

of solvent are close to those detd. by the exptl. adsorption isotherm
Jean Plamondon

151940t X-ray diffraction study of the adsorption of water by montmorillonite and vermiculite. Sharkina, E. V.; Tarasovich, Yu. I. (Inst. Geokhim. Fiz. Mner., Kiev, USSR). *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* 1973, 39(2), 163-8 (Russ). An app is described for obtaining x-ray diffraction patterns of samples on planchets within an adsorption app. The Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Co^{2+} forms of montmorillonite and vermiculite showed much more rapid increases in interplanar sepn. than did the Na^+ and Cu^{2+} forms. John Howe Scott

151941u Porous structure of alumina. Li, Jaug Hyok; Ju, Tong Hyon (N. Korea). *Choson Manjuui Inmin Konghwaguk Kwahagwon Tongbo* 1972, No. 3, 35-8 (Korean). The complete adsorption-desorption isotherms of benzene were measured on aluminas obtained by dehydrating gelatinous $\text{Al}(\text{OH})_3$ prepd. under various conditions. The pore distributions of alumina are affected by the pptg. pH and dehydrating temps., but less by concns. of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ soln. and heating time. Aluminas prepd. at pH 7-8 have regular and simple pore distributions. However, when prepd. at pH 9-11, the pores with 20-30Å radii are diminished and those <20 or >50Å are developed. As hydrating temp. rises, the pores <20Å diminish and the larger pores increase. This character is notable in the case of alumina obtained at pH 11.

151942v Contact reaction of silicon-niobium melts with carbonaceous materials. Bobkovskii, V. N.; Dergunova, V. S.; Ivanova, T. N.; Kostikov, V. I.; Levin, V. Ya.; Tarabanov, A. S. (USSR). *Konstr. Mater. Osn. Grafia* 1971, No. 6, 109-15 (Russ). From *Ref. Zh., Khim.* 1972, Abstr. No. 2B1358. The wetting of pyrographite, vitreous C, and graphite by Si-Nb melts, obtained by the method of double arc remelting in purified Ar, was studied. The contact angle during wetting on porous graphite was 0 and on the nonporous material (pyrographite and vitreous C) was larger than zero. The chem. activity of the materials with regard to Si-Nb melts increases in the series pyrographite, vitreous C, and graphite.

151943w Infrared spectra of strongly basic anion exchangers. Khristova, R. (Sofia Univ., Sofia, Bulg.). *God. Sofi. Univ., Khim. Fak.* 1969-1970 (Pub 1972), 64, 179-87 (Ger). The ir spectra were detd. to find the relation between functional groups of Dowex 1X8 and the adsorbed ions SO_4^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , and ClO_4^- , and to explain selectivity. The symmetry of adsorbed SO_4^{2-} and ClO_4^- was T_d (as in soln.), the SO_4^{2-} giving bands at 1100 and 610 cm^{-1} , and ClO_4^- giving bands at 1100 and 620 cm^{-1} . After treatment with Li_2SO_4 , MgSO_4 , and CuSO_4 , bands at 1210 and 1020 cm^{-1} were attributed to HSO_4^- . The symmetry of adsorbed CrO_4^{2-} is lowered. The ν_3 band at 890 cm^{-1} for the CrO_4^{2-} ion, splits into 2 bands at 940 and 880 cm^{-1} , while ν_1 , which becomes ir-active at lower symmetry, is found at 840 cm^{-1} . The CrO_4^{2-} ions are more strongly attracted by the exchanger ions, which explains why Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} , with less affinity for the ion exchanger, displace CrO_4^{2-} ions only partially during ion exchange, while concd. ClO_4^- displaces CrO_4^{2-} completely. With the resin in NO_3^- form, ν_3 splits into 2 bands at 1490 and 1390 cm^{-1} . Besides indicating stronger interaction of CrO_4^{2-} and NO_3^- with the exchanger ions, the ir spectra give information on the hydration of the resin. The selectivity of the exchanger is influenced by the hydration energy of the anions and by reaction with other substances in the system. Side reactions can be followed using the ir spectra.

L. D. C. Bok

151944x Effect of solution acidity on sorption kinetics of copper, zinc, and cyanide cyano complexes. DUBYANSKAYA, A. S.; Lebedev, K. B.; Soboleva, L. D.; Sutyusheva, N. S. (USSR). *Tr. Nauch.-Issled. Proekt. Inst. Obogashch. Rud Tsvet. Metal. "Kazmekhanoobr"* 1971, No. 7, 92-9 (Russ). From *Ref. Zh., Met.* 1972, Abstr. No. 8G398. Soln. acidity had little effect on sorption kinetics and sorption capacity of strongly basic anion exchanger, AV 17X4. Neither the kinetic characteristics nor sorption capacity were satisfactory for the weakly basic AN 21X4 in alkali medium.

151945y Stability and electrokinetic potential of silicon carbide suspensions in aqueous organic media. Eremenko, B. V.; Lyubchenko, I. N.; Skobets, I. E. (Kiev. Gos. Univ. im. Shevchenko, Kiev, USSR). *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 1973, 16(2), 206-9 (Russ). By electroosmotic measurements, zeta potentials were detd. for SiC suspensions in MeOH , EtOH , PrOH , and BuOH and H_2O -alc. mixts. contg. 0-100% alc. Suspension stability, as detd. by a photometric method, varied irregularly with alc. content, with max. stability obsd. for solvent mixts. Use of a compn. having max. zeta potential did not assure suspension stability. C. E. Stevenson

151946z Sorption kinetics of cadmium, zinc, and thallium on cation exchanger KU-2. Susichenko, S. N.; Dadabaev, A. Yu. (USSR). *Tr. Inst. Met. Obogashch., Akad. Nauk Kaz. SSR* 1972, No. 48, 27-36 (Russ). From *Ref. Zh., Met.* 1972, Abstr. No. 8G371. Data are presented for the detn. of the rate of attainment of ion exchange equil., coeff. of ion diffusion, thickness

of diffusion layer, activation energy, and other physicochem. parameters for title processes.

151947a Effect of solute on ice-solution interfacial free energy. Calculation from measured homogeneous nucleation temperatures. Rasmussen, Don H.; MacKenzie, Alan (Cryobiol. Res. Inst., Madison, Wis.). *Water Struct. Polym. Interfac. Proc. Symp.* 1971 (Pub 1972), 126-45 (Eng). Edited by Jellinek, Hans H. G. Plenum: New York, N. Y. The homogeneous nucleation temps., T_h , of ice in H_2O and in solns. of 9 solutes were measured. Both ethylene glycol and poly(vinylpyrrolidone) decrease the ice-soln. interfacial free energy γ , and the crit. radius of the nucleus, r^* , at T_h . The effect of γ , with increased solute concn., suggest adsorption of solutes by the nucleus. The T_h of all the systems studied is a linear function of T_m , the corresponding m.p. If ice-like structures were present in supercooled H_2O , the effect of solute on ice-like structure would explain the effect of solute on T_h , which could then be calcd. from an appropriate nucleation theory. It is likely that polymers increase the γ , while small mols. and ions reduce it.

151948b Adsorption characteristics of tin-113 and indium-113m on silica gel, alumina, and Dowex 1 from hydrochloric acid medium. El-Garhy, M.; Palma, T.; Lorca, E. (Com. Inst. Energ. Nucl., Santiago, Chile). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973, 35(5), 1703-5 (Eng). Curves of distribution coeff. K_d and selectivity factor vs. HCl concn. are given for the title substrates. The most suitable working region for sepn. of In from Sn is shown for each set of curves. This region occurs at $\leq 1.5M$, $\leq 3.0M$, and 5×10^{-6} - $4M$ HCl concn. for silica gel, alumina, and Dowex 1, resp.

151949c Adsorption of benzene and cyclohexane on faujasite-type zeolites. Comparative study of several adsorption models. Ha, Baik-Hyon; Barthomeuf, Denise; Trambouze, Yves (Inst. Rech. Catal., Villeurbanne, Fr.). *J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol.* 1973, 70(3), 463-71 (Fr). The adsorption of benzene and cyclohexane on 6 zeolites was studied. Differences in the characteristics of adsorption of these 2 hydrocarbons may be deduced from this study (localization, equil. const., heat and entropy of adsorption). The homogeneity or heterogeneity of the surface is deduced from an equil. function, virial equation, or thermal entropy approach.

151950w Relation between morphological, structural, and adsorption properties in some activated aluminas. Ghe. Maria; Zannetti, Roberto; Biagi, Irpinia (Ist. Chim. "C. Ciamician," Univ. Bologna, Bologna, Italy). *Ann. Chim. (Rome)* 1972, 62(9), 595-606 (Eng). The adsorption of 1 from pentane solns. by amorphous and cryst. Al_2O_3 activated at 450-1000° from $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmite, and bayerite was studied. The products from bayerite and boehmite behaved regularly with adsorbent power decreasing linearly with increasing activation temp., in agreement with increasing crystallinity and decreasing surface area. Amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ produced a weaker adsorbent which behaved similarly up to $\sim 750^\circ$, then increased in adsorbent power with increasing temp., becoming similar to the other materials treated at 1000°. The discontinuity in the curve of adsorbent power vs. activation temp. indicates pronounced structural changes in the adsorbent; this was confirmed by x-ray studies.

151951x Solvation and counterion binding in agaroid-water and agaroid-water-sucrose systems. Glikman, S. A.; Kudashova, R. V.; Shubtsova, I. G. (Sarat. Univ., Saratov, USSR). *Kolloid. Zh.* 1973, 35(1), 9-14 (Russ). The gel-forming capacity of agaroid depends mainly on the nature of cations bound to its ionic groups. For the agaroid- H_2O system, the gel-forming capacity increased with cations in the order: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Addn. of 60% sucrose to the system reverses the order of cations affecting the gel-formation. The electrokinetic study proved that Li^+ ions assoc. with the polyanion of the agaroid more readily than do Cs^+ ions. The inverse of the order in the presence of a high concn. of sucrose is due to the change in solvation of the cation-substituted agaroid. The agaroid, extracted from Black Sea seaweeds is a salt of the sulfate ester of polygalactan.

151952y NMR study of the state of water in the sulfonic acid cation exchanger KU 2 in the +80 to -35° temperature range. Grigor'eva, G. A.; Arkhipov, V. A.; Shapet'ko, N. N.; Nizina, N. I. (Fiz.-Khim. Inst. im. Karpova, Moscow, USSR). *Kolloid. Zh.* 1973, 35(1), 15-20 (Russ). Chem. shift (σ) of ^1H in the NMR spectra of the sulfonated cation exchanger KU 2 in H_2O system depends mainly on the matrix of the resin and, to a lesser degree, on the degree of cross-linking and on the nature and concn. of ions in the resin. The effect of Cs^+ , H^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , and Rb^+ in the resin on the σ and line width of the NMR spectrum of the system are tabulated from -35 to 80°. At $\geq -35^\circ$, the H_2O present in the resin remains in noncryst. structures.

151953z Formation of colloidal phases in the initial stage of thermal hydrolysis of titanium sulfate solutions. Kozachek, N. N.; Parakhnevich, L. A.; El'tsova, A. D. (Inst. Obshch. Neorg. Khim., Kiev, USSR). *Kolloid. Zh.* 1973, 35(1), 167-71 (Russ). In Ti sulfate solns., the concn. of colloidal Ti hydroxide

№ 84-19494

NASA - Lewis 77428
(0220 - 208)

File copy

УДК 541.182.573

Б. В. ЕРЕМЕНКО, И. Н. ЛЮБЧЕНКО, И. Е. СКОБЕЦ

УСТОЙЧИВОСТЬ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ СУСПЕНЗИИ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

(КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Т. Г. ШЕВЧЕНКО)

Для формования изделий из порошков металлов и тугоплавких веществ (карбидов, боридов, нитридов, силицидов и пр.) успешно применяется метод шликерного литья; устойчивые шликеры получают иногда в некоторых органических жидкостях [1]. Известные работы носят технологический характер; причины стабилизации суспензий подобных материалов в органических средах не выяснены. В данной работе сделана попытка оценить роль электрического фактора в механизме устойчивости таких систем. Результаты представляют и самостоятельный интерес для одного из наименее разработанных разделов науки о коллоидах, в котором рассматриваются электрокинетические свойства и устойчивость дисперсных систем в неводных и смешанных растворителях.

Исследованы суспензии очищенного от примесей железа [2] карбида кремния (который, в силу специальных свойств, широко применяется в технике [3]) в одноатомных спиртах жирного ряда (от метилового до бутилового) и в их смесях с водой. Органические растворители очищала от альдегидов, летучих оснований и обезвоживала по [4].

Электрокинетический потенциал измеряли методом электроосмоса и рассчитывали по уравнению Смолуховского [5]. Входящие в формулу величины вязкости и диэлектрической постоянной для жидкостей брали из справочной литературы, при отсутствии необходимых данных вязкость растворов измеряли вискозиметром Освальда, а диэлектрические постоянные рассчитывали по уравнению Зильберштейна [6]. Результаты измерений обрабатывались общепринятыми методами [7]. Устойчивость суспензий оценивали по светопропусканию центрифугатов на приборе ФАН-589. Данные по устойчивости приведены в условных единицах и фактически оценивают дефлокулирующее действие дисперсионных сред.

Результаты измерений электрокинетического потенциала и устойчивости суспензий карбида кремния в смешанных растворителях приведены на рис. (а, б, в, г).

Характер зависимости ζ -потенциала от содержания спирта в смеси подобен для всех изученных систем. По мере повышения доли спирта отрицательный ζ -потенциал сначала уменьшается, затем увеличивается и опять снижается. Необходимо отметить, что состав смеси, при котором наблюдается максимальное значение отрицательного ζ -потенциала, смещается в сторону большего содержания спирта при переходе от метанола к пропанолу, а значения ζ -потенциала в чистых спиртах при переходе от этанола к бутанолу становятся все менее отрицательными (в случае бутанола наблюдается даже перезарядка поверхности).

При обсуждении причин такого сложного характера зависимости величины ζ -потенциала от содержания органического компонента в смеси следует учесть, по возможности, все изменения, которые могут происходить как в растворе, так и на поверхности твердой фазы при изменении состава интермицеллярной жидкости. Если полагать, что возникновение заряда твердой фазы обусловлено диссоциацией слабых кислот групп OH на окисленной поверхности карбида кремния [2], то уменьшение отрицательного ζ -потенциала при введении в систему спирта обязательно, безусловно, понижению диссоциирующей способности растворителя [8]. Вместе с тем необходимо считаться и с тем, что раствор в контакте с окисленной поверхностью карбида кремния всегда будет содержать некоторое количество анионов кремневой и угольной кислот, которые, как показано в [9], могут в данном случае играть роль потенциалопределяющих. Недавно

было показано, что добавки спиртов вызывают десорбцию потенциалопределяющих ионов с поверхности дисперсной фазы [10], что также должно приводить к уменьшению ζ -потенциала. При увеличении содержания спирта в системе в действие вступает второй фактор, сначала замедляющий снижение, а затем даже вызывающий рост отрицательного ζ -потенциала. Таким может быть изменение объемных свойств растворителя, приводящих к уменьшению гидратации находящихся в растворе потенциалопределяющих ионов, вследствие чего последние становятся способными конкурировать с молекулами спиртов за адсорбционные места на поверхности твердой фазы. Поскольку адсорбционный слой поверх-

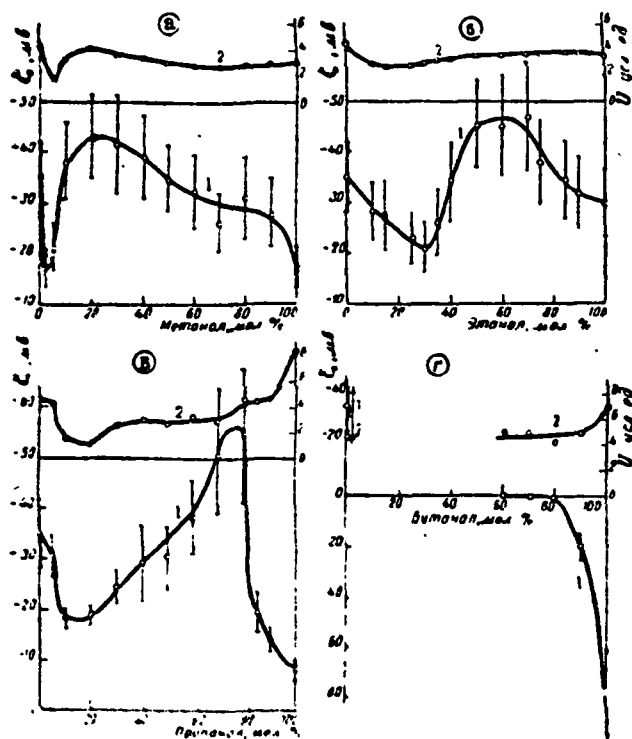


Рис. Электрокинетический потенциал (1) и устойчивость (2) суспензий карбида кремния в системах: а—вода—метанол; б—вода—этанол; в—вода—пропанол; г—вода—бутанол.

ности всегда не насыщен [11], возможна дополнительная адсорбция потенциалопределяющих ионов, что наблюдается и экспериментально [10]. Это способствует повышению отрицательного ζ -потенциала. Последнему благоприятствует и то обстоятельство, что увеличение концентрации в системе спирта уменьшает диссоциирующую способность растворителя и тем самым ионную силу раствора. Следствием этого является расширение диффузной части двойного электрического слоя и приближение значений ζ -потенциала к поверхностному потенциалу [12].

Обогащение смесей органическим компонентом приводит к образованию ионных пар [8], в результате чего снижается заряд поверхности, а следовательно, и ζ -потенциал. Кроме этого, здесь в действие могут вступать и факторы, связанные с хемосорбцией молекул спиртов на окисных поверхностях, приводящей уже при комнатных температурах [13, 14] к образованию поверхностных эфиров или алкоколятов и уменьшению числа свободных (способных к диссоциации) ОН-групп, что также

должно приводить к снижению как поверхностного, так и электрокинетического потенциала. Подобная дегидратация протекает тем легче, чем больше молекулярный вес нормального спирта [14], что соответствует приведенным экспериментальным данным.

Причины изменения знака электрокинетического потенциала в смесях с высоким содержанием бутанола в настоящее время далеко не ясны. Анализ весьма ограниченного литературного материала [15] приводит к заключению, что в чистых спиртах ζ -потенциал различных поверхностей может иметь как положительное (TiO_2 , CaCO_3 , BaCO_3 , некоторые металлы), так и отрицательное значение (SiO_2 , Al_2O_3 , стекло).

Положительный заряд поверхности в спиртах некоторые авторы [16] объясняют адсорбцией продуктов диссоциации сольватных комплексов металлов. Естественно, что такое объяснение не может быть универсальным и, по-видимому, непригодно в случае карбида кремния, где металлические ионы отсутствуют. Очевидно, причины перезарядки следует искать или в возникновении большого адсорбционного скачка потенциала [10], связанного со смещением неподеленной пары электронов молекулы адсорбата на внутренние орбитали атома решетки, являющегося центром адсорбции [17], или в специфических особенностях поверхностных реакций в различных системах. Для окончательного выяснения причин перезарядки необходимы дополнительные исследования.

Устойчивость суспензий карбида кремния в изученных растворителях вообще невелика. Она несколько повышается только в чистых пропаноле и бутаноле. Показано [12], что для систем с неводной дисперсионной средой ($\epsilon=2$) электрический фактор стабилизации может играть главенствующую роль только при поверхностных потенциалах, больших 25 мВ. Повышение диэлектрической постоянной растворителя увеличивает этот критический потенциал, но все же для бутанола ($\epsilon=8,8$) высокие значения электрокинетического потенциала, который в органических средах приравнивается к поверхностному потенциалу, могут, по-видимому, вносить определенный вклад в обеспечение стабильности системы. Но поскольку устойчивость систем практически одинакова в бутаноле и пропаноле, где низкая величина ζ -потенциала не может обеспечить электрического фактора стабилизации, устойчивость в исследованных случаях определяется в основном молекулярной составляющей расклинивающего давления [18].

ВЫВОДЫ

Методом электроосмоса изучена зависимость электрокинетического потенциала суспензий карбида кремния в смесях вода — и спирт (от C_1 до C_4). Найденные величины ζ -потенциала не могут обеспечить электрическую стабилизацию суспензий.

Обсуждены причины обнаруженной зависимости электрокинетического потенциала от состава интермицеллярной жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Добровольский. Шликерное литье. Металлургиздат, М., 1967.
2. Б. В. Еременко, Е. Ф. Шумовская. Порошковая металлургия, № 10, 52 (1972).
3. Т. Я. Косолапова. Карбиды. Металлургиздат, М., 1968.
4. А. Вансбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. Изд. ин. лит., М., 1958.

5. Б. В. Еременко, Н. Н. Любченко, И. А. Усков. Сб. «Физико-химическая механика, лиофильность и устойчивость дисперсных систем». Вып. 3. Изд. «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 43.
6. Ф. Эме. Диэлектрические измерения. Изд. «Химия», М., 1967.
7. А. Н. Зайдель. Элементарные оценки ошибок измерения. Изд. «Наука», Л., 1968.
8. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд. Харьковск. ун-та, Х., 1959.
9. Б. В. Еременко, В. А. Колесник. Вестн. Киевск. ун-та, сер. химии, 13, 53 (1972).
10. Л. И. Вдовенко, А. А. Баран, Ю. М. Глазман, Д. Н. Стражеско. Укр. хим. ж., 35, 909 (1969).
11. А. А. Баран, Д. Н. Стражеско, Ю. М. Глазман, Б. В. Еременко. Докл. АН СССР, 163, 125 (1965).
12. L. A. Roto. J. Phys. Chem., 67, 386 (1963).
13. Г. К. Боресков, Ю. М. Шехочихин, А. Д. Макаров, В. Н. Филимонов. Докл. АН СССР, 156, 901 (1964).
14. К. В. Толчнёва, К. Юн-Пин. Ж. физ. химии, 29, 2076 (1955).
15. J. Lyklema. Advances coll. and interface Sci., 2, 67 (1968).
16. М. А. Лунина, Е. С. Шаройко. Ж. физ. химии, 41, 713 (1967); Ю. А. Новожиллов, М. А. Лунина. Ж. физ. химии, 41, 887 (1967).
17. В. Ф. Киселев. Сб. «Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках». Изд. «Мир», М., 1969, стр. 164.
18. Ю. М. Глазман. Тр. Всесоюзной конференции по коллоидной химии. Изд. АН УССР, Киев, 1952, стр. 349.

Кафедра физической
химии полимеров и коллоидов

Поступила в редакцию
21 июня 1971 года