem că micelul coloidal este un dipol; atunci, polarizarea moleculară a soluției este

$$\pi_{1,2,3} = \frac{D-1}{D+2} \cdot [M(c_1 + c_2) + M_3 c_3] \cdot \frac{1}{\delta} = \pi_1 c_1 + \pi_2 c_2 + \pi_3 c_3.$$

Pentru polarizarea specifică avem :

$$\pi'_{1,2,3} = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{\delta} = \pi'_1 n_1 + \pi'_2 n_2 + \pi'_3 n_3. \quad (150)$$

(cantitatea totală de apă $s = n_1 + n_2$);

unde D este constantă dielectrică a soluției; $[M_1(c_1 + c_2) + M_3 c_3]$ — compoziția moleculară a soluției; δ — densitatea soluției; π_1 — polarizarea

moleculară a apei libere $= \frac{D_1-1}{D_1+2} \cdot \frac{M}{\delta} = 0,9634 \cdot 18$; $D_1 = 81$ π_2 — polarizarea mo-

leculară a apei legate $= \frac{D_2-1}{D_2+2} \cdot \frac{M}{\delta}$; $D_2 = 2,2$; π_3 — polarizarea moleculară

a coloidului disolvat; n_1, n_2, n_3 — grame de apă liberă, legată și de coloid.

1) Deducerea este dată în cartea lui A. Dumanschi, *Liofilia sistemelor disperse*, 109 (1940).

2) R. Gortner. *I Coloizii*, 190; A. Dumanschi, *Liofilia sistemelor disperse* 143 (1940).

3) N. Marinescu, *J. Chim. phys.* 28, 53 (1931).

Determinând mărimile $\pi_{1,2,3}$; π_1 ; π_2 ; π_3' și cunoscând s și n_3 , calculăm mărimea n_2 .

În câmpul electric toți dipolii se orientează în câmpul de forțe. De aici urmează că D (vezi ecuația-150) al soluției apoase este întrucâtva mai mare, $D \approx 80$, datorită prezenței micelilor mari. În cazul unui pol variabil, orientarea dipolilor (în pol) urmează variația câmpului de forțe, dar dacă frecvența crește într'atât încât dipolii micelilor cu moleculele adsorbite de apă, din cauza masei lor mari și a frecării cu mediul nu vor putea urma variațiile câmpului electric, membrul $\pi_3 c_3$ al acestei ecuații dispare și constanta dielectrică D a soluției se micșorează dela A la B (fig. 139).

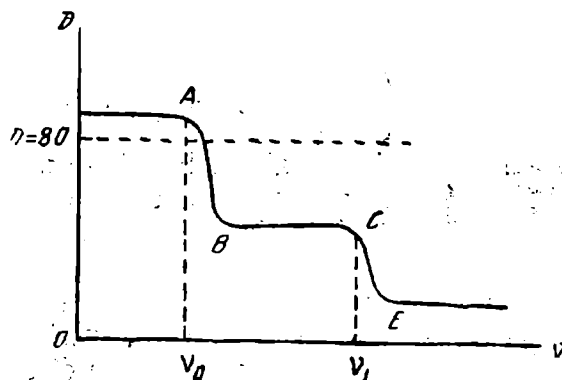


Fig. 139. — Variația constantei dielectrice a unui hidrosol cu frecvența variațiilor câmpului electric.

La o creștere a frecvenței până la ν_1 , moleculele apei nu vor putea nici ele să urmeze variațiile câmpului, din care cauză D va scădea din nou brusc dela C la E. Rămâne numai polarizarea de deplasare (ecuația 135) la miceli și la moleculele de apă (polarizarea electronilor).

Frecvența oscilațiilor poate fi exprimată prin c — viteza de propagare a undei (viteza luminii) și prin lungimea de undă λ

$$\frac{c}{\lambda} = \nu$$

Mărimea inversă cu frecvența, $\frac{1}{\nu} = \frac{\lambda}{c} = \theta$, este egală cu timpul în decursul căruia molecula (micelul) trebuie să se orienteze în câmpul de forțe.

În punctul A (momentul opririi micelului) frecvenței ν_0 îi corespunde timpul θ , care se numește timpul de relaxare a particulei. Timpul de relaxare a unei particule sferice este după Debye¹⁾

$$\theta = \frac{4\pi}{RT} \cdot Nr^3 \tau_0 \tag{151}$$

1) P. Debye, Moleculele polare (trad.) ONTI, 1922.

Volumul unei molecule-gram de coloid cu stratul solvatat este

$$MV = \frac{4}{3} \pi N r^3$$

Inlocuind în ecuația precedentă, vom avea :

$$\theta = \frac{3}{RT} \cdot VM\eta_0$$

de unde

$$MV = \frac{RT}{3\eta_0} \cdot \text{sau } MV = \frac{RT}{3\eta_0} \cdot \frac{\lambda}{c}$$

Cunoscând volumul molecular al coloidului, fără apa de hidratare, se determină prin diferență volumul apei legată de un gram-mol sau de un gram de coloid. Astfel, prin folosirea acestei metode s'a determinat că 1 g de hemoglobină leagă 2,6 g apă, 1 g amidon — 0,50 g apă și 1 g gumă arabică 0,03 g apă.

Cercetarea soluțiilor de acetilceluloză¹⁾ într'o serie de solvenți a arătat că acetilceluloza are o solvatare diferită față de diverși solvenți și anume: 1 g acetilceluloză leagă

toluidină	0,4388 g.
anilină	0,4275 „
acetat de metil	0,3258 „
metilglicol acetat	0,186 „
metilglicol	0,154 „

În timpul de față determinarea constantei dielectrice și a polarizării a căpătat o largă răspândire la studiul sistemelor coloidale (Kruyt, Onsley ș. a.) și permite clarificarea multor probleme referitoare la aceste sisteme complexe²⁾.

În concluzie trebuie menționat că o micșorare mai puțin bruscă a valorii constantei dielectrice arată că sistemul este polidispers³⁾. Cercetarea proprietăților lichidului legat adsorbativ (a apei) arată nu numai prezența în stratul solvatat a straturilor monomoleculare de molecule orientate, ci și a celor polimoleculare și dependența mărimii acestui strat de temperatură (el se micșorează cu creșterea temperaturii), de potențialul ζ și de prezența altor substanțe dizolvate.

1) W. Haller u. U. Ortloff, K. Z. 59, 137 (1922); M. Tokai u. H. Erbing, K. Z. 94, 312 (1941).

2) H. R. Kruyt u. H. Kunst, K. Z. 91, 1 (1940).

3) A. Dumanschi și M. Barvinoc, Koll. J. 5, 639 (1939).

În literatura științifică există o explicație foarte neclară a solvării. Singura determinare justă a acestei noțiuni se exprimă prin următoarea formulare: capacitatea suprafeței și a radicalilor de a lega solventul prin forțe **moleculare** se numește solvatare; ea determină liofilia (hidrofilia) sistemului față de lichidul dat. Reținerea lichidului de particule, sau de întreg sistemul prin alte metode (mecanisme) nu determină valoarea solvării. În acest caz moleculele sunt reținute, de ex., prin forma geometrică a particulelor (analog unui lichid care se găsește într'un săculeț osmotic semipermeabil). Lichidul legat prin solvatare capătă o serie de însușiri particulare: densitate, capacitate calorică, constanta dielectrică, orientarea moleculelor ș. a.¹⁾.

15. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

Tensiunea superficială care la solurile hidrofobe este practic egală cu tensiunea superficială a apei, are la solurile hidrofile o valoare perfect determinată; în aceasta constă diferența esențială între aceste două forme de soluri.

Există atât substanțe tensioactive cât și inactive. Din cele tensioactive fac parte săpunurile²⁾, care chiar la concentrații mici micșorează mult tensiunea superficială. Aici se evidențiază într'o mare măsură influența timpului la stabilirea echilibrului, din care cauză se observă o mare diferență între valorile statice și dinamice ale tensiunii superficiale σ după cum se vede din tab. 75. Pentru stabilirea echilibrului este necesar un timp destul de îndelungat, care se măsoară în secunde, sau chiar în mi-

Tabela 75

Tensiunea superficială statică și dinamică³⁾

Solurile	σ statică	σ dinamică
apa	73	73
soluția de oleat de Na (0,0025%)	53	77
soluția de oleat de Na (0,25%)	25	77
soluția de oleat de Na (1,25%)	25	60
soluția de saponină	51	71

1) A. Dumanschi, Liofilia sistemelor disperse V. G. U. 6 și următoarele.
 2) L. Lascaray, K. Z. 34, 73 (1924).
 3) H. Freundlich, Kapillarchemie, 735, 3 Aufl. 19:3.

nute. În mod analog se comportă și soluțiile altor coloizi (proteinelor).

După cum la soluțiile adevărate există substanțe superficiale inactive, tot așa și printre soluțiile liofile există substanțe puțin active, ca de ex. amidonul, dextrina ¹⁾.

Ca exemplu să cercetăm câteva hidrosoluri, indicate în tabloul 76.

Tabela 76

Activitatea superficială ²⁾

Hidrosolurile	Concentrația în ‰	σ
gumă arabică	4,3	73,4
glicol	0,375	72,5
leucină	0,655	66,6
albumină de ou	0,5	63,0
albumină de ou	1,0	50,0
peptonă (Witt)	1,0	50,2
caseină	1,0	49,1

Pentru comparație s'au dat valorile tensiunii superficiale a produselor cristaline de descompunere a proteinelor. Din datele acestei table se vede că proteinele sunt aproape tot atât de tensioactive ca și substanțele cristalinoide tensioactive (leucina, glicocolul). Guma arabică aparține substanțelor inactive ³⁾.

Pentru activitatea superficială a solurilor amfotere (proteinele) are o mare însemnătate valoarea pH-ului; valoarea tensiunii superficiale nu variază paralel cu variația pH-ului, ci are un minim în punctul isoelectric, adică în punctul de hidratare și disociație minimă. Conform cercetărilor lui Ermolenco ⁴⁾ acest minim se găsește la gelatină la pH = 4,7 și, în afară de aceasta există două maxime: unul la pH = 2,85 și altul în domeniul alcalin la pH = 8,3. O asemenea influență a pH-ului asupra tensiunii superficiale a proteinelor a fost menționată de mulți autori ⁵⁾; totuși nu există încă o concordanță completă între datele diferitelor cercetări ⁶⁾.

1) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, Dresden, 294 (1927).

2) Th. Ackermann, K. Z. 69, 87 (1934).

3) H. Schleiffer, K. Z. 30, 273 (1922).

4) N. Ermolenco, K. Z. 48, 141 (1929).

5) Articolul lui Bottazi în Colloid Chemistry, II, 121 (1928).

6) J. Johnston și G. Peard, Bioch. J. 19, 281 (1925); 20, 821 (1925).

În calitate de substanțe tensioactive, solurile liofile trebuie să dea la suprafața de separație a două faze, de ex. lichid-gaz, un strat de adsorbție în care se concentrează substanța. În concentrații atât de mari, solul trebuie să capete structura unui gel, iar fenomenul poate fi ireversibil, adică substanța care s'a separat în pelicula superficială nu va mai trece din nou în soluție; se produce, de pildă, denaturarea proteinelor. Deasemenea, un fenomen ireversibil de adsorbție se observă și la limita de separație a două lichide. Prin aceasta se explică coagularea, care ne este deja cunoscută, prin agitarea hidrosolului cu un lichid organic nemiscibil.

Astfel, în aceste cazuri pelicula se arată a fi un gel bidimensional, adesea ireversibil, care amintește prin însușirile sale un corp solid, explicându-se astfel rezistența deosebită a unor asemenea pelicule, observată la spume. Această proprietate o folosim în practică pentru obținerea unor emulsii stabile. De aici devine clar de ce proteinele sunt atât de buni emulgatori și generatori de spume. Jukov¹⁾, emulsionând benzenul cu o soluție de gelatină 1%, a obținut o emulsie care avea consistența unui solid elastic și se tăia cu cuțitul în plăci subțiri.

Din cauză că formarea stratului de adsorbție în jurul picăturii de lichid emulsionat trebuie să depindă de pH (σ depinzând de pH), de aceeași mărime trebuie să depindă și stabilitatea emulsiei, ceea ce se și adevărește pentru cazul emulsiei cetetate de noi — C_6H_6 — H_2O : la pH = 5,25, corespunzător punctului isoelectric al gelatinei, unde valoarea tensiunii superficiale este minimă, se obțin emulsiile cele mai stabile. Se înțelege că aici trebuie luată în considerație nu numai mărimea σ ci și rezistența peliculei. De aici se poate trage concluzia posibilității distrugerii în anumite cazuri a spumelor și a emulsiilor, prin mărirea sau micșorarea pH-ului.

Fenomenul adsorbției solurilor la suprafața adsorbantilor solizi amintește adsorbția din soluțiile adevărate. În timp ce solurile hidrofobe se adsorb la suprafață, în special datorită diferenței semnelor sarcinilor electrice ale suprafeței și particulei, la solurile hidrofobe fenomenul de adsorbție la limita fazei solide se produce datorită activității superficiale a acestor hidrosoluri. La concentrații mici se observă o isotermă normală de adsorbție, la concentrațiile mari, când suprafața devine saturată, isoterma trece printr'un maxim. La adsorbția pe o suprafață solidă au deasemenea loc procese ireversibile și s'au observat cazuri de denaturare a proteinelor.

1) J. J. Jucov s. I. N. Bușmachin, J. R. F. H. O. 59, 1061 (1927).

Este interesantă relația între valoarea greutatei moleculare a dextrinelor și capacitatea lor de adsorbție pe hidroxidul de fier¹⁾. Dextrinele cu greutate moleculară mare (amilodextrina, $M=20.000$) se adsorb cel mai puternic, cele cu greutate moleculară $M=10.000$ (acro-dextrina) se adsorb mai slab, iar cel mai slab se adsorb dextrinele cu greutate moleculară 3000—5000. Fenomenul adsorbției solurilor hidrofille a fost cercetat pe multe substanțe: cărbune, caolin, CaCO_3 , SrCO_3 , Fe_2O_3 , celuloză, SiO_2 , argilă.

Există încă o particularitate a suprafețelor coloidale, spre deosebire de peliculele formate din cristaloiizi; acesta este procesul de îmbătrânire, care după cum știm este inerent soluțiilor.

Ca rezultat al îmbătrânirii, se formează pe suprafața proteinelor un strat de proteină denaturată.

16. ACTIVITATEA OPTICĂ²⁾

În capitolele precedente am făcut cunoștință cu unele fenomene de polarizare a razei de lumină în sistemele disperse: 1) polarizarea luminii difuze la fenomenul Tyndall (s'a clarificat legătura acestui fenomen cu gradul de dispersiune și forma particulelor) și 2) dubla refracție la trecerea luminii prin soluri cu particule orientate în spațiu.

Aici vom face cunoștință cu fenomenul rotației planului de polarizare a unei raze de lumină, polarizată liniar. Se știe că soluțiile multor compuși organici, de ex. de zahăr, rotesc planul de polarizare cu un unghi oarecare α proporțional cu grosimea stratului prin care trece raza polarizată și cu concentrația substanței dizolvate, optic active

$$[\alpha]_D = \pm \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot \delta} \quad (152)$$

unde l este grosimea stratului de lichid, p — conținutul în procente de greutate al substanței active și δ — densitatea lichidului la temperatura dată. Semnul „+” arată rotația spre dreapta, iar semnul „—” rotația spre stânga. În afară de aceasta rotația depinde de lungimea de undă a luminii polarizate; de aceea observațiile se fac în lumină monocromatică. Solurile liofobe nu

1) W. Biltz, Z. phys. Ch. 83, 706 (1913).

2) W. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden. 261. Dresden, 1924.

vorbi despre dependența mărimii rotației de variația dispersiunii sistemului; astfel, Fuard a observat că fracțiunile solului de amidon cu particule mari au o rotație mare. Pauli ¹⁾ a observat influența valorii sarcinii particulei asupra valorii rotației la soluțiile proteinelor, iar proteina ionizată rotește planul de polarizare mai puternic decât proteina electric neutră, adică analog faptului că și viscozitatea soluțiilor apoase este mult mai mare la proteinele ionizate, decât la cele neutre.

Tabela 78

Rotația specifică a polizaharidelor²⁾

Substanța	$(\alpha)_D$	Substanța	$(\alpha)_D$
Amilo-pectina . .	+221 ^o	Maltodextrina	dela +180 ^o până la 183 ^o
Eritrodextrina . .	+196 ^o	Triamiloza . .	+151,4 ^o
Amidon solubil din cartofi	dela +195,3 ^o până la 200 ^o	Amiloza	dela +148,8 ^o până la 198,8 ^o
Acrodextrina I . .	dela +190 ^o până la 192 ^o	Diamiloza . .	+136,3 ^o
Amilodextrina . .	dela +187,0 ^o până la 196 ^o		

Tabela 79

Rotația specifică a câtorva compuși organici

Substanța	$(\alpha)_D$	Substanța	$(\alpha)_D$
Amilo-pectina . .	dela +183,3 ^o până la 220,9 ^o	Tanin în alcool	+18,43 ^o
Tanin în apă . . .	dela +58,23 ^o până la 70,77 ^o	Celuloza în soluție cupro-amoniacală	-20 ^o

Cercetările lui Bularchin ³⁾ asupra rotației specifice a planului de polarizare al soluțiilor de gelatină la diferite temperaturi și concentrații au arătat că la o temperatură mai ridicată

1) W. Pauli, K. Z. 7.241 (1910).

2) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, 301 (1927).

3) I. N. Bularchin și V. Caplan, Koll. J. 3. 677 (1937); 4. 657 (1938); I. N. Bularchin, Regularitatea în îmbatrânirea solurilor și gelurilor de gelatină, Harcov, H. G. U., 1939.

(35°) și concentrații mici la un mare număr de tipuri de gelatină, rotația specifică micșorându-se, atinge o valoare limită constantă $[\alpha]_D = + 141^\circ$.

Aceasta arată că soluțiile micelare trec prin diluare și la urcarea temperaturii în soluții moleculare de compoziție constantă. Agregării în micelii corespunde o mărire a rotației specifice.

XXVIII. STAREA DE GEL ȘI PROPRIETĂȚILE EI

1. TRECEREA IN STAREA DE GEL

La cercetarea fenomenelor de frecare internă la soluri s'a dat atenție viscozității structurale, care corespunde, după cum au arătat lucrările lui Svedov ¹⁾, existenței în soluri a unui modul de tăiere caracteristic corpurilor solide. Să facem cunoștință cu unele caracteristici ale corpurilor solide. Să ne închipuim în interiorul corpului solid (fig. 140) două plane paralele AB și CD,

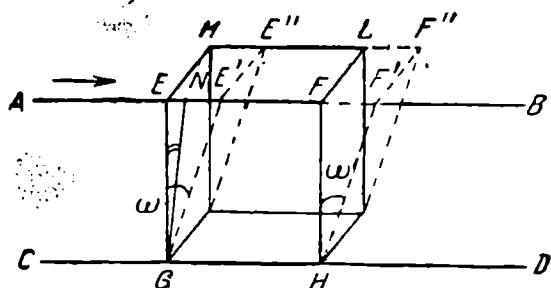


Fig. 140. — Deformația elastică a unui corp solid.

perpendiculare pe planul desenului. Planul CD este imobil, iar pe suprafața planului AB sunt dispuse uniforme forțe paralele, în direcția arătată de săgeată, unei unități de suprafață revenindu-i o forță egală cu D . Sub influența acestei forțe se va produce o deplasare a planului AB și a tutu-

ror planelor intermediare între AB și CD, din care cauză dreapta EG va trece în poziția E'G și va forma unghiul ω numit **unghi de deplasare**. Măsura deformării corpului solid este.

$$\operatorname{tg} \omega = \frac{\Delta x}{x},$$

unde

$$\Delta x = EE' = FF' \text{ și } x = GE.$$

Cum unghiul ω este de obicei mic, putem egala tangenta cu unghiul (exprimat în radiani). Vom avea :

1) F. Şvedov, J. de phys., théor. et appl. 8 (1889).

$$\omega = \frac{\Delta x}{x}$$

După legea lui Hook avem :

$$p = \omega G,$$

unde G este **modulul de tăiere**.

Să notăm prin f forța aplicată suprafeței E F L K, care se află în planul AB ; atunci

$$p = \frac{f}{s} = \omega G = \frac{\Delta x}{x} \cdot G$$

de unde

$$G = \frac{f x}{s \Delta x}$$

Modulul de deplasare determină proprietățile elastice ale solurilor. La îndepărtarea forței f , deformarea dispare.

$$\omega = 0$$

și E' F' F'' E' se întoarce la locul inițial E F L K. În cazul unor forțe mari se produce o deformare, care nu mai dispare complet odată cu f , — se obține o deformare reziduală : F' G nu se întoarce în poziția EG, ci în poziția GN. La creșterea forței f , atât deformarea totală cât și cea reziduală cresc mai departe, până când se va produce distrugerea corpului la o oarecare forță limită f_1 . Când apare primul semn de deformare reziduală se spune că s'a atins **limita de elasticitate**.

În prezența așa zisei viscozități structurale, solurile capătă însușirile unui corp solid, caracterizate prin coeficienții citați : deformarea, modulul de deformare, deformarea reziduală, limita de elasticitate.

Pentru lichide, oricărei forțe aplicate, infinit de mici, îi corespunde deplasarea unui strat de lichid care rămâne în noua poziție și după dispariția forței (lichid real sau newtonic).

Cercetând modulul de deformare și deformarea reziduală, putem să ne facem o imagine despre trecerea sistemului din starea de lichid în starea de corp solid, în cazul nostru din sol în gel. Acest studiu se poate face în viscozimetre capilare la diferite presiuni. În acest caz (vezi fig. 37) segmentul OA de pe axa absciselor reprezintă forța la care se produce distrugerea corpu-

lui solid (f). Acest fenomen se observă mai comod în instalația folosită de Svedov. Schema unei astfel de instalații constă din următoarele (fig. 141).

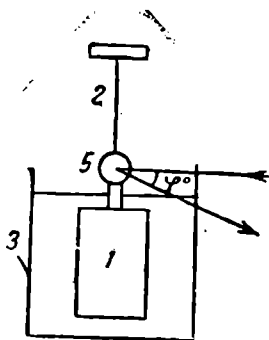


Fig. 141. — Schema aparatului lui Svedov.
1 — corp cilindric;
2 — fir; 3 — vas; 4 — cap gradat; 5 — oglindă.

Un corp cilindric sau sferic 1, suspendat de un fir elastic 2, se introduce într'un mediu lichid, care se găsește în vasul 3. Firul este fixat la partea superioară de un cap gradat 4, cu ajutorul cărui se poate roti capătul de sus al firului cu un unghi oarecare. Capătul de jos al firului este fixat de cilindru și prevăzut cu oglinda 5.

La rotirea capătului superior al firului cu un unghi φ , datorită elasticității sale firul va roti cilindrul 1 și după un timp oarecare se stabilește un echilibru, caracterizat prin unghiul φ_1 . În cazul lichidelor, oricărui unghi de rotație φ , al capătului superior al firului 2 îi corespunde un unghi egal de rotație φ_0 al cilindrilor. Dacă mediul are proprietățile unui corp solid, atunci unghiul de rotație al capului gradat 4 este întotdeauna mai mare decât unghiul φ_0 al cilindrilor. Rotind capul cu diferite unghiuri, se poate găsi un unghi care caracterizează limita de elasticitate, deformația reziduală și rezistența structurii solide la ruperea ei ¹⁾. De ex., la o concentrație de 0,3% a solurilor de gelatină se constată un modul de tăiere care crește repede, cu mărirea concentrației ²⁾.

Sistemele coloidale, care posedă proprietățile unui corp solid le vom denumi **geluri**. După cum se vede din exemplul citat, este greu de găsit o limită netă între starea solidă și lichidă — de fapt aceasta nici nu există. Se poate spune că sistemele cu o concentrație mică a fazei disperse deosebit de liofobe, sunt lichide adevărate. La mărirea concentrației, în special la solurile liofile, sistemele capătă însușiri din ce în ce mai pronunțate de corpuri solide. Gradațiile durității acestor sisteme sunt foarte mari, începând de la gelurile mobile de gelatină până la duritatea cremenei și opalurilor.

Din geluri fac parte cauciucul, celuloidul, cleiul, gelatina,

1) Rohloff u. Schinijo, Phys. L. 8, 442 (1907); E. Hatschek u. R. S. Jane, K. Z. 39.300 (1926); R. Reiger, Phys. Z. 8, 537 (1907).

2) Th. Svedberg, Chimia colozilor (trad.) 217, M. 1920.

multe țesuturi de origini animale sau vegetale, pielea, fibrele textile. Tot geluri sunt majoritatea produselor industriei alimentare ca de ex. coca, pâinea, marmelada ș. a.

2. STRUCTURA GELURILOR

Pentru formarea unui gel nu este necesară o concentrație mare a substanței. Astfel, se știe că germaniatul de calciu se transformă în gel la un conținut de 99,835% apă. În laboratorul autorului s'a reușit obținerea gelurilor de hidroxid de fier (Cabanov¹⁾ cu un conținut neglijabil de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Corpul animalelor este un gel: astfel, la meduză conținutul de substanță uscată reprezintă abia 1%, iar 99% procentele revin apei.

Agarul capătă structura de gel la o concentrație de aproximativ 0,1%, gelatina—la 0,5%.

Se naște întrebarea: în ce fel o cantitate atât de mică de substanță coloidală poate da un sistem cu proprietățile unui corp solid?

O astfel de structură este posibilă datorită unor particule foarte asimetrice, care atingându-se prin capetele lor alungite, dau o rețea spațială ajurată, așa cum se vede în fig. 142.

Intr'adevăr, micelii hidraților de fier, de aluminiu au forma de plăci, la pentaoxidul de vanadiu micelii sunt în formă de ace iar coloizii organici cu un grad mare de polimerizare, care formează ușor geluri, constau întotdeauna din molecule sau miceli lungi, filiformi.

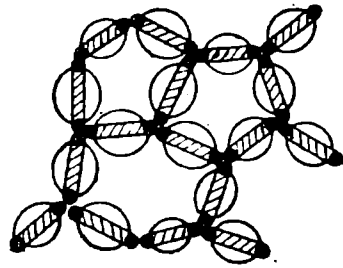


Fig. 142. — Structura gelului.

Unirea micelilor într'o rețea poate fi atât de puțin rezistentă, încât este suficientă o scuturare pentru ca să se producă distrugerea structurii și să se obțină un sol care, rămânând în repaus, poate gelatina din nou. O astfel de operație poate fi repetată de mai multe ori. Fenomenul a fost descris de noi sub numele de tixotropie.

Ultramicroscopul a jucat un mare rol în rezolvarea problemei despre structura unei substanțe în stare de gel și a arătat

1) B. Cabanov, Comunicările Institutului Agricol Voronej, 15, 23 (1931).

că geiul are o structură extrem de fină (Zsigmondy¹⁾) ceea ce concordă cu părerea exprimată de Negeli în anul 1879.

Dacă se studiază la ultramicroscop gelificarea gelatinei²⁾ 0,5%, se observă nenumărați submicroni care se unesc treptat în fulgi. La început, particulele care formează fulgii se găsesc încă în mișcare browniană, care însă nu este atât de pronunțată ca la soluri. Cu timpul, această mișcare se încetinește și fulgii devin mai rezistenți. Un tablou analog a observat și Usher³⁾ la gelificarea unei suspensii de cauciuc; particulele izolate de cauciuc se unesc în conglomerate în formă de lanț, care au la început o mișcare ondulatorie. Treptat, lanțurile devin mai puțin mobile, tot câmpul vederii se umple cu particule contopite imobile. Solul gelatinat prezintă un tablou foarte diferit de cel al unui sol coagulat.

În funcție de structura micelilor (solidă sau elastică), de caracterul și rezistența legăturilor lor, se obțin sisteme neelastice (solide) cu legătura particulelor imobilă, de exemplu gelurile solide de acid silicic și sisteme elastice, asemănătoare cauciucului, cauciucului vulcanizat, gelatinei.

Astfel sistemul se compune din două faze: prima care formează **scheletul gelului** și îi conferă proprietățile unui corp solid, compusă din miceli legați în rețele filiforme (câteodată această structură este celulară, iar pereții celulelor nu sunt continui, ci poroși), și a doua fază este lichidă și umple toate golurile acestui schelet.

Lichidul care umple golurile este fie un mediu pur, de ex. apă sau solvenții organici, dar cel mai des el este o soluție a substanței, care formează pereții scheletului gelului. Astfel, gelul de gelatină este format din pereți construiți din gelatină solidă, ale căror spații sunt ocupate de o soluție diluată de gelatină (Hardy, Freundlich).

Cât de mici sunt intervalele între partea structurală solidă a gelului, se vede din aceea că elasticitatea vaporilor lichidului, care umple aceste capilare înguste are o presiune mult mai scăzută, ceea ce a făcut pe unii autori să presupună formarea anumitor combinații chimice între lichid (apă) și pereți.

Pe baza valorii tensiunii vaporilor de lichid în capilarele

1) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide 180 (1905).

2) U. Bachmann, Z. Anorg. Ch. 73, 125 (1912); K. Z. 11, 145 (1912).

3) F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. L (A) 125, 143 (1929).

gelului de acid silicic, Zsigmondy¹⁾ a găsit pentru diametrele capilarelor valori între 5 și 10 m μ . Aceste capilare ocupă aproximativ 30-60% din volumul total, ceea ce denotă că suprafața specifică este mare.

Rabinovici și Fortunatov²⁾ au folosit ideea lui Zsigmondy și Bachmann pentru determinarea mărimii porilor după scăderea tensiunii de vapori a lichidului din capilarele corpului poros, aplicând pentru cazul apei ($t=15^{\circ}$) formula lui W. Thomson (76)

$$\frac{1}{r} = \frac{\delta}{2\sigma} \cdot \frac{RT}{M} \ln \frac{p_0}{p} \text{ sau } r = \frac{4,79 \cdot 10^{-8}}{\ln \frac{p_0}{p}}$$

unde p este presiunea vaporilor de apă deasupra unui capilar de rază r , p_0 — presiunea vaporilor de apă pe suprafața plană a apei.

Ei au dat o metodă pentru calculul mărimii porilor și au determinat porozitatea lor.

În acest caz se numește porozitate (porozitatea volumetrică) procentul din volum care revine golurilor ocupate de lichid față de volumul total al corpului. Metoda dă numai valori aproximative (corpurile poroase pot fi considerate după structura lor ca scheletul „gelului”).

Cercetarea cărbunilor comuni de lemn și a cărbunelui activat a arătat că porozitatea cărbunilor comuni se datorește în special porilor mari, în timp ce porozitatea cărbunelui activat se datorește mai cu seamă microporilor (10 m μ).

Corpurile poroase nu au numai pori de aceeași secțiune transversală; de obicei porii sunt de diametre foarte diferite, începând cu diametrele care corespund mărimii unei particule coloidale, până la cele vizibile la mărimi foarte mici sau chiar cu ochiul liber. Porozitatea volumetrică poate fi reprezentată ca o funcție a repartiției volumului porilor după mărimea razei lor.

Gelul are o structură foarte încâlcită, filiformă, cu un foarte mare număr de spații capilare; aceste spații au uneori gâturi în care lichidul poate pătrunde cu greu.

La construirea gelurilor participă micelii coloidali ai soluri-

1) R. Zsigmondy, *Kolloidchemie* 50, 5, Aug. 1925.

2) M. Rabinovici și N. Fortunatov, *Z. angew. Ch.* 41, 1222 (1928).

lor; deaceia toate proprietățile pe care le aveau micelii solurilor vor trece și asupra părții structurale a gelului cu foarte mici variații și anume:

1) Suprafața scheletului gelului are un potențial ζ deși acesta poate diferi ca valoare de potențialul ζ al particulelor solului. E clar că la formarea scheletului, când particulele trebuie să se atragă, potențialul ζ trebuie să aibă o valoare limită minimă — critică, la care este posibilă ciocnirea particulelor. De aici putem observa asemănarea între gelatinare și coagulare, și după cum în al doilea proces avea o mare însemnătate starea isoelectrică a particulelor, tot așa și în procesul de gelatinare starea isoelectrică își are rolul său.

2) Particulele coloidale sunt înconjurată de un înveliș de solvent și numai în locul de atingere a particulelor e posibil ca solvatarea și potențialul ζ să fie mai mici.

3) Pe suprafața complexă a gelului se produc toate fenomenele superficiale care se cunosc pentru soluri. La aceste fenomene se referă și adsorbția.

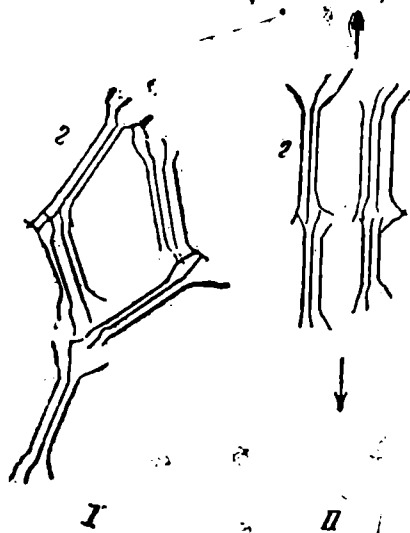


Fig. 143. — Schema construcției unui gel din miceli și molecule de polimeri înalți.
1. miceli neorientați; 2. Orientarea micelilor la întindere.

În capitolul referitor la adsorbție, am cercetat adsorbția cu cărbune. Un alt adsorbant tehnic important îl constituie fibrele industriei textile a căror capacitate de adsorbție se folosește des în vopsitorie.

Pentru explicarea mării capacități de adsorbție a gelurilor, în tab. 80 sunt date valorile suprafețelor specifice ale câtorva substanțe.

Sarcina electrică pe suprafața micelilor gelului are aceeași origină, ca și la particulele coloidale. Determinarea sarcinii în acest caz a fost cercetată mai sus.

Roentgenograma gelurilor anorganice este analoagă roentgenogramei solurilor. Adesea gelurile organice — cauciucul sau alți compuși cu un grad mare de polimerizare — nu dau benzi clare, ci un inel foarte difuz (spectru amorf) și numai la întindere se observă spectre, analoage spectrelor fibrelor. Aceasta denotă că prin întindere, micelii aranjați desordonat se orientează în lungime în direcția forței active.

Prezența unui spectru amorf în spectrul fibrei arată că în miceli nu există o orientare completă a moleculelor lungi în fascicule paralele, cât și prezența unei părți neorientate. În miceli, capetele moleculelor nu se orientează paralel, ci sunt îndreptate în spațiu în lungime, fără nicio ordine, așa cum se vede din fig. 143, unde în poziția I se arată starea unui sistem neîntins, iar în poziția II orientarea micelilor la întindere. În multe cazuri, moleculele lungi ale compușilor macromoleculari formează un gel, împletindu-se unele cu altele.

Tabela 80

Suprafața specifică a unui gram de substanță

Substanța	S_v cm ²	S_0 m ²
silicogel	0,1—0,5.10 ⁷	100—500
cărbune animal ¹⁾ . .	0,2.10 ⁷	200
cărbune activat . . .	0,3—1,0.10 ⁷	300—1000
siloxen ¹⁾	0,35.10 ⁷	350
gelatina ²⁾	1,1.10 ⁷	1100
celuloza ³⁾	1—3.10 ⁷	1000—3000

3. USCAREA ȘI HIDRATAREA SISTEMELOR GELIFORME

Gelul reprezintă un sistem din două faze: 1) lichid-solid sau 2) gaz-solid. Vom denumi primele sisteme, liosisteme, iar celelalte — xerosisteme. Este indispensabil de a stabili în ce raport se găsește lichidul (gazul) față de substanța solidă din gel: dacă se formează anumiți compuși sau dacă lichidul este reținut prin forțe fizice.

Van Bemmelen⁴⁾ a fost primul care a cercetat această problemă studiind variația tensiunii de vapori a apei în procesul uscării gelurilor neelastice (SiO₂, Fe₂O₃, ș. a.) la temperatură constantă.

1) H. Freundlich, Kapillarchemie. I, 323, 4 Aufl. (1920).

2) J. J. Bikermann, Z. phys. ch. 151, 129 (1930).

3) Vezi H. Bragg, Progresele fizicii 10, 325 (1930).

4) J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Ch. 30, 265 (1902) Die Adsorption, Dresden, 1910; A. V. Racowschi, Studiul adsorbției M. 1931.

Zsigmondy¹⁾ (1911) și Bachmann au controlat cercetările lui van Bemmelen și au dat explicația acestui fenomen.

Să cercetăm în ce constă procesul de deshidratare. Să luăm SiO_2 , care conține la 1 g de gel m grame H_2O și este în echilibru cu vapori de apă cu tensiunea P . Starea de echilibru a acestui sistem pe care o vom numi inițială, va fi reprezentată prin punctul D (fig. 144).

Să introducem acum acest preparat într'un spațiu cu o tensiune de vapori P_1 , atunci întrucât $P_1 < P$, gelul va pierde atâta apă, până ce se va stabili o nouă stare de echilibru între tensiunea de vapori P_1 și cantitatea de apă m . Această nouă stare a sis-

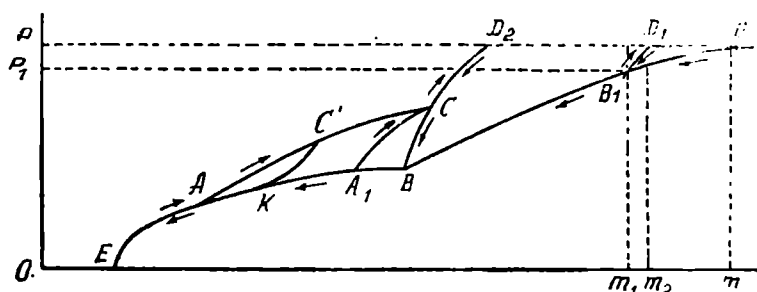


Fig. 144. — Isotherma de uscare și hidratare.

temului o vom nota prin punctul B_1 . Sistemul se poate trece treptat din starea D în starea B_1 , variind tensiunea de vapori dela P la P_1 . Notând toate stările de echilibru ale sistemului vom obține o serie de puncte care dau dreapta B_1D . Acum să aducem sistemul din starea B_1 într'un astfel de spațiu în care el se va găsi din nou în echilibru cu vapori de tensiune P . Pentru aceasta vom introduce treptat gelul B_1 în spații cu tensiuni de vapori tot mai mari; astfel se va produce absorbția apei. Notând toate relațiile de echilibru între P și m în limitele dela P la P_1 vom obține curba B_1D_1 , la capătul căreia, în punctul D_1 , gelul se va găsi din nou sub presiunea de vapori P , dar după cum arată experiența, el va conține mult mai puțină apă ($m_2 < m$). De aici rezultă clar că procesul cedării apei și absorbția ei din vapori este în cazul de față ireversibil. Acest proces ireversibil este legat de următorul fenomen. Când gelul pierde apa, variind după dreapta DB_1 ,

1) R. Zsigmondy, Z. anorg. Ch. 71, 356 (1911); 75, 189 (1912).

volumul lui se micșorează. La hidratarea lui după dreapta B_1D_1 volumul nu se mărește până la vechile dimensiuni, ci rămâne mai mic; deaceia sistemul nu poate absorbi din vapori vechea cantitate de lichid.

Dacă vom usca în aceeași ordine gelul D_1 , sistemul va trece treptat prin toate punctele curbei B_1D_1 și va ajunge până la punctul B_1 , adică are loc un proces reversibil.

În acest fel se produce deshidratarea până la punctul B , în care se observă o inflexiune a curbei (punct de inflexiune). După acest punct pierderea apei se produce la o tensiune de vapori aproape constantă (AB este paralelă cu axa absciselor) printr'un proces care este din nou ireversibil. Nu se mai produce aproape deloc o nouă comprimare a sistemului, capilarele rămân constante și în consecință și tensiunea de vapori deasupra meniscurilor capilarelor va fi aproape constantă, ceea ce indică curba AB .

Dacă gelul care se usucă după curba AB din starea determinată prin punctul A_1 , se introduce din nou într'o atmosferă umedă, el va începe să absoarbă vapori după dreptele A_1C și CD_2 , iar la uscare va pierde apa după dreptele D_2C , CB și BA_1 .

Pe măsură ce se usucă după curba BA , apa din capilare dispare, capilarele se umplu cu aer (proba începe să se turbure) și numai pe pereții lor rămâne apa absorbită adsorbtiv. În punctul A dispare toată apa din capilare. După punctul A are loc numai îndepărtarea apei adsorbite, după curba AE . Acest proces este reversibil și gelul uscat (punctul E) fiind plasat într'o atmosferă umedă va adsorbi din nou apa din vapori, după aceeași curbă EA ; după punctul A absorbția vaporilor nu se face după curba AB , așa cum s'a făcut uscarea, ci după curba tensiunilor mai mari AC .

Sistemul hidratat după curba AC va trece la uscare întâi prin punctul C al începutului dreptei, iar apoi uscarea lui se va face după punctele dreptei CBA până la starea inițială, determinată de punctul A . Astfel, cedarea apei și absorbirea ei din nou se fac după un proces ciclic. Un astfel de proces se numește *hysteresis*.

La *hysteresis*, sistemul va trece din punctul limită A în starea finală, determinată de punctul C' , dacă el va fi plasat într'o atmosferă cu o tensiune mai mare de vapori; uscarea se face după o altă curbă AKC' (la valori mai mici ale presiunii P), dar sistemul se întoarce din nou în starea inițială — punctul A .

Din acest raționament se vede că la uscare se produc mai cu seamă procese fizice: 1) la început, la cantități mari de umezeală avem apă, care se găsește în capilare și care le umple, supunându-se legilor capilare obișnuite (curbura meniscului); 2) la uscare mai avansată, apa capilară dispare treptat și siste-

mul construit constă din apă capilară lichidă, care umple în parte capilarele, și din apa de adsorbție în capilarele goale; 3) după uscarea întregii cantități de apă capilară rămâne numai apa reținută adsorbțiv, în echilibru cu tensiunea ei de vapori, supunându-se isothermelor obișnuite de adsorbție (procesul reversibil EA); 4) punctul E arată existența unui sistem cu un oarecare conținut de apă, dar care nu se supune echilibrului de adsorbție: ea poate fi îndepărtată numai prin încălzire puternică. Sistemul pierde apa sa după dreapta EO. Inflexiunea bruscă a curbei în E indică posibilitatea existenței unor compuși chimici — **apa de hidratare**.

La pierderea apei din geluri și la absorbirea ei au loc două procese: adsorbția și condensarea capilară. Aceste două fenomene sunt după natura lor profund diferite. Primul fenomen decurge conform presupunerii lui Langmuir și duce la adsorbția sub influența forțelor de adsorbție: el se termină prin formarea unui strat monomolecular saturat de adsorbție. În figură, acest proces este reprezentat prin porțiunea EA — el este un proces de echilibru perfect reversibil, corespunzând presiunilor mici ale vaporilor ce se adsorb.

La o tensiune mare de vapori se formează un strat monomolecular. În micropori are loc contopirea straturilor monomoleculare și apare un menisc concav în capilarele cele mai subțiri. După apariția meniscului începe fenomenul de condensare capilară, conform teoriei lui Thomson, exprimată prin ecuația:

$$r = \frac{2\sigma}{RT} \cdot \frac{M}{\delta} \cdot \frac{1}{\ln \frac{p_0}{p_1}}$$

Această ecuație arată că cu cât porii sunt mai mici (cu cât r e mai mic) cu atât e nevoie de o tensiune de vapori mai mică pentru condensare. Pe măsură ce porii se umplu cu lichid, rămân neumpluți pori din ce în ce mai mari și pentru umplerea lor e nevoie de o presiune tot mai mare de vapori.

Umplerea porilor și formarea meniscului este în legătură cu udarea suprafeței porilor. Dacă suprafața nu este ocupată în întregime de stratul monomolecular de adsorbție, ci sunt ocupate numai centrele ei active, atunci udarea nu va fi completă, meniscul va avea o rază de curbură mare și se va produce fenomenul de întârziere; însă cedarea apei pe baza aceleiași formule a lui Thomson va decurge normal ¹⁾. În aceasta rezidă probabil cauza hysteresisului.

Trebuie menționate aici încă două fenomene care se observă,

1) M. M. Dubinin, J. F. H. 5, 155 (1934).

unul la adsorbție, iar celălalt la condensarea capilară. Primul este în legătură cu mărirea volumului (îmbibarea), care s'a constatat și la cărbuni (cărbunele se umflă la adsorbția gazelor și vaporilor¹⁾; forțele de adsorbție presează substanța adsorbită în porii de dimensiuni moleculare și astfel îi deplasează²⁾. Formarea meniscului concav trebuie dimpotrivă să strângă porii.

Am supus unui studiu mai amănunțit, procesul adsorbției vaporilor (cedării lor), pentru a arăta complexitatea lui și a explica curba lui van Bemmelen.

Și coloizii organici au fost studiați de un șir de autori; astfel, Racovschi³⁾ a studiat fenomenul uscării amidonului, celulozei (vată, hârtie de filtru) și a arătat că la hysteresis procesul este ireversibil.

Viteza cu care se deshidratează sistemele geliforme sau invers, viteza cu care sistemele uscate absorb vapori, este considerabilă la începutul procesului; mai departe se produce o încetinire bruscă a procesului.

La cercetarea uscării s'a îndreptat atenția asupra faptului că la început cedarea apei se face destul de repede, iar apoi, când rămâne o cantitate mică de apă, uscarea se produce foarte încet. Apa, care e cedată greu, formează un strat legat solidar de miceli gelului (cu scheletul lui) și este acea apă legată de care s'a vorbit la cercetarea învelișului apos din jurul particulelor coloidale. Acest strat de apă din jurul scheletului solid al sistemului este adesea monomolecular. Determinarea cantității de apă legată după metoda determinării tensiunii vaporilor de apă la uscare a fost făcută de un șir de autori⁴⁾. Vom indica datele obținute de Briggs pentru o serie de geluri hidrofile:

agar	0,37 g
fibrina	0,33 „
gelatina	0,33 „
guma arabică	0,32 „
caseina	0,18 „

Aceste date arată câtă apă în grame este legată de 1 g de substanță coloidală uscată. Apa legată are unele proprietăți fizice deosebite în comparație cu apa obișnuită, de ex. ea îngheață mai greu și este un solvent rău.

1) F. Meehan, Proc. Roy. Soc. L. (A) 115, 199 (1927); D. N. Bangham a. N. Fakhoury, Proc. Roy. Soc. L. (A) 130, 81 (1934) D. Mac-Bain, Adsorbția gazelor și vaporilor din corpurile solide (trad.) ONTI, 1934.

2) M. Polanyi, J. F. H. 5, 148 (1934).

3) A. V. Racovschi, Studiul adsorbției M. 1913.

4) A. Hiel, Proc. Roy. Soc. L. (B) 106, 445, 447 (1930); D. Briggs, J. Phys. Ch. 35, 2914 (1931); 36, 367 (1932).

4. IMBIBAREA

Un alt fenomen caracteristic care se observă la sistemele geliforme este **imbibarea**.

Cercetând problema despre hidratarea și deshidratarea sistemelor geliforme care se găsesc în fază gazoasă, s'a observat că la absorbția vaporilor sistemele coloidale nu cresc numai în greutate, dar și în volum. Acest fenomen se numește **imbibare**. La imbibare în fază gazoasă mărirea de volum este relativ neglijabilă. Fenomenul atinge valori mai mari la introducerea sistemelor coloidale uscate în lichide. La imbibarea din fază gazoasă predomină fenomenele de adsorbție, la imbibarea din fază lichidă predomină fenomenele care sunt în legătură cu difuziunea și osmoza.

Dacă se introduce un volum oarecare de substanță coloidală geliformă într'un lichid, nu se produce numai pătrunderea apei în pori, dar și o mărire de volum. S'a tăiat o fâșie dintr'o placă de cauciuc, i s'a făcut o incizie longitudinală și s'a suspendat pe marginea unui pahar cu benzen (sau cloroform, eter etc.) astfel, încât jumătatea stângă a fâșiei să rămână în aer, iar jumătatea dreaptă în lichid. Chiar după 15-20 de minute s'a putut observa o variație mare a volumului părții drepte imbibate.

Gradul de imbibare se măsoară prin cantitatea de lichid absorbită de 1 g de coloid.

La uscare, gelurile pierd lichidul, micșorându-și volumul. La o introducere repetată în lichid gelul uscat se imbibă din nou până la limita anterioară. Această proprietate o au gelurile **elastice**, la care se poate observa cel mai bine fenomenul de imbibare. Din ele fac parte foarte mulți coloizi organici.

Cantitatea de lichid absorbit întrece deobicei de multe ori greutatea substanței uscate; astfel, gelatina poate absorbi o cantitate de apă de 10-14 ori mai mare decât greutatea ei. Gelurile neelastice pot absorbi lichidele cele mai diferite: de ex. SiO_2 solid, introdus în apă sau benzen își umple golurile cu apă sau benzen, fără să-și schimbe volumul.

La imbibare se observă o capacitate selectivă: gelatina se imbibă în apă, dar nu în benzen, cauciucul — invers. Această capacitate selectivă de imbibare este în legătură cu udarea și în consecință și cu formarea unui înveliș lichid în jurul micelului care formează gelul: de aceea substanțele care se imbibă trebuie să fie liofile: astfel, gelatina, pielea sunt liofile față de apă, cauciucul față de un alt lichid, de ex. benzenul.

Unul și același gel se poate imbibă diferit în diverse lichide. Cauciucul se imbibă cel mai bine în derivații cu sulf (CS_2) și halogenați ai hidrocarburilor.

Procesul de îmbibare se produce până la o limită oarecare. După un timp oarecare se atinge volumul limită. Odată cu îmbibarea se poate produce și disolvarea parțială sau totală. În acest caz îmbibarea este un stadiu preliminar înainte de disolvare. Cu urcarea temperaturii îmbibarea crește, crescând și solubilizarea. Intensitatea fenomenelor de adsorbție și de solvatare scade cu creșterea temperaturii.

La îmbibare, lichidul nu se distribuie numai între micelii care compun scheletul sistemului geliform, ci în unele cazuri pătrunde chiar în interiorul micelului. De aceea se disting două feluri de îmbibare: **intermicelară** și **intramicelară**, când lichidul pătrunde în miceli, solvatează diferitele catene ale valențelor principale, distanțând astfel fasciculele de molecule lungi. Metoda cea mai practică pentru a distinge cele două cazuri este cercetarea roentgenografică (Katz ¹). În cazul unei îmbibări intermicelare roentgenograma Debye-Scherer, atât a substanței uscate, cât și a celei îmbibate, este una și aceeași, așa cum avem la fibrele vegetale de celuloză. În cazul îmbibării intramicelare, diagrama variază, ceea ce se observă la îmbibarea eterilor celulozei în lichide organice, (Katz, Hess, Trogus) a inulinei ș. a. ²).

La îmbibare se observă o micșorare a volumului de lichid — fenomenul de **contractie**.

La studiul procesului de îmbibare trebuie să se distingă două mărimi: **limita de îmbibare** și **viteza de îmbibare**. Limita de îmbibare se caracterizează prin cantitatea limită de lichid absorbită de unitatea de greutate sau de volum de coloid. Această mărime depinde de elasticitatea gelului, de rezistența lui, de capacitatea de a se dizolva (peptiza) și crește mult cu urcarea temperaturii. Viteza de îmbibare depinde de frecarea internă a lichidului absorbit, de elasticitatea gelului și relativ puțin de temperatură.

5. VITEZA DE IMBIBARE

Imbibarea nu se produce instantaneu, ci cu o **viteză oarecare**. Pe baza experiențelor lui Hofmeister asupra îmbibării cleiului și agarului, Pascheles (1897) a arătat că vitezei de îmbibare i se poate aplica formula obișnuită pentru viteza unei reacții chimice de ordinul întâi:

$$\frac{dW}{d\tau} = A(W_{\infty} - W), \quad (153)$$

1) J. R. Katz, K. Beih. 9, 1 (1916).

2) H. Freundlich, Kapillarchemie II, 686, 1932; K. Hess, Chimia celulozei și a însoțitorilor ei (trad.) ONTI, 1934.

unde W este cantitatea de lichid absorbită la îmbibare de 1 g gel uscat, τ — timpul, W_{∞} — cantitatea limită de lichid absorbit la îmbibare, la o presiune exterioară dată. Integrând ecuația (153) obținem formula vitezei de îmbibare, analoagă formulei date de Noyes și Witte — încă în anul 1897 pentru viteza de dizolvare a substanțelor dispersate molecular:

$$A = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{W_{\infty}}{W_{\infty} - W} \quad (154)$$

După cum se vede din ecuație, îmbibarea decurge după formula pentru viteza unei reacții chimice de ordinul I. Din datele tab. 81 (Pozniac) se vede cât de mult corespunde formula (154) realității.

Tabela 81

Viteza de îmbibare a cauciucului

(t = 18°, presiunea 1120 g (cm²))

τ în minute	$W_{\text{experimental}}$	A calculat
145	0,0905	0,0021
215	0,1224	0,0022
275	0,1478	0,0022
1185	0,3002	0,0020
1420	0,3076	0,0018
1840	0,3194	0,0017

Ecuația îmbibării (153) se rezolvă foarte ușor prin metoda grafică. Pentru aceasta se trasează curba de îmbibare $W - \tau$ și pentru diferite valori W se găsesc vitezele, ducându-se tangentele AB (fig. 145).

Pantele tangentelor sunt egale cu vitezele de îmbibare $\text{tg } \varphi = \frac{dW}{d\tau}$ pentru diferite valori W . Ecuația (153) poate fi dată sub

forma

$$W = W_{\infty} - \frac{1}{A} \left(\frac{dW}{d\tau} \right);$$

dacă W și $\frac{dW}{d\tau}$ sunt variabile iar $\frac{A}{1}$ — constant, ecuația este cea a unei drepte. Deaceea, punând coordonate W și $\frac{dW}{d\tau}$ (fig. 146) obținem

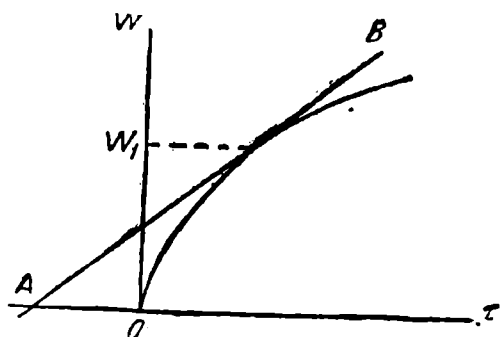


Fig. 145. Relația între W și τ

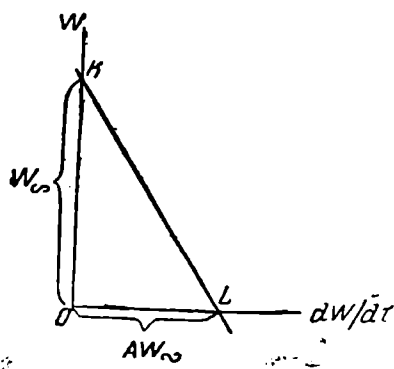


Fig. 146. Relația între W și $\frac{dW}{d\tau}$

o dreaptă, unde $KO = W_{\infty} = W$ la $\frac{dW}{d\tau} = 0$ și $OL = AW_{\infty}$,

căci la $W = 0$, $W_{\infty} = \frac{l}{A} \cdot \frac{dW}{d\tau}$. De aici determinăm mărimile

constante W_{∞} și A .

În afară de aceasta, existența unei relații liniare între viteza $\frac{dW}{d\tau}$ și cantitatea de lichid adsorbit (W) indică direct aplicabilitatea ecuației (153). Posibilitatea de a determina W_{∞} cu anticipație este foarte reală, căci valorile experimentale (finale) sunt de foarte multe ori denaturate prin fenomenul disolvării substanței ce se îmbibă. Constanța lui A nu se observă la începutul procesului.

Ecuația 1) vitezei de imbibare (154) a fost confirmată prin

1) Există o ecuație întrucâtva schimbată: A. Racovschi, Studiul adsorbției 1913, K. Z. 11, 19 (1912).

experiențele multor cercetători. Totuși, ea nu poate fi considerată pe deplin exactă, din cauză că procesul de îmbibare nu decurge simplu. În procesul de îmbibare are o mare importanță cantitatea de lichid care se găsea inițial în substanța ce se îmbibă. În cazul îmbibării gelatinei în apă, Ariz ¹⁾ a observat o mărire considerabilă a limitei de îmbibare cu micșorarea concentrației substanței uscate, iar la cercetarea vitezei de îmbibare s'a observat clar că echilibrul se atinge mai repede în cazul gelurilor care inițial au fost mai uscate decât la cele umede. Grosimea plăcilor care se îmbibă are și ea importanță; plăcile groase de gelatină absorb relativ mai puțină apă decât cele subțiri.

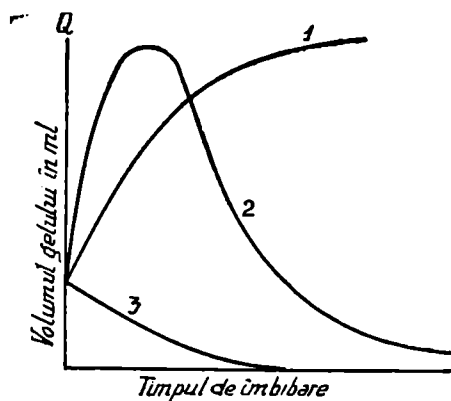


Fig. 147. — Cazuri de îmbibare.

1. îmbibare fără disolvare; 2. îmbibare cu disolvare simultană;
3. simplă disolvare.

De foarte multe ori îmbibarea este însoțită de disolvare; în acest caz fenomenul constă din două procese; din îmbibarea propriu zisă și din disolvare. Primul proces este în legătură cu mărirea volumului substanței luate, iar al

doilea — cu micșorarea lui. Din acest motiv ecuația vitezei de îmbibare (153) se complică și în locul unor curbe de îmbibare ascendente, cu timpul se obțin curbe cu maxime, așa cum se vede din fig. 147. O bună ilustrare a îmbibării cu disolvare, este îmbibarea cauciucului sintetic în toluen și în alte lichide organice ²⁾.

6. CĂLDURA DE ÎMBIBARE

Îmbibarea este însoțită de degajare de căldură. Se numește **căldură de îmbibare**, cantitatea de căldură în grame-calorii, care se degajă la absorbția unei anumite cantități de lichid de 1 g substanță uscată ce se îmbibă. Căldura de îmbibare tinde către o anumită limită și tot către o limită tinde și cantitatea de lichid absorbit. Primele cantități de lichid, recalculate la 1 g de lichid se absorb cu un mare efect termic, iar următoarele — cu un efect din ce în ce mai mic.

1) L. Ariz, K. Beih. 7, 51 (1915).

2) J. J. Jucov, Koll. J. I, 11 (1935); J. J. Jucov și F. N. Simhovič, op. zav. „B” 4 (1935); S. I. Talmud și V. A. Silberman, Cauciucul sintetic 6 (1935).

Se distinge **căldura integrală de imbibare Q** — cantitatea totală de căldură, eliminată în tot procesul imbibării unui gram de substanță până la limita ei de imbibare și **căldura diferențială de imbibare q** — cantitatea de căldură degajată la absorbirea unui gram de lichid de către un gel uscat, sau mai mult sau mai puțin imbibat. Căldura diferențială de imbibare este cu atât mai mare, cu cât sistemul se găsește mai departe de limita de imbibare (tab. 82).

Din datele tab. 82, se vede că valoarea maximă pentru q se observă atunci când se absorb cantități minime de apă; valoarea limită se poate calcula, extrapolând până la zero grame de lichid. Căldura de imbibare ca și căldura de adsorbție are valori pozitive.

Aproape întreaga cantitate de căldură degajată revine cantităților inițiale de lichid absorbit, când nu se observă aproape deloc o imbibare (mărire de volum ²).

Toate celelalte cantități de lichid absorbit, care de fapt determină imbibarea, se absorb de sistem cu un efect termic neglijabil. Prima și cea mai mare parte din căldura degajată este căldura de imbibare propriu zisă; în acest timp nu se produce încă o absorbție puternică de lichid. După ce practic procesele de udare s'au terminat, începe imbibarea propriu zisă, fără efect termic. Efectul termic care se observă nu mai este pozitiv, ci negativ — se produce dilatarea sistemului prin forțe osmotice și disolvarea substanței coloidale.

7. PRESIUNEA DE IMBIBARE

La imbibare se poate desvolta o presiune foarte mare, denumită **presiune de imbibare**; ea a fost studiată de Freundlich și Pozniac ³). Intre mărimea presiunii P și concentrația c a sub-

Tabela 82

Căldurile diferențiale de imbibare a gelatinei (după Katz ¹)

Cantitatea de apă absorbită în g la un g de gelatină	q cal.
0,0030	222
0,0406	186
0,1030	142
0,2420	86

1) J. R. Katz, K. Beih. 9,6 (1917).

2) E. Rosenbohm, K. Beih. 6, 177 (1914); Rodewald, Z. phys. Ch. 24, 193 (1897); 33, 593 (1900); S. M. Lipatov, Compușii macromoleculari (coloizi liofili) AN B.S.S.R., 1934.

3) E. Pozniac, K. Beih. 3, 417 (1912).

stanței care se îmbibă, adică numărul de grame de substanță coloidală uscată în 100 cmc masă îmbibată există următoarea relație :

$$P = P_0 c^k \quad (156)$$

unde P_0 și k sunt mărimi constante, determinate experimental, analog constantelor a și $\frac{1}{n}$ în ecuația de adsorbție a lui Freundlich. Experiența se făcea într'un aparat special construit (fig. 148), care se compune dintr'un cilindru 1, cu un tub lateral 2, legat de manometrul 3.

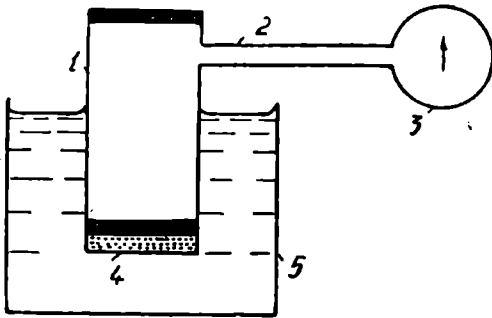


Fig. 148. – Schema aparatului lui Pozniac pentru determinarea presiunii de îmbibare. 1. cilindru; 2. tub lateral; 3. manometru; 4. corp poros; 5. vas.

Partea inferioară a cilindrului 1 are un fund poros, 4, pe care se pune o placă din substanța de cercetat. Într'eg spațiul din cilindru 1 și tubul 2 se umple cu mercur și aparatul se introduce într'un vas cu lichid 5. Lichidul din vas pătrunde prin fundul poros, atinge placa de substanță, producându-se îmbibarea, a cărei presiune se determină cu manometrul.

Datele din tab. 83, calculate de Freundlich pe baza experiențelor lui Pozniac arată cât de bine coincid valorile, determinate după ecuația (156), cu cele experimentale.

Tabela 83

Imbibarea gelatinei în apă

(greutatea gelatinei = 0,0600 g; $P_0=0,00002704$; $k=2,9715$)

P in g/cm ²	c exp.	c calc.	P in g/cm ²	c exp.	c calculat
520	306,3	283	3120	504,4	517
720	317,1	315	4120	555,0	567
1120	361,3	366	5120	613,3	610
2120	460,5	454			

Constanta P_o variază la diferite lichide și diferiți coloizi și reprezintă presiunea de imbibare la $c = 1$ (nitroceluloză în acetonă $P_o = 305 \cdot 10^{-5}$ hemoglobina în apă $P_o = 3,97 \cdot 10^{-5}$). Constanta K variază foarte puțin pentru diferiți coloizi și lichide și oscilează în jurul valorii 3.

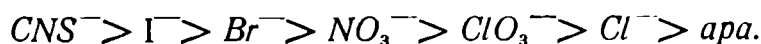
Între presiunea de imbibare și căldura de imbibare există o mare legătură.

Asemănarea între ecuația imbibării și ecuația presiunii osmotice a atras atenția multor cercetători. Astfel Bikermann ¹⁾, comparând ambele ecuații, ajunge la concluzia că ecuația gazelor poate fi transformată în ecuația (154) dacă în locul moleculei punctului (pentru gaz) se consideră ca unitate activă suprafața micelului, adică dacă se introduce valoarea suprafeței specifice S_o . Pornind de la aceasta se poate determina mărimea S_o după presiunea de imbibare.

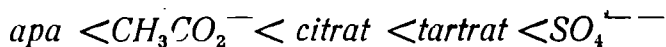
Pentru gelatină $S_o = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$, ceea ce se apropie foarte mult de mărimea S_o pentru celuloză.

8. INFLUENȚA ELECTROLIȚILOR ȘI A pH-ULUI MEDIULUI ASUPRA IMBIBĂRII

La imbibarea substanțelor coloidale hidrofiele, are o mare însemnătate prezența de electroliți în apă, după cum au arătat Hofmeister (1891) și Pauli (1898). O importanță deosebit de mare are anionul. Dacă anionii se dispun într-o serie descrescândă după capacitatea de a mări imbibarea, vom obține:



Există anioni care întârzie imbibarea; dispunându-i în serie după ordinea crescândă a întârzierii imbibării (cea mai mare o produce SO_4) avem:



Seriile citate se numesc seriile lui Hofmeister. Vedem că cel mai mult contribuie la imbibare ionul rodanură, iar cel mai mult micșorează imbibarea ionul SO_4^{2-} . Prezența ionului Cl mărește întrucâtva imbibarea, iar CH_3CO_2 o micșorează puțin în comparație cu apa pură.

La imbibarea proteinelor are o foarte mare importanță valoarea pH-ului mediului. Astfel, gelatina isoelectrică dă minimum

1) J. Bikermann, Z. phys. ch. (A) 151, 129 (1930).

de îmbibare în apă. De ambele părți ale punctului isoelectric se produce o creștere rapidă a îmbibării. Asupra mării importanțe a concentrației ionilor de hidrogen și-a îndreptat atenția Loeb ¹⁾; determinările îmbibării, fără să se țină seama de variația pH-ului pot da valori întâmplătoare.

Din următoarea experiență se vede cât de mult influențează mărirea concentrației ionilor de H^+ asupra îmbibării. Se toarnă într-o capsulă Petri o soluție de gelatină 6% și se lasă să se gelatinizeze. Apoi, cu un tub de sticlă cu vârful tras în capilar, umplut cu o soluție de acid acetic concentrat se înțeapă gelatina. Deasupra se toarnă apă. Peste o oră sau ceva mai mult, în locurile înțepate este ușor de observat o îmbibare puternică a gelatinei sub formă de bule mici.

Fischer ²⁾ a observat această influență a pH-ului asupra îmbibării și a pus-o în legătură cu tumorile, care se formează în organism. După părerea lui o serie întreagă de tumori depind de micșorarea valorii pH-ului. Experiența arătată mai sus explică bine umflăturile care se produc prin înțepăturile insectelor (țânțarilor), care introduc în organism un lichid acid.

După părerea lui Loeb, la un pH invariabil gelatina se îmbibă identic sub acțiunea multor anioni monovalenți. (NaCl, NaBr, NaI, NaNO₃, NaCNS, acetat de Na, lactat de Na). După ce Loeb a observat influența puternică a pH-ului asupra îmbibării și după ce a apărut indoiala asupra realității seriilor lui Hofmeister, problema îmbibării în soluțiile apoase de săruri neutre a fost din nou cercetată la proteine ³⁾, mătase, collagen ⁴⁾, celuloză (Weimarn).

Kubelka ⁵⁾ a făcut cercetări asupra îmbibării collagenului din piele și a confirmat realitatea seriei lui Hofmeister; la concentrații foarte mici de săruri s'a observat o abafere, iar la concentrații mari îmbibarea se supunea pe deplin seriei lui Hofmeister.

Toate acestea denotă complexitatea fenomenului de îmbibare cât și faptul că el nu este încă pe deplin cunoscut. Acelaș lucru îl denotă și mulțimea de teorii și lucrări existente.

La îmbibare se observă deobicei două fenomene (A. Kuntzel ⁶⁾): îmbibarea propriu zisă și peptizarea (trecerea în sol) a substanței ce se îmbibă.

În primul caz fenomenul este în legătură cu schimbarea sarcinii electrice și cu adsorbția ionilor și poate depinde atât de

1) J. Loeb, Die Eiweisskörper, 118 Berlin, 1924.

2) M. Fischer, Tumefierea; Nefrita (trad.) 1931; Experiențele lui Fischer au fost făcute înainte de introducerea noțiunii pH-ului în știință.

3) E. Stiasny, Coll. 35 (1923); 13 (1925).

4) K. Gustavson Coll. 477 (1927).

5) V. Kubelka K. Z. 51, 331 (1930).

6) A. Kuntzel, Bioch. Z. 209, 326 (1929).

anioni (în prezența de săruri ca NaCl), cât și de cationi (în prezența de baze sau acizi). Influența cea mai mare asupra sarcinii electrice o au acizii și bazele. Valoarea îmbibării trece printr'un maxim la creșterea concentrației acidului. Se poate observa și influența valenței anionului asupra îmbibării

(NaCl, K₂SO₄, KH₂PO₄).

Maximul îmbibării în soluții de acizi se observă bine la gelatină (Kuhn ¹) (fig. 149) și la collagen ²). În cazul acizilor slabi, maximul îmbibării gelatinei se deplasează în domeniul concentrațiilor mari.

Maximul de îmbibare a gelatinei, care se obține la introducerea ei în soluții de acid clorhidric de diferite concentrații, a fost explicat de Prokter și Wilson³) din punct de vedere al presiunii osmotice, care se produce în gel datorită dizolvării clorurii de gluten. Cum în interiorul gelului se găsește clorura de gluten și HCl care a difuzat în gel, iar la exterior numai soluție de HCl, se stabilește echilibrul lui Donnan, care determină presiunea osmotică în interiorul gelului, presiune care produce mărirea volumului gelului elastic. La concentrații mici are loc disociația completă a clorurii de gluten în Cl⁻ și un ion coloidal, care nu este capabil să

difuzeze prin pereții gelului; cu mărirea concentrației de HCl, cantitatea lui crește, iar la concentrații mari de HCl, se micșorează atât cantitatea de clorură de gluten disociată cât și îmbibarea.

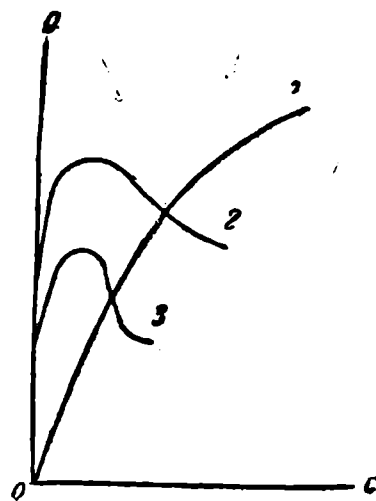


Fig. 149. — Îmbibarea gelatinei în soluții de acizi.
1. acid acetic; 2. acid clorhidric;
3. acid sulfuric.

1) A. Kuhn, K. Beih. 14, 147 (1921); E. Sauer u. E. Kleverkaus, K. Z. 50, 130 (1930).

2) V. Kubelka u. J. Wagner, K. Z. 46, 107 (1928).

3) H. Prokter a. J. A. Wilson, J. Ch. Soc. L. 109, 304 (1916); S. M. Lipatov, Coloizi, 133 M. 1933.

9. INFLUENȚA STRUCTURII POLARE

Adăugarea în apă a substanțelor organice coboară deobicei gradul de imbibare al gelurilor hidrofiele, în special atunci când substanțele adăugate se hidratează puternic. Aici joacă, fără îndoială, un mare rol structura polară a moleculei și valoarea constantei dielectrice. S'a căutat să se explice multe procese fizico-chimice coloidale pe baza structurii polare a moleculelor, cercetându-se pentru aceasta polarizarea dielectrică a soluțiilor ¹⁾. A fost studiată din acest punct de vedere imbibarea câtorva geluri liofile în lichide organice. Sakurada ²⁾, studiind imbibarea acetilcelulozei a tras concluzia că acetil-celuloza se imbibă bine în lichide care au un dipolmoment relativ mare (tab. 84).

Tabela 84

Creșterea greutateii acetilcelulozei la imbibarea în solvenți organici
(g la 100 g)

Lichidul organic	Timpul de imbibare în zile				Constanta dielectrică <i>D</i>	Dipolmomentul în u
	2	6	13	17		
CHCl ₃	780	1188	1381	1894	5,2	1,05
C ₂ H ₆ OH	4,8	14,0	14,5	14,7	25,8	1,35
(C ₂ H ₅) ₂ O	1,1	2,6	5,4	5,4	4,3	1,20
C ₆ H ₆	0,8	1,3	1,3	—	2,26	0,26
CCl ₄	0,2	0,4	—	0,6	2,23	0,40

Dacă imbibarea unui compus polar se produce într'un amestec de două lichide care nu sunt polare, imbibarea este negliabilă (C₆H₆ + CCl₄). Dacă însă imbibarea are loc în amestecuri în care unul din lichide este polar iar celălalt nepolar, se observă întotdeauna o creștere a imbibării la creșterea concentrației lichidului polar ³⁾ și foarte des există un maxim de imbibare, care este în legătură cu polarizarea dielectrică a soluțiilor.

Vorbind despre imbibare n'am luat în considerație cantitatea de substanță ce se imbibă, căci am presupus că imbibarea specifică nu depinde de volumul lichidului în care decurge acest proces, subînțelegând numai că, cantitatea de lichid este pe deplin sufi-

1) Wo. Ostwald, K. Z. 45, 56 (1928).

2) I. Sakurada, K. Z. 48, 277 (1929).

3) A. Dumanschi, J. Mec. năi și E. Necriaci, Kol. J. 9, 169 (1947).

cientă pentru îmbibare. Experiența a arătat că atunci când se iau cantități mari de substanțe, intensitatea îmbibării într'unul și acelaș volum mare de lichid, scade. Acest fenomen, care are o mare importanță practică, a fost studiat de Wo. Ostwald¹⁾ asupra mai multor cazuri. În esență el constă în aceea că gelul care se îmbibă și care conține ca impurități substanțe cristaline le cedează lichidului și atunci îmbibarea nu se mai produce într'un lichid pur, ci în soluția acelor substanțe, care s'au extras din gel²⁾. Cum impuritățile care se găsesc în lichid influențează asupra îmbibării, devine clară influența cantității de gel ce se îmbibă (regula precipitatului). În afară de aceasta, în timpul îmbibării se poate produce o reacție chimică, datorită căreia se formează compuși moleculari care se disolvă în lichid; și concentrația acestora depinde de cantitatea de gel luat. În cazul când gelul nu conține impurități, îmbibarea nu depinde de cantitatea lui (bineînțeles dacă solventul este în exces).

10. PROCESUL USCĂRII GELURILOR

În gel lichidul se găsește în stare liberă și în stare adsorbită, umplând capilarele și acoperind suprafața. În primul caz, tensiunea vaporilor lui este aceeași ca și a suprafeței libere a lichidului și numai în porii foarte fini se observă o micșorare a tensiunii de vaporii.

În stare adsorbită tensiunea de vaporii a lichidului care se evaporă este mult mai mică. De aceea evaporarea lichidului liber de pe suprafața gelului și din capilarele mari se face mai repede. Mai greu se face evaporarea lichidului din ultraporii fini și a celui legat adsorbiv. În toate cazurile, asupra vitezei de uscare are o mare influență viteza difuziunii lichidului prin corpul gelului, care limitează adesea procesul de uscare.

Asupra cineticii procesului influențează mecanismul transmisiei căldurii în corpul care se usucă. Diferența de temperatură, care se obține în diferite puncte ale corpului, creează condițiile pentru producerea procesului de **termodifuziune** care deplasează lichidul din locurile cu temperatură mai înaltă spre locuri cu temperatură mai joasă. Acest fenomen se explică prin viteza mai mare a deplasării moleculelor și prin tensiunea mai mare de vaporii a lichidului la temperatură înaltă.

Pe baza celor spuse, curbele de uscare (timp — cantitatea de lichid evaporat) și vitezele de uscare sunt curbe complexe, care

1) Wo. Ostwald u. P. P. Kestenbaum; K. Beih 29, 1 (1929).

2) C. Blow et P. Stromberg, Rec. trav. chim. Pays Bas, 48, 681 (1929).

constau din curbele de evaporare în condițiile indicate mai sus; ele nu pot fi exprimate printr'o singură ecuație.

Procesul uscării decurge la început cu o viteză mare la o umiditate relativ mare a produsului, adesea liniar, iar apoi scade treptat.

Uscarea poate fi isotermă sau isobară. Viteza de uscare depinde de umiditatea aerului înconjurător, de temperatură și de viteza curentului de aer de uscare.

Procesul uscării are o mare însemnătate practică, căci el este unul din procedeele cele mai folosite în diferite ramuri ale tehnologiei. Studiul acestui proces prezintă un mare interes teoretic, dând o imagine despre structura sistemelor coloidale și a felului cum ele leagă lichidele.

Cinetica uscării este studiată în mod sistematic începând cu lucrările lui Lewis (1921) și Lederer (1924). Cercetări mai detaliate au fost făcute de Sherwood (1931-1933), iar în URSS de A. V. Lâcov. Neajunsul tuturor acestor cercetări este legătura slabă a tuturor schemelor studiate, cu însușirile coloidale ale sistemelor.

11. VARIAȚIA FORMEI LA ÎMBIBARE ȘI USCARE

La îmbibare, volumul gelului se mărește și dacă structura lui este aceeași în toate direcțiile, la sfârșitul procesului variația volumului se produce uniform în toate direcțiile și bucata de gel îmbibat își menține după îmbibare forma sa geometrică. Totuși, la început, la colțuri se produce o îmbibare mai mare, căci aici

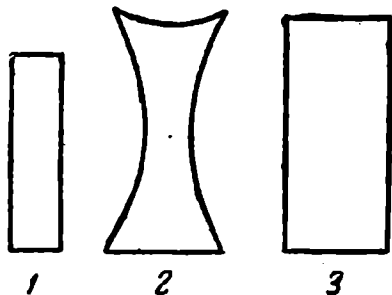


Fig. 150. — Variația formei la îmbibare. 1—bucata inițială; 2 — bucata la începutul îmbibării, 3 — bucata la sfârșitul îmbibării.

stratul de substanță este mai mic, iar plăcile subțiri se îmbibă mai repede decât cele groase. Deaceia bucata dreptunghiulară de gel, îmbibându-se, își schimbă forma (fig. 150).

În acele cazuri când structura bucății are o orientare anumită (este anisotropă) (de ex. fibrele de celuloză) la îmbibarea fibrei moleculele de apă se dispun între micelii lungi, mărind considerabil lățimea fibrei; ca rezultat al pătrunderii apei, micelii lungi se curbează și lungimea totală a fibrei se micșorează. O astfel de variație a lungimii e ușor de observat. Un mare interes tehnic îl prezintă variația lungimii fibrei de celuloză la îmbibarea

în alcalii (NaOH) în timpul așa numitului proces de mercerizare. Totuși, fenomenul este aici foarte complex și probabil mult mai amplu decât o simplă îmbibare. În mod analog se îmbibă fibrele din eterii celulozei în lichide organice.

Nu numai fibrele, dar orice gel anisotrop nu se îmbibă uniform în toate direcțiile, ceea ce se observă de ex. la îmbibarea coarnelor ¹⁾.

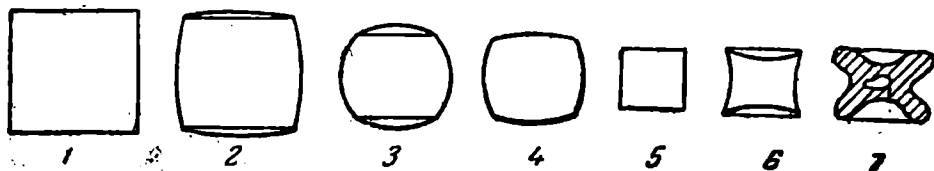


Fig. 151. — Variația formei gelului la uscare.

La uscarea gelurilor imbibate se observă o variație mare a formei; acest fenomen, foarte important în tehnică, a fost până în prezent puțin explicat. Se poate spune numai că asupra deformării la uscare are o mare influență forma geometrică a corpului

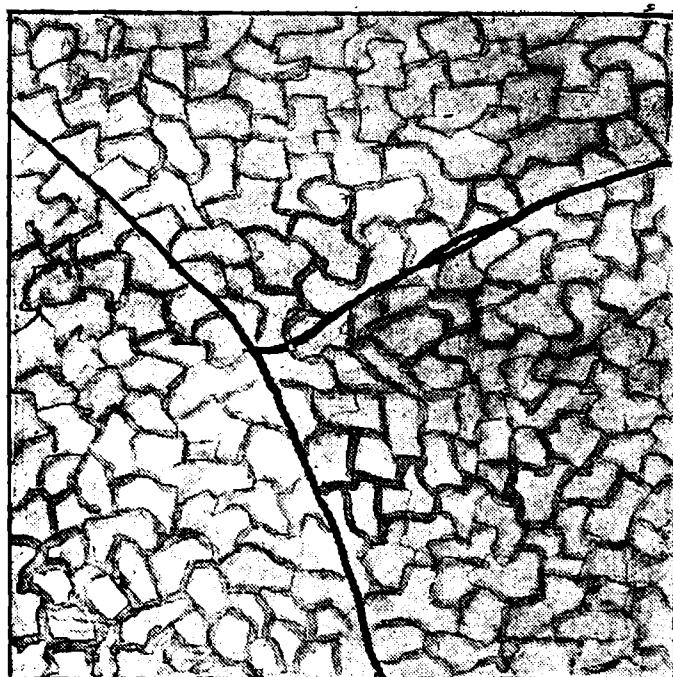


Fig. 152. Crăparea stratului de amidon udat la uscare.

1) F. Hauer, K. Z., 35, 169 (1924).

care se usucă. În fig. 151 sunt date formele obținute la uscarea treptată a unui cilindru de gelatină (15 g gelatină la 100 g apă ¹⁾.

Uscarea decurge în ordinea numerelor (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) dela stânga la dreapta. Figura Nr. 7 reprezintă secțiunea transversală a cilindrului uscat, cu golul format în interior. Cilindrii mai înalți dar cu diametrul mic se usucă în acelaș mod, dar nu formează un gol în interior, ci se îngustează numai.

Sunt interesante variațiile suferite de gelurile care se usucă sub formă de straturi pe o suprafață solidă. În cazul când stratul de gel sau de praf udat, care s'a lipit (rocă, amidon, argilă, lac, colorant) se lipește de baza solidă și la uscare se produce o contracție a suprafeței, se observă o crăpare a întregii mase care se usucă, crăpăturile fiind închise (fig. 152). Există o regularitate căreia i se supun figurile ce se obțin la o crăpare; această regularitate poate fi denumită **regula perimetrului constant** ²⁾. Toate figurile au în medie acelaș diametru, a cărui mărime depinde de contracția la uscare, de rezistența gelului ce se usucă și de grosimea stratului. Fenomenul unei astfel de crăpări este foarte răspândit, de ex. la uscarea rocilor, argilelor, lacurilor, etc. și prezintă un mare interes practic.

12. SCHEMA PROCESULUI DE IMBIBARE

Indiciile fundamentale care caracterizează procesul de imbibare sunt următoarele: 1) creșterea obligatorie a volumului; 2) presiunea de imbibare; și 3) un coeficient de temperatură pozitiv al volumului și presiunii de imbibare. Pentru ca să fie îndeplinite condițiile fundamentale ale procesului, scheletul gelului trebuie să aibă o structură elastică. O astfel de structură pot da micelii (moleculele) foarte alungite, care se împreunează într'o rețea spațială în special prin capetele lor proeminente și într'un număr mic de puncte. Fenomenul de tixotropie confirmă schema expusă a formării scheletului unui gel din molecule alungite, care poate fi ilustrată prin următoarea experiență ³⁾. Solul de V_2O_5 , fiind în repaus, se gelifică încet și tixotropic (aprox. 3 ore). Dar dacă eprubeta cu solul se rotește în jurul axei sale, micelii în formă de ace de V_2O_5 se orientează cu axele lor lungi în direcția mișcării lichidului, atingându-se astfel unele cu altele și atunci gelificarea se produce în câteva secunde.

1) E. Hatschek, K. Z. 67 (1924).

2) A. Dumanschi, N. N. Criaciov și E. G. Leisle, Notele Institutului de cercetări pentru chimia coloidală. Voronej, 2, 88 (1934); Koll. J. 2, 395 (1936).

3) H. R. Kruyt, Usp. chim. 9, 582 (1940).

Polimerii înalți cu miceli și molecule lungi și elastice satisfac pe deplin condiția de formare a unui schelet elastic de gel, care-și schimbă ușor volumul, fără ca sistemul să se distrugă.

Sistemele care au un schelet neelasic pot fi numai pătrunse de lichid, dar nu se pot îmbiba.

Presiunea de îmbibare poate exista numai la geluri elastice, care sunt capabile să se dilate și să apese pe pereții vasului în care se găsește sistemul (experiența lui Pozniac).

Presiunea de îmbibare nu se poate explica numai prin formarea de straturi solvate, căci această cantitate de apă este foarte mică în comparație cu variația totală de volum. Astfel, conform experiențelor noastre, cantitatea de apă legată adsorbțiv în gelatină este mai mică decât o cincime din toată apa absorbită la îmbibare¹⁾. Lucrurile stau altfel la îmbibarea amidonului. În acest caz nu există miceli lungi care să se îndrepte ușor și cantitatea de apă de îmbibare nu întrece cu mult cantitatea de apă legată adsorbțiv. Straturile solvate formate dau presiune numai în perioada inițială de îmbibare (iar presiunea este aici foarte mare); în acest caz, se produce un fenomen descris de Dereaghin²⁾ sub denumirea de acțiune de despicare.

Coefficientul pozitiv de temperatură de îmbibare denotă natura cinetică, analoagă presiunii osmotice și mișcării cinetice a particulelor.

Teoria osmotică a îmbibării a fost exprimată de un șir de autori³⁾ (Katz, Prokter, Duclaux ș. a.) și explică destul de bine fenomenul din punct de vedere calitativ. Neconcordanța constă în faptul că coeficientul de temperatură al presiunii de îmbibare este cu mult mai mare decât s'ar putea presupune în conformitate cu ecuația presiunii osmotice. Wo. Ostwald, iar apoi Haller⁴⁾ admit posibilitatea unei mișcări oscilatorii a micelilor și moleculelor flexibile ale gelului. Dar aceasta nu explică coeficientul mare de temperatură. Pentru explicarea lui trebuie făcută o presupunere probabilă, că odată cu creșterea temperaturii o parte tot mai mare a fracțiunii puternic dispersate trece sub formă de soluție în lichidul intermicelar. Această soluție, găsindu-se în rețeaua micelară ca și când ar fi într-o membrană semipermeabilă, datorită diferenței între concentrația din interior (în mediul intermicelar) și dinafara gelului, creează o presiune osmotică — presiunea de îmbibare — care produce mărirea volumului sistemului. O astfel

1) T. P. Tiajlova, Koll. J. 3, 631 (1937).

2) B. V. Dereaghin și E. Obuhov, Izv. An. U.R.S.S. OMEN, 743 (1936).

3) F. Bartell a. L. B. Seams, J. Am. Ch. Soc. 44, 289 (1922); C. M. Lipatov, Polimerii înalți (coloizii liofilii) AN, B.S.S.R., 45, 1943.

4) Wo. Ostwald, K. Z. 49, 60 (1929); W. Halter K. Z. 49, 74 (1929).

de presupunere, foarte verosimilă, explică coeficientul mare de temperatură al îmbibării. Există o serie de experiențe care confirmă aceasta. Gelurile de gelatină, din care s'a scos în prealabil prin spălare fracțiunea solubilă se îmbibau mult mai puțin.

Marele efect termic pozitiv nu este în legătură propriu zisă cu îmbibarea, ci cu primul stadiu de adsorbție și de udare a coloidului care se îmbibă, lichidul contractându-se. Procesul de dizolvare și de creștere a volumului are un mic coeficient termic negativ.

13. SINEREZA

Un gel care conține o cantitate mai mare sau mai mică de lichid, începe cu timpul să-și schimbe treptat proprietățile, ceea ce se numește **îmbătrânirea** sistemului; aceasta este caracteristic pentru toate sistemele coloidale.

Datorită fenomenului de îmbătrânire, un șir întreg de procese decurg ireversibil, sau semireversibil, adică procesul invers se produce cu o oarecare întârziere, sau, cu alte cuvinte, se observă hysteresis.

Gelul îmbibat, sau în special acela care s'a format cu timpul dintr'un sol, începe să separe o parte din lichidul reținut, la început sub formă de picături pe suprafață, iar apoi, micșorându-și volumul, sub forma unei mase destul de mari, așa cum se vede în fig. 1 și 2 (fig. 153), unde partea înnegrită reprezintă contracția treptată a gelului care ocupa la început întreg paharul până la nivelul AB.

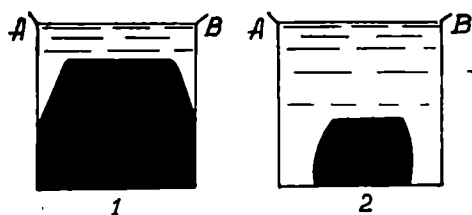


Fig. 153. Variația volumului la sinereză.

Acest fenomen se numește **sinereză**. La sinereză nu se separă solvent pur, ci o soluție foarte diluată, care conține și substanța coloidală. Acest fenomen a fost observat de Wo. Ostwald ¹⁾, indicându-se apoi importanța lui atât teoretică cât și practică. Fenomenul de sinereză se observă la cleiul de amidon, la clei, la coloranți solubili în ulei, la materiale izolante, gelatină, săpunuri, lapte covăsit, pâine ș. a.

Sinereză depinde de mai multe cauze ²⁾. În unele cazuri mă-

1) Fenomenul de sinereză a fost descris de Graham în 1864 (Th. Graham, Ostwalds Klassiker Nr. 179), dar nu i s'a dat importanță și abia după 50 de ani Ostwald a semnalat însemnătatea lui. Lumea mărimilor (trad.) 104. 1930.

2) A. Kuhn, K. Z. 46. 299 (1928).

rirea concentrației gelului contribuie la sinereză, ceea ce se observă la SiO_2 , cauciuc și în anumite cazuri la viscoză; în alte cazuri mărirea concentrației micșorează intensitatea procesului, ceea ce s'a dovedit la amidon, agar, acetilceluloză și viscoză.

Separarea lichidului se face cu o anumită viteză, viteza de sinereză nefiind constantă: la început ea este foarte mică, apoi crește treptat și în fine se oprește brusc.

Momentul începerii sinerezei, adică separarea primelor picături de lichid, depinde, ca și viteza, de concentrația gelului.

Se observă o influență considerabilă a temperaturii asupra sinerezei, astfel sinereza geraninei la 25° se termină peste 5 zile, iar la 6° , peste 24 zile, adică odată cu scăderea temperaturii se micșorează viteza (Lipatov).

La proteine, sinereza depinde de pH. Astfel, lucrările lui Ostwald și Lloyd ¹⁾ au arătat că la gelatină sinereza se observă numai în punctul isoelectric.

Caracterul lichidului arată o mare influență asupra fenomenului de sinereză. Sinereza cauciucului în benzen se produce mai repede decât în CCl_4 (Leblanc ²⁾).

Impuritățile din lichide schimbă deasemenea fenomenul de sinereză. Sinereza se produce mai repede, dacă sistemul se supune unei acțiuni mecanice. Astfel, unele geluri arată acest fenomen numai la presiune sau la agitare. Forma vasului are și ea influență asupra fenomenului de sinereză ³⁾.

1) Wo. Ostwald a. D. Lloyd, *Bioch. J.* 14, 147, 587 (1927).

2) M. Leblanc u. M. Krüger, *Z. Elektroch.* 27, 337 (1921).

3) S. M. Lipatov, *J. R. F. H. O.* 62, 37 (1930); N. P. Pescov, articole în *K. Z.* 1926-1929.

XXIX. LICHIDUL LEGAT ADSORBTIV IN SISTE- MELE COLOIDALE

1. VARIAȚIA PROPRIETAȚILOR MEDIULUI DE DISPERSIU- NE LA SUPRAFAȚA PARTICULEI DISPERSE

În capitolul referitor la solvatarea solurilor am făcut cunoștință cu variația mediului de dispersiune, care este legat adsorb-
tiv de miceli. Prin capacitatea de a lega lichid (în particular apa)
se poate caracteriza afinitatea unei substanțe coloidale față de
mediul ei, adică liofilia.

Să cercetăm aceste variații ale mediului de dispersiune în
cazul gelurilor liofile.

Suprafața micelilor substanțelor coloidale, ca și anumiți radi-
cali ai macromoleculelor, care există independent în solurile com-
pușilor macromoleculari (proteine, pectine, etc.) leagă o parte
din mediul de dispersiune, de ex. apa, care se găsește în directa
lor apropiere, schimbând mult însușirile ei (capacitatea calorică,
capacitatea de a dizolva, densitatea, micșorarea tensiunii de va-
pori, etc.).

Vom denumi această apă — apă legată: în majoritatea cazu-
rilor ea va fi **mediu legat adsorb-
tiv**.

Faptul că particulele coloidale rețin în jurul lor o parte din
mediul de dispersiune a fost explicat de autor încă în anul 1913¹⁾

Mai târziu, această reprezentare a fost aplicată de Kruyt în
anul 1922 pentru caracterizarea solurilor liofile.

Astfel, întreaga cantitate W de apă a sistemului geliform
poate fi împărțită în două: apa legată adsorb-
tiv — X și apa in-
variabilă liberă. Deaceia, umiditatea sistemului este alcătuită din
umiditate liberă (UL) și din umiditate legată (ULG), care diferă
mult prin însușirile lor una de alta. Expresia generală a umidi-
tății va fi: (UT) umiditatea totală = umiditatea liberă (UL) +
umiditatea legată (ULG).

1) A. V. Dumanschi. Disertație despre soluțiile coloidale, Chiev, 1913.

În afară de apa legată, sistemul mai poate reține o oarecare cantitate de apă prin structura lui, asemănător unui burete care absoarbe un mare volum de apă prin porii săi. Această apă reținută are proprietățile apei libere și se socotește ca umiditate liberă.

La imbibarea cu apă a sistemelor disperse, se observă o degajare considerabilă de căldură, care determină procesul de imbibare adsorbțivă a suprafeței particulelor cu lichid. Valoarea acestui efect termic este de aceeași ordine de mărime ca și procesul chimic exoterm al formării hidraților.

O variație atât de mare a rezervei de energie denotă că în sistem se produc schimbări mari, în special în faza lichidă, care se orientează la limita de separație a suprafeței solide. Apa legată capătă în acest caz alte proprietăți.

Pierderea unei mari părți din energia cinetică a moleculelor adsorbite este în legătură cu variația rezervei de energie. De adsorbție este legată o anumită repartiție a lor în stratul superficial. De acest lucru va depinde micșorarea constantei dielectrice a apei legate (Marinescu) de la 80 la 2,2. La repartiția, la limita de separație solid-lichid, moleculele de apă completează spațiul în mod diferit. Repartizarea cea mai rară revine moleculelor sub formă de gheață obișnuită; una mai deasă celor sub formă lichidă și cea mai densă — în cazul moleculelor legate adsorbțiv (Racovschi, Cotucov) până la 1,28 și 2,45. Micșorarea capacității calorice este în legătură cu oprirea mișcării particulelor adsorbite și cu simplificarea moleculelor polimere complexe de apă până la cele monomoleculare din stratul de adsorbție.

În stratul de adsorbție, moleculele se orientează într'un mod anumit, asemănător unei rețele cristaline, după cum a arătat cercetarea roentgenografică a lui Kolkmeier¹⁾. Forțele mari de atracție, care apar la limita solid-lichid, orientarea moleculelor, dispunerea deasă a moleculelor în faza lichidă fac posibilă presupunerea cu privire la adsorbția apei în mai multe straturi, cu un strat de adsorbție a cărui orientare devine treptat tot mai slabă (de la centru la periferie), analog unui strat de difuziune (Polanyi, Bradley). Un astfel de strat are o structură analoagă cu cea a unei atmosfere ionice care există la suprafața micșilor, adică primul strat este puternic legat, iar apoi urmează stratul difuz, care se întinde relativ adânc în interiorul lichidului.

Moleculele vor fi orientate. Se va observa o contracție precum și micșorarea constantei dielectrice și se vor schimba și alte proprietăți.

Acest raționament este aplicabil unei suprafețe care se poate uda și corespunde condițiilor unui sistem coloidal, ai cărui miceli au o suprafață netă de separație între faze. În cazul sistemelor hidrofile, care se disolvă în mod real (sub formă de molecule separate) în compuși macromoleculari, fenomenul legării apei nu se va produce după suprafața de separație, ci după anumiți radicali, de fiecare radical putându-se lega un mic număr de molecule de apă. Astfel, datorită numărului mare din acești radicali (OH, NH₂, CO₂, etc.), un gram de substanță coloidală trebuie să lege o mare cantitate de apă.

Cu cercetarea structurii particulelor coloidale am ajuns la ideea existenței unei sfere apoase cu structură difuză, care înconjoară particula hidrofilă, fără ca aceasta să aibă o limită de separație net observabilă cu mediul de dispersiune.

Măsurările adsorbției arată că raza de acțiune se limitează la câteva diametre moleculare, în timp ce proprietățile mecanice ale stratului superficial arată posibilitatea unei acțiuni la o distanță de zeci de mii de angströmi. În ultimul timp Bowden¹⁾ a încercat să explice această chestiune prin măsurarea durității, a frecării și a lipirii peliculelor gazoase, lichide și solide pe suprafețe perfect șlefuite. El a arătat că forțele de adsorbție nu acționează la distanțe prea mari, egale cu mii de angströmi. Totuși, nu s'a putut da un răspuns definitiv în chestiunea distanței la care se manifestă această acțiune; această distanță întrece probabil dimensiunea câtorva diametre moleculare, în special la adsorbție pe suprafața moleculelor polare.

În ultimul timp, B. Dereaghin a arătat că straturile subțiri de lichid, în special la limita de separație cu solidul, au proprietăți anormale, diferite de proprietățile lichidului în masă. Chiar la o grosime de 0,1 μ acest strat arată o elasticitate și o rezistență la deplasare, caracteristice unui corp solid²⁾.

Astfel, se poate spune că sfera de apă legată din jurul particulei este în general polimoleculară.

2. STRUCTURA SFEREI APOASE

Noțiunea de lichid legat de particula coloidală se poate aborda pornind dela schema pe care am cercetat-o la studiul

1) F. P. Bowden, J. F. H. 5, 384 (1934).

2) B. Dereaghin și E. Obuhov, Koll. J. I. 385 (1935).

procesului de condensare capilară (fig. 85). În această schemă am văzut că formarea meniscurilor de lichid în capilare se producea înainte de acumularea lichidului adsorbit pe suprafață; aceasta se putea explica prin distilarea izotermă a lichidului adsorbit pe suprafața adsorbantului, unde tensiunea lui de vapori este mai mică decât în spațiul înconjurător.

Vedem că tensiunea de echilibru a vaporilor lichidului suferă la suprafață o depresiune Δp , care este cu atât mai mare cu suprafața adsorbantului, unde tensiunea lui de vapori este mai h de suprafața adsorbantului, adică

$$\Delta p = f(h).$$

La rândul său, energia liberă a straturilor de apă este funcție de mărimea h , adică

$$A = (f)h,$$

iar energia liberă (excedentară) va fi cu atât mai mică, cu cât h e mai mic. Cu alte cuvinte, se poate spune că „activitatea lichidului“ legat de suprafață va fi micșorată.

Se poate da grafic o reprezentare a variației tensiunii vaporilor straturilor de lichid, în funcție de distanța h , sub formă curbel reprezentată în fig. 154.

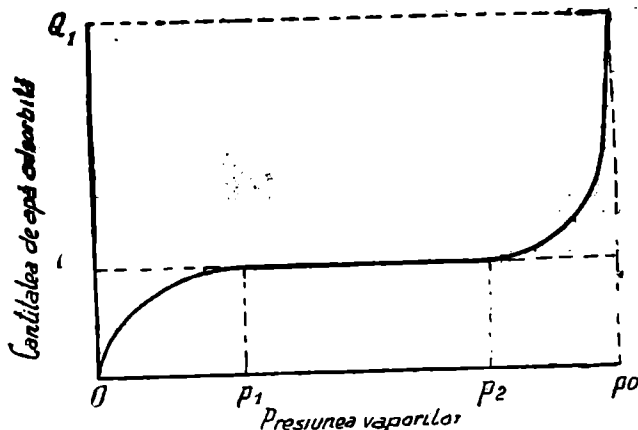


Fig. 154. — Relația între tensiunea de vapori și cantitatea de lichid adsorbit la suprafață.

Din grafic se vede că pe măsura creșterii concentrației lichidului adsorbit, tensiunea de echilibru a vaporilor crește repede dela zero la p_1 — adică până la formarea stratului mono-

molecular saturat al lui Langmuir, Q_{∞} . O mică variație ulterioară a tensiunii de vapori până la P_2 nu influențează aproape deloc asupra cantității Q_{∞} de lichid adsorbit. La o creștere și mai mare a tensiunii de vapori începe formarea de straturi polimoleculare și tensiunea de vapori se apropie repede de p_0 — tensiunea de vapori a lichidului liber. Vom denumi cantitatea de lichid Q_1 , **lichid legat**.

Acelaș fenomen se produce și atunci când adsorbantul este cufundat în lichid. Atunci, chiar la suprafață se va dispune stratul monomolecular rezistent al lui Langmuir, iar după el se vor dispune straturile de lichid din ce în ce mai puțin legat, pe măsura creșterii distanței h , adică se formează o sferă difuză legată șubred.

Stratul exterior al sferei difuze se distruge ușor sub acțiunea unui șir de factori, de ex. la creșterea temperaturii ¹⁾ sau la introducerea unor substanțe solubile. Acestea din urmă distrug straturile cu atât mai adânci de apă legată, cu cât este mai mare concentrația lor. Legarea apei este un proces exoterm, cantitatea maximă de căldură (aprox. 2000 cal/mol apă) se degajează la formarea stratului intern, în special a celui monomolecular, și o cantitate mult mai mică la formarea stratului difuz ²⁾. Din această cauză substanțele deshidratante ca alcoolul distrug în special stratul difuz ³⁾.

Asupra cantității de apă legată influențează electroliții: de obicei, cantități mici de electrolit măresc cantitatea de apă legată, o aduc la maxim, apoi, la o creștere ulterioară a concentrației, cantitatea de apă legată scade ⁴⁾.

Apa legată a stratului difuz nu trece prin înghețare în gheață obișnuită la 0° , ci la o temperatură mai joasă, căci și aceasta este în legătură cu distrugerea straturilor de apă, care se produce cu atât mai ușor cu cât este mai mare distanța h a stratului de suprafață.

De aici rezultă, ca o consecință, că cu cât temperatura este mai joasă, cu atât îngheață mai multă apă legată. De ex. în amidon (1 g) cantitatea de apă, care nu îngheață reprezintă 0,33 g la -6° , 0,2 g la -8° , 0,16 g la -12°C (Ceșeva).

1) A. Dumanschi și O. Neimann, Koll. J. 2, 615 (1936); T. Granscaia și N. Sakun, Koll. J. 3, 117 (1937).

2) M. V. Ciapec-A. A. Mozgovoi și G. I. Tretiacoș, Koll. J. 1, 399 (1935).

3) M. V. Ciapec și A. A. Mozgovoi, Koll. J. 1, 71 (1935).

4) A. Dumanschi și M. V. Ciapec, Koll. J. 2, 95 (1936).

3. APA LEGATĂ ȘI HIDROFILIA

Pentru caracterizarea substanțelor după capacitatea lor de a lega apa, determinările trebuie făcute în anumite condiții precise. În acest caz capacitatea de a lega apa este o caracteristică a hidrofiliilor sistemului dispers. Capacitatea substanțelor de a lega apa este diferită. Astfel, apa legată reprezintă pentru gelatină 40% (socotit la substanța uscată), pentru agar — 61%, pentru amidon — 37% și pentru SiO_2 până la 30%. Variația cantității de apă legată poate servi drept indice pentru îmbătrânirea sistemului coloidal, arătând că îmbătrânirea este în legătură cu variația hidrofiliilor. Astfel, solul de hidroxid de fier¹⁾ proaspăt preparat, are la 1 g. de substanță uscată 5,37 g apă legată, iar peste un an și jumătate numai 0,29 g. Cercetarea fenomenului de sinereză la amidon și gelatină (T. Granscaia) a arătat că la aceste geluri cantitatea de apă legată nu se schimbă nici după sinereză, ceea ce înseamnă că la aceste substanțe fenomenul de sinereză, este mai mult legat de variația structurii gelului prin contracția scheletului lui, decât cu variația hidrofiliilor. Acest punct de vedere a fost exprimat și de S. M. Lipatov.

Cercetarea cantității de apă legată la imbibare dă un răspuns precis la chestiunea despre natura apei de imbibare. Cantitatea cea mai mare de apă de imbibare nu este legată direct de particulele gelului.

La coagularea proteinelor datorită temperaturii, se micșorează cantitatea de apă legată, dar deshidratarea este departe de a fi completă²⁾.

Din cele expuse se vede că cercetarea apei legate la sistemele hidrofiliile, caracterizează în primul rând gradul lor de hidrofiliie și în al doilea rând ne permite să ne dăm seama de variațiile proprietăților sistemului în funcție de diferite condiții.

Până acum am cunoscut multe metode care indică prezența apei legate adsorbiv. Să cercetăm metoda refractometrică, ce se aplică la determinarea cantității de apă în sistemele geliforme insolubile în apă. Din cauza marii dificultăți de determinare și de variație a concentrației prin metoda crioscopică, A. V. Dumanschi³⁾ a propus determinarea concentrației unei soluții de zahăr adăugate, cu ajutorul refractometrului. Metoda refractometrică constă în următoarele:

1) E. Șurâghina, Koll. J. 2,55 (1936).

2) H. Weber u. H. Vermshold, Bioch. Z, 234, 62 (1931).

3) A. Dumanschi, K. Z. 55, 178 (1933).

Să presupunem că o probă de substanță este egală cu P g și conține a % apă, adică în această probă vor fi conținute $\frac{aP}{100}$ apă.

Să luăm acum o probă de B g soluție de zahăr, care conține b_1 % zahăr (b_1 g zahăr la 100 g soluție) și s'o amestecăm cu prima. Zahărul din soluție se va dizolva acum și în apa liberă a probei a cărei cantitate în grame este egală cu:

$$\frac{aP}{100} + B \frac{100 - b_1}{100} = x,$$

unde x este cantitatea de apă legată de substanța din proba P . Să filtrăm sau să ultrafiltrăm toată partea dispersată coloidal și să determinăm în filtrat cu refractometrul procentul de zahăr, în greutate b_2 %; atunci cantitatea de zahăr dizolvat va fi

$$\left(\frac{aP}{100} + B \frac{100 - b_1}{100} - x \right) \cdot \frac{b_2}{100 - b_2} = B \cdot \frac{b_1}{100}; \quad (157)$$

de aici determinăm

$$x = \frac{aP}{100} + B \frac{b_2 - b_1}{b_2}.$$

Formula (157) se poate aplica numai atunci când proba luată de coloid nu conține substanțe dizolvate (nu se formează sol). Dacă există asemenea substanțe, ele vor trece în filtrat și se vor determina cu refractometrul sub formă de zahăr. Și pentru acest caz a fost dată o ecuație pentru determinarea cantității de apă legată (A. Dumanschi). În locul zahărului se pot lua și alte substanțe, care însă să nu se adsoarbă și să nu schimbe sistemul¹⁾.

În locul refractometrului este mai ușor de a folosi interferometrul²⁾; în acest caz, precizia determinării crește mult. Bineînțeles că variația concentrației substanței adăugate poate fi determinată și analitic în prezența coloidului.

Să cercetăm acum câteva exemple de aplicare practică a apei legate.

1) G. Briggs, J. Phys. Ch. 36, 367 (1932); H. Weber u. H. Vermshold. Bioch. Z. 234 62 (1931).

2) A. Dumanschi și O. V. Neumann, Koll. J. 2, 615 (1936).

Unii dintre primii care au aplicat-o la rezolvarea problemelor practice ale rezistenței plantelor la îngheț și secetă, au fost Gortner și Newton¹⁾. În U. R. S. S. acestei probleme i-au fost dedicate lucrările lui N. Maximov. S'a văzut că plantele rezistente la secetă și la îngheț conțin în general o mare cantitate de apă legată. S'au cercetat deasemenea și țesuturile animale. S'a constatat că corpurile animalelor tinere și țesuturile tinere conțin mai multă apă legată decât cele bătrâne. Pe măsură ce îmbătrânesc, cantitatea de apă legată scade, iar apa liberă crește²⁾. Un fenomen analog s'a observat și la plante. Bôyoucos³⁾, Mac Coll și Beidemann, Trofimov, Dumanschi⁴⁾, au cercetat din acest punct de vedere apa din sol și au arătat că apa legată este o rezervă moartă care nu este aproape deloc folosită de plante.

Multe proprietăți tehnice ale unui șir de sisteme coloidale care au o mare însemnătate în industria alimentară depind de capacitatea de a lega apa. Procesul coacerii pâinii, de ex., se caracterizează foarte bine prin variația capacității produsului de a lega apa. Capacitatea de a lega apa este la făina de grâu 44,0%, la coca 53,5%, la pâinea caldă 82,7%, la pâine după două ore 82,7%, după patru ore 81,2%, după 6 ore 79,6% după 24 ore 72,0% după 72 ore 69,4%, după 120 ore 67,4%. Astfel, sistemul coloidal este cel mai hidrofîl (leagă cea mai mare cantitate de apă) în pâinea coaptă (A. Dumanschi, A. G. Culman).

Următorul exemplu lămurește sugestiv marea însemnătate a apei legate pentru explicarea umidității sistemelor coloidale. Coca și pâinea de grâu coaptă din ea, au practic aceeași umiditate (aceasta se determină prin uscare la 105°). Totuși, ca aspect exterior, la pipăit coca pare mult mai umedă. În cazul de față la creșterea hidrofîliei la coacere, cea mai mare parte din apă se leagă adsorbțiv și produsul posedă o **umiditate liberă** mai mică.

La păstrarea pâinii, în sistem se produce un proces invers, sistemul începe să piardă capacitatea de a lega apa. Se produce un proces de îmbătrânire, numit **învechirea pâinii**⁵⁾.

1) R. Gortner a. W. F. Newton, J. Agr. Soc. 12, 1 (1922); 14, 178 (1924); J. Martin, J. Agr. Res. 35, 493 (1927).

2) F. Thoenes, Bioch. Z. 157, 174 (1925).

3) G. S. Bouyoucos, J. Agr. Res. 8, 195 (1917).

4) A. Dumanschi și A. P. Dumanscaia, Comun. Institutului național de cercetări coloidale Nr. 2, 43 (1934); M. Ciapac, loc. cit. 2, 56 (1934).

5) A. Dumanschi, A. G. Culman și O. N. Golosova, J. P. H. 7, 585 (1934); Com. Institutului de cercetări pentru industria pâinii 9 (1934); Coll. J. 1, 55 (1935).

Să presupunem că o probă de substanță este egală cu P g și conține a % apă, adică în această probă vor fi conținute $\frac{aP}{100}$ apă.

Să luăm acum o probă de B g soluție de zahăr, care conține b_1 % zahăr (b_1 g zahăr la 100 g soluție) și s'o amestecăm cu prima. Zahărul din soluție se va dizolva acum și în apa liberă a probei a cărei cantitate în grame este egală cu:

$$\frac{aP}{100} + B \frac{100 - b_1}{100} = x,$$

unde x este cantitatea de apă legată de substanța din proba P . Să filtrăm sau să ultrafiltrăm toată partea dispersată coloidal și să determinăm în filtrat cu refractometrul procentul de zahăr, în greutate b_2 %; atunci cantitatea de zahăr dizolvat va fi

$$\left(\frac{aP}{100} + B \frac{100 - b_1}{100} - x \right) \cdot \frac{b_2}{100 - b_2} = B \cdot \frac{b_1}{100}; \quad (157)$$

de aici determinăm

$$x = \frac{aP}{100} + B \frac{b_2 - b_1}{b_2}.$$

Formula (157) se poate aplica numai atunci când proba luată de coloid nu conține substanțe dizolvate (nu se formează sol). Dacă există asemenea substanțe, ele vor trece în filtrat și se vor determina cu refractometrul sub formă de zahăr. Și pentru acest caz a fost dată o ecuație pentru determinarea cantității de apă legată (A. Dumanschi). În locul zahărului se pot lua și alte substanțe, care însă să nu se adsoarbă și să nu schimbe sistemul¹⁾.

În locul refractometrului este mai ușor de a folosi interferometrul²⁾; în acest caz, precizia determinării crește mult. Bineînțeles că variația concentrației substanței adăugate poate fi determinată și analitic în prezența coloidului.

Să cercetăm acum câteva exemple de aplicare practică a apei legate.

1) G. Briggs, J. Phys. Ch. 36, 367 (1932); H. Weber u. H. Vermshold, Bioch. Z. 234 62 (1931).

2) A. Dumanschi și O. V. Neumann, Koll. J. 2, 615 (1936).

Unii dintre primii care au aplicat-o la rezolvarea problemelor practice ale rezistenței plantelor la îngheț și secetă, au fost Gortner și Newton¹⁾. În U. R. S. S. acestei probleme i-au fost dedicate lucrările lui N. Maximov. S'a văzut că plantele rezistente la secetă și la îngheț conțin în general o mare cantitate de apă legată. S'au cercetat deasemenea și țesuturile animale. S'a constatat că corpurile animalelor tinere și țesuturile tinere conțin mai multă apă legată decât cele bătrâne. Pe măsură ce îmbătrânesc, cantitatea de apă legată scade, iar apa liberă crește²⁾. Un fenomen analog s'a observat și la plante. Bôuyoucos³⁾, Mac Coll și Beidemann, Trofimov, Dumanschi⁴⁾, au cercetat din acest punct de vedere apa din sol și au arătat că apa legată este o rezervă moartă care nu este aproape deloc folosită de plante.

Multe proprietăți tehnice ale unui șir de sisteme coloidale care au o mare însemnătate în industria alimentară depind de capacitatea de a lega apa. Procesul coacerii pâinii, de ex., se caracterizează foarte bine prin variația capacității produsului de a lega apa. Capacitatea de a lega apa este la făina de grâu 44,0%, la cocă 53,5%, la pâinea caldă 82,7%, la pâine după două ore 82,7%, după patru ore 81,2%, după 6 ore 79,6% după 24 ore 72,0% după 72 ore 69,4%, după 120 ore 67,4%. Astfel, sistemul coloidal este cel mai hidrofîl (leagă cea mai mare cantitate de apă) în pâinea coaptă (A. Dumanschi, A. G. Culman).

Următorul exemplu lămurește sugestiv marea însemnătate a apei legate pentru explicarea umidității sistemelor coloidale. Coca și pâinea de grâu coaptă din ea, au practic aceeași umiditate (aceasta se determină prin uscare la 105°). Totuși, ca aspect exterior, la pipăit coca pare mult mai umedă. În cazul de față la creșterea hidrofîliei la coacere, cea mai mare parte din apă se leagă adsorbțiv și produsul posedă o umiditate liberă mai mică.

La păstrarea pâinii, în sistem se produce un proces invers, sistemul începe să piardă capacitatea de a lega apa. Se produce un proces de îmbătrânire, numit învechirea pâinii⁵⁾.

1) R. Gortner a. W. F. Newton, J. Agr. Soc. 12, 1 (1922); 14, 178 (1924); J. Marlin, J. Agr. Res. 35, 493 (1927).

2) F. Thoenes, Bioch. Z. 157, 174 (1925).

3) G. S. Bouyoucos, J. Agr. Res. 8, 195 (1917).

4) A. Dumanschi și A. P. Dumanscaia, Comun. institutului național de cercetări coloidale Nr. 2, 43 (1934); M. Ciapac, loc. cit. 2, 56 (1934).

5) A. Dumanschi, A. G. Culman și O. N. Golosova, J. P. H. 7, 585 (1934); Com. institutului de cercetări pentru industria pâinii 9 (1934); Col. J. 1, 55 (1935).

Sorturile de făină de grâu pot fi caracterizate prin capacitatea de a lega apa. Cercetări prealabile au arătat că această caracteristică coincide îndeaproape cu caracteristica adoptată în industria brutăriei ¹⁾.

Posibilitatea de a lega apa și de a o face incapabilă de a fi solvent are o mare importanță în toate cazurile în care se determină concentrația unei soluții care se găsește deasupra unei mari cantități de precipitat hidrofili. Calculând acum pe baza concentrației găsite cantitatea de substanță disolvată, s'ar putea obține date exagerate.

Astfel la analiza sfeclei de zahăr, concentrația zahărului se determină în soluția obținută din pulpa hidrofili a sfeclei.

La calculul zahărului total se obțin, desigur, valori prea mari ²⁾.

Procesul prelucrării pielei este deasemenea legat de variația capacității obiectului prelucrat de a lega apa.

Am dat numai câteva exemple pentru a arăta importanța problemei apei în chimia coloidală atât teoretică, cât și aplicată. Referitor la această problemă există destul de multe lucrări, dar nu s'a dat încă o lămurire satisfăcătoare asupra importanței acestei probleme din chimia coloidală și însemnătatea ei în disciplinele aplicate.

Am vorbit tot timpul despre sistemele apoase. O legare analoagă trebuie să se observe și cu privire la alte lichide, în special cele dipolice. Până în prezent această chestiune n'a fost aproape deloc cercetată ³⁾.

1) N. A. Uspenschi, Coll. J. 1, 69 (1935).

2) S. E. Harin, Kol. J. 1,507 (1933); A. Dumanschi, Usp. chim. 4,177 (1933); A. Dumanschi, Știința solului și agronomia, 125 (1925).

3) A. Dobry, J. Chim. phys. 35, 20 (1938).

XXX. SISTEMELE GELIFORME CA MEDII

1. GELURI ȘI SOLURI

Gelurile sunt de multe ori medii în care se produc atât procese chimice, cât și fizice.

Dintre procesele fizice ne vom opri asupra difuziunii și conductibilității electrice, acestea observându-se cel mai des. Gelurile în care substanța coloidală se găsește în concentrații mici nu împiedică aproape deloc difuziunea cristaloizilor, ceea ce a menționat pentru prima oară Graham în lucrările lui. Totuși, la o cercetare mai amănunțită a difuziunii solurilor¹⁾ s'a observat că solurile mai concentrate micșorează viteza de difuziune. Această micșorare a vitezei trebuie să depindă de trei cauze:

1) Structura gelului reprezintă o împletitură complexă, imbibată cu lichid. Prin lichid se produce o difuziune liberă, structura reprezintă însă elemente impermeabile, care micșorează prin prezența lor drumul liber al moleculelor care difuzează, din care cauză se observă micșorarea vitezei de difuziune.

2) Structura gelului este hidratată și în jurul elementelor ei lichidul are proprietăți intrucâtva diferite, din care cauză în această parte de lichid este posibilă o altă viteză de difuziune. Din acest motiv, difuziunea substanțelor, care contribuie sau împiedică imbibarea (sulfatii, clorurile) va decurge diferit; influențează deasemenea și pH-ul mediului.

3) La suprafața elementelor de structură se poate produce adsorbția substanței ce difuzează, ceea ce la rândul său micșorează mult viteza de difuziune. Experiențele au arătat că natura substanței care difuzează are o mare influență asupra fenomenului. Astfel, clorurile metalelor alcaline difuzează ușor în gelatină, în timp ce sulfatii difuzează cu viteză mai mică.

Coloranții, care reprezintă soluții macromoleculare, difuzează deasemenea cu viteză mai mică²⁾. Difuziunea coloizilor se

1) P. Neřl. Ann. Phys. (4), 118, 323 (1905); A. Dumanschă, K. Z. 3,210 (1908); A. E. A'eev și A. F. Gherasimov, J.R.F.H.O. 62, 349 (1930).

2) R. O. Herzog u. A. Polotzky, Z. phys. Ch. 87, 449 (1914).

produce cu atât mai greu cu cât este mai mică dispersiunea lor. Viteza de difuziune este bineînțeles în legătură cu concentrația gelului; viteza scade cu creșterea concentrației gelului.

Un șir de electroliți ca zahărul, glicerina, alcoolul, micșorează permeabilitatea gelatinei și agarului; alții, ca de ex. ureea, o măresc.

Fenomenul de conductibilitate electrică este în legătură cu viteza deplasării ionilor. Structura gelurilor poate fi o piedică la fel ca și la difuziune, micșorând parametrul transversal liber după care se deplasează curenții de ioni. Experiența a arătat că această presupunere este justă — conductibilitatea electrică în geluri este cu atât mai mică cu cât este mai mare concentrația lor, deși gradul de disociere rămâne invariabil ¹⁾. Ca și în cazul difuziunii, procesul se complică prin fenomene de adsorbție, prin hidratarea elementelor de structură și prin influența pH-ului; același lucru se observă și la variația mărimii conductibilității electrice.

Conductibilitatea nu se schimbă la coagularea solului cu un electrolit. Aceasta arată că mișcarea ionilor se face în lichidul intermicelar care are viscozitatea obișnuită a soluțiilor de electroliți. Regula lui Walden despre relația între conductibilitatea electrică și viscozitate este aplicabilă numai mediului intermicelar.

Studiind variația conductibilității electrice a solurilor și gelurilor se poate determina volumul fazei disperse împreună cu stratul solvatat ²⁾.

Fenomenele de difuziune se dezvoltă în geluri aproape tot așa ca și în lichide pure și deaceia reacțiile între corpurile disolvate decurg normal. Diferența va consta în aceea că, datorită structurii gelului, curenții de convecțiune și amestecarea lipsesc.

În cazul formării prin reacție a unui corp solid, centrele de cristalizare se vor forma la fel ca și în lichidele libere; dar absența amestecării va îngreuna accesul liber al substanței, din care cauză se poate aștepta o creștere lentă, liniștită a cristalelor, care în aceste condiții pot atinge dimensiuni considerabile. Formarea unor asemenea cristale foarte bine dezvoltate a fost observată de Hatschek ³⁾ în gelul de SiO₂.

1) A. Dumanschi, Z. phys. Ch. 60,553 (1907).

2) A. Dobry, J. Chim. phys. 35, 20 (1938); Slavinschi, J. chim. phys. 23, 710 (1926) 26, 368 (1929).

3) E. Hatschek, K. Z. 10, 77, 255 (1912).

2. INELELE LUI LIESEGANG

La reacțiile unde se formează precipitate, se observă foarte des o separare neuniformă de precipitat în întreg volumul gelului.

Precipitatul se separă în straturi sau inele separate unele de altele prin intervale transparente. Acest fenomen a fost descris pentru prima dată în anul 1896 de Liesegang ¹⁾, iar apoi fenomenul depunerii straturilor de substanță insolubilă, obținută ca rezultat al unei reacții de schimb în geluri, cunoscut sub numele de inelele lui Liesegang, a fost cercetat amănunțit atât de însuși Liesegang, cât și de alți chimiști.

Pentru a înțelege acest fenomen este necesar a face următoarea experiență. Să cântărim 4 g de gelatină și s'o dizolvăm prin încălzire în 120 g apă, căreia i s'a adăugat în prealabil 0,12 g bicromat de potasiu. Se va obține o soluție colorată în galben. Această soluție se toarnă în strat subțire pe o placă de sticlă cu lățimea de 10-15 cm. După întărirea gelatinei, la mijlocul stratului de gelatină se pune o picătură mare (5 picături la un loc)

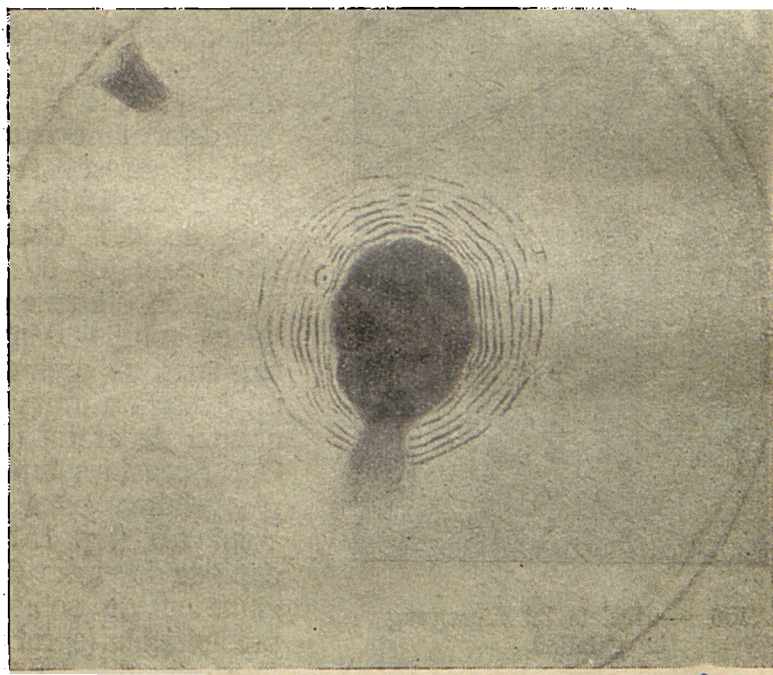


Fig. 155. — Inelele lui Liesegang pe o placă de gelatină.

1) R. Liesegang, Naturwiss. 11, 353 (1896)

de soluție de AgNO_3 8,5%. După aceasta, placa se lasă în repaus. După 24 ore vom observa pe placă o serie de inele concentrice, așa cum se vede în fig. 155. Aceste inele sunt inelele lui Liesegang.

O soluție asemănătoare de gelatină cu bicromat se toarnă într'o eprubetă și apoi, după întărirea gelatinei (peste vreo 3 ore) se toarnă deasupra un strat de 2 cm soluție de AgNO_3 . În eprubetă se va observa o serie de straturi, după cum se vede în fig. 156 (eprubeta 3 și 4); inelele nu au aceeași grosime și se găsesc la distanțe diferite. O asemenea depunere periodică nu se observă numai la această reacție, dar și la multe altele. Astfel, AgNO_3 poate fi înlocuit cu o sare de plumb; în acest caz se obțin inele de PbCr_2O_7 ; gelatina poate fi înlocuită cu agar. Apoi, în eprubete se obțin inele bine conturate dacă se prepară o gelatină cu MgCl_2 și dacă după răcire se toarnă în eprubetă amoniac concentrat. Aproximativ peste 24 ore se obține un strat bine format de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (1-a și a 2-a eprubetă).

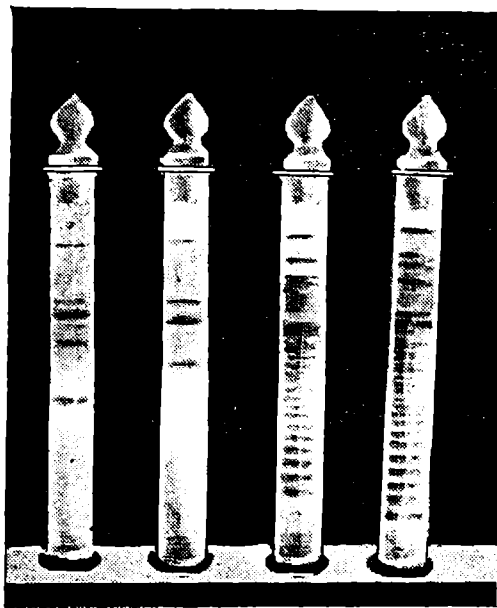


Fig. 156. — Inelele lui Liesegang în gelatină.

Prin reacții corespunzătoare se pot obține inele din iodură de plumb, aur, din cromat de cupru, oxid de cupru ș. a. într'un gel de acid silicic¹⁾.

Există multe teorii care explică acest fenomen. Prima explicație a fost dată de Wi. Ostwald²⁾. Când azotatul de argint începe să difuzeze în gelul cu soluția diluată de bicromat, se obține o soluție suprasaturată de bicromat de argint ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Această soluție umple gelatina până la nivelul **ab** (fig. 157), care depinde de viteza de difuziune și de solubilitatea precipitatului (eprubeta 1-a). Dar cum difuziunea azotatului de argint durează,

1) H. Holmes, J. Ann. Ch. Soc. 40, 1187 (1918).

2) Wi. Ostwald, Z. phys. Ch. 23, 365 (1897).

cantitatea de $Ag_2Cr_2O_7$ crește și în apropiere de limita superioară a gelului în eprubetă se separă un precipitat (eprubeta 2-a). Acest precipitat absoarbe întreaga cantitate de $Ag_2Cr_2O_7$, din care cauză gelatina de sub nivelul *ab* devine liberă de bicromat. Difuziunea continuând, azotatul de argint trece mai departe, trece de stratul *c* liber de bicromat și dă iarăși o soluție supra-saturată de $Ag_2Cr_2O_7$ (eprubeta 3-a). La o difuziune ulterioară a azotatului de argint, concentrația $Ag_2Cr_2O_7$ crește într'atât încât precipitatul se separă în formă de strat (eprubeta 4-a), de-

desubtul căruia se formează din nou un strat liber de $Ag_2Cr_2O_7$ și de bicromat. Acest strat formează al doilea inel. În această ordine se formează toate celelalte straturi de precipitat sau inele. Totuși, studiul ulterior al inelelor lui Liesegang a arătat că fenomenul decurge mai complex. Wo. Ostwald¹⁾

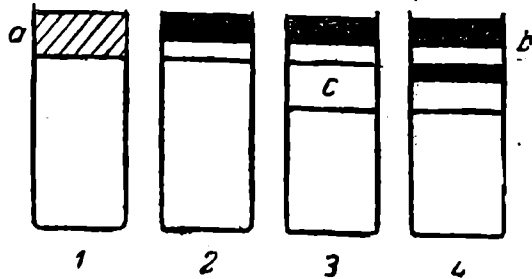
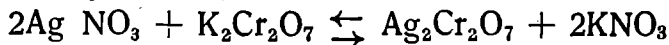


Fig. 157. — Schema formării inelelor lui Liesegang.

a dat o explicație întrucâtva diferită a acestui fenomen, unde s'a luat în considerație următorul echilibru:



În fâșia de precipitat în care a avut loc reacția, lipsesc azotatul de argint și bicromatul de potasiu, dar în schimb există o mare cantitate de KNO_3 , care difuzează mai departe, creează în stratul de după precipitat o concentrație excedentară de KNO_3 , din care cauză reacția dela stânga la dreapta este imposibilă, adică este imposibilă formarea de precipitat. Pe măsură ce azotatul de argint și KNO_3 difuzează mai departe, concentrația KNO_3 scade într'atât, încât formarea de $Ag_2Cr_2O_7$ devine posibilă și se separă un strat de precipitat; apoi, datorită reacției care a avut loc, se acumulează din nou KNO_3 și din nou în stratul alăturat cu precipitat devine imposibilă reacția și se formează o zonă care nu conține precipitat de $Ag_2Cr_2O_7$, etc.

Fenomenului lui Liesegang i-au fost dedicate aproape 100 de lucrări și s'au propus nu mai puțin de 6 teorii. Experiențe interesante în această direcție au fost făcute de Dogadchin²⁾; tot el a atras atenția asupra proceselor secundare ale acestui fenomen.

1) Wo. Ostwald, Zsigmondy, Festschrift K. Z. 36, 380 (1925).
2) B. Dogadchin K. Z. 40, 33 (1926); 45, 136 (1928).

Fenomenul lui Liesegang nu se produce numai în geluri, ci și în corpuri poroase, de ex. în gips. Primul care a observat acest fenomen a fost Egunov (1912). Fenomenul acesta se produce și în tuburi capilare și în general în spații capilare.

Prin inelele lui Liesegang se explică colorațiile ritmice și depunerile în țesuturile organismelor. Prin același fenomen se explică și colorația straturilor de agat.

În ultimul timp, Șemeachin¹⁾ a studiat fenomenul lui Lie-

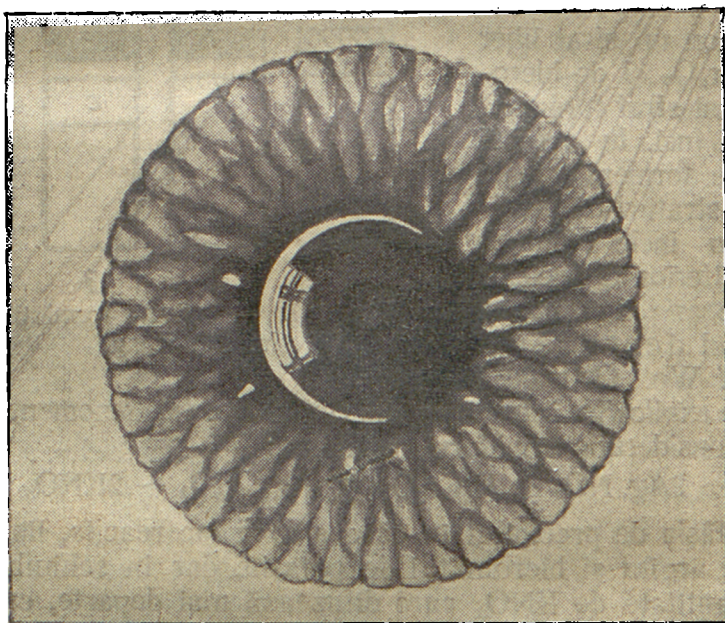


Fig. 158. — Rozetă luminoasă din ferocianură de argint pe gelatină după F. N. Șemeachin.

segang și diferitele depuneri periodice în geluri, care au câteodată forme foarte complexe²⁾.

În fig. 158 este reprezentată o rozetă luminoasă din ferocianură de argint; ea se obține prin reacția între o plăcătură de soluție de azotat de argint și un strat de gelatină îmbibat cu ferocianură de potasiu.

1) F. M. Șemeachin, K. Z. 50; 58 (1930); 58, 325 (1932); F. M. Șemeachin și P. F. Mihalev. Procese fizico-chimice periodice, A.N. U.R.S.S. (1938).

2) M. S. Dunna și F. M. Șemeachin, K. Z. 47. 335 (1929); 48, 167 (1929).