

УДК 546.121.13

Влияние природы аниона и электромагнитного поля на устойчивость золей галогенидов серебра

И.А. Свиридова¹, И.Е. Стась¹, В.Ю. Чиркова¹

¹ Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

Influence of Anion Nature And Electromagnetic Field On Silver Halide Sols Stability

I.A. Sviridova¹, I.E. Stas¹, V.Yu. Chirkova¹

¹ Altai State University (Barnaul, Russia)

Устойчивость золей галогенидов серебра исследована в зависимости от природы аниона и концентрации дисперсной фазы. Показано, что при одинаковой концентрации устойчивость золей снижается при переходе от йодида к хлориду. Снижение устойчивости обусловлено увеличением размера частиц дисперсной фазы вследствие более высокой растворимости хлорида серебра, а также более низкой адсорбционной способности хлорид-ионов. Увеличение размера частиц при переходе от йодида серебра к хлориду серебра подтверждено турбидиметрическим методом, а снижение заряда частиц золя — путем определения порога коагуляции. Повышение седиментационной устойчивости золей галогенидов серебра отмечено при снижении концентрации дисперсной фазы. Показано, что воздействие на золи высокочастотного электромагнитного поля (диапазон изученных частот от 100 до 200 МГц) повышает их стабильность, что подтверждается турбидиметрическими измерениями. Эффективность электромагнитного воздействия зависит от частоты поля и времени экспозиции. В результате облучения электромагнитным полем процессы автокоагуляции либо существенно замедляются, либо несколько ускоряются в зависимости от частоты электромагнитного поля. Частоты, соответствующие максимальному изменению оптических свойств золей, зависят от природы аниона.

Ключевые слова: золь, устойчивость, светопропускание, порог коагуляции, автокоагуляция, электромагнитное поле.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.2-32

Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии. Она имеет большое значение во многих процессах, протекающих в природе и используемых в народном хозяйстве. Обеспечение устойчивости свобододисперсных систем необходимо при получении из них различ-

Silver halide sols stability has been investigated in terms of anion nature and disperse phase concentration. It is shown that at equal concentration sols stability decreases during the transition from iodide to chloride. Stability decrease results from the increase in particle size of the dispersed phase due to higher solubility of silver chloride and lower adsorptive capacity of chloride ions. The increase of particle size during the transition from silver iodide to silver chloride is confirmed by turbidimetric method, and the decrease of sol particles charge — by finding the coagulation threshold. The increase of silver halide sols sedimentation stability is observed at lower concentration of disperse phase. It has been shown that the exposure of sols to a high-frequency electromagnetic field (studied range of frequencies is from 100 to 200 MHz) increases their stability, as confirmed by turbidimetric measurements. Electromagnetic impact effectiveness depends on the frequency and exposure time. As a result of electromagnetic field exposure autocoagulation processes either significantly slow down or somewhat accelerate depending on the frequency of electromagnetic field. Frequencies corresponding to the maximum change of sols optical properties depend on anion nature.

Key words: sol, stability, light transmission, coagulation threshold, autocoagulation, electromagnetic field.

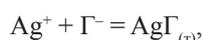
ных изделий, покрытий, связующих материалов, лекарственных препаратов, аэрозольных средств и т.д. Ликвидация устойчивости требуется для того, чтобы вызвать структурообразование в материалах, для получения осадков при разделении фаз, очистки промышленных выбросов и т.д. [1, с. 70–85].

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств. Выделяют два вида устойчивости:

– седиментационную, которая позволяет системе сохранить равномерное распределение частиц в объеме, т.е. противостоять действию силы тяжести и процессам оседания;

– агрегативную — способность противостоять слипанию частиц [2, с. 45–53].

Галогениды серебра мало растворимы в воде, за исключением AgF , и при смешении AgNO_3 с хорошо растворимой солью КГ обычно выпадают в осадок:



где Γ — Cl , Br , I .

Однако если смешивать разбавленные растворы реагентов и брать одно вещество в избытке (в нашем случае KCl , KBr или KI), то осадок не выпадет, а образуются золи йодида, бромиды и хлорида серебра с отрицательным зарядом частиц [3, с. 80–87].

Ранее [4, с. 159–162; 5, с. 23–30] изучено влияние концентрации золь AgI на их устойчивость. Было установлено повышение устойчивости при снижении концентрации золя, а также в результате воздействия электромагнитного поля частотой 180–190 МГц. Представляло интерес выяснить влияние природы аниона на стабильность золь галогенидов серебра и сравнить эффективность электромагнитного облучения.

Методика эксперимента. Золи получали методом химической конденсации по реакции, приведенной выше. К раствору соответствующей соли калия (избыток) добавляли определенный объем раствора AgNO_3 при интенсивном перемешивании. Массовую долю полученного галогенида серебра рассчитывали по уравнению реакции исходя из 100%-ного его выхода.

Судить о процессах агрегации или дезагрегации частиц в золях можно по изменению их светопро-

пускания, так как согласно уравнению Рэлея интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна шестой степени радиуса частиц [1, с. 45–47]. Для определения размера частиц, который превышает $0,1 \lambda$ (длина волны падающего света), используют уравнение Геллера, связывающее оптическую плотность белых золь D с длиной волны λ :

$$D_\lambda = \frac{K}{\lambda^x},$$

где K — эмпирическая, индивидуальная для каждого золя константа. Показатель x зависит от дисперсности золя: чем выше дисперсность, тем больше x (но не выше 4).

Зная x , по таблице находят средний размер частиц [2, с. 56–58].

Золи очень чувствительны к действию электролитов, особенно содержащих многозарядные ионы. Коагуляцию золь осуществляли путем постепенного введения в золь раствора нитрата алюминия ($C = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). Пороги коагуляции исследуемых золь определяли по точке излома кривой зависимости светопропускания от объема добавленного раствора электролита.

Облучение исследуемых систем проводили с помощью генератора ГЗ-19А в стеклянной ячейке емкостного типа объемом 40 мл. Использовали бесконтактное наложение поля, варьируя его частоту в интервале 100–200 МГц. Напряжение на ВЧ электродах составляло 20–22 В.

Обсуждение результатов. Проведенные исследования показали, что сразу после приготовления самые разбавленные золи имели практически одинаковое значение светопропускания, и если для золь AgI и AgBr на протяжении 1,5 ч оно практически не изменялось, что свидетельствует об их устойчивости, то в золях AgCl наблюдались быстрое снижение пропускания света и образование осадка (рис. 1).

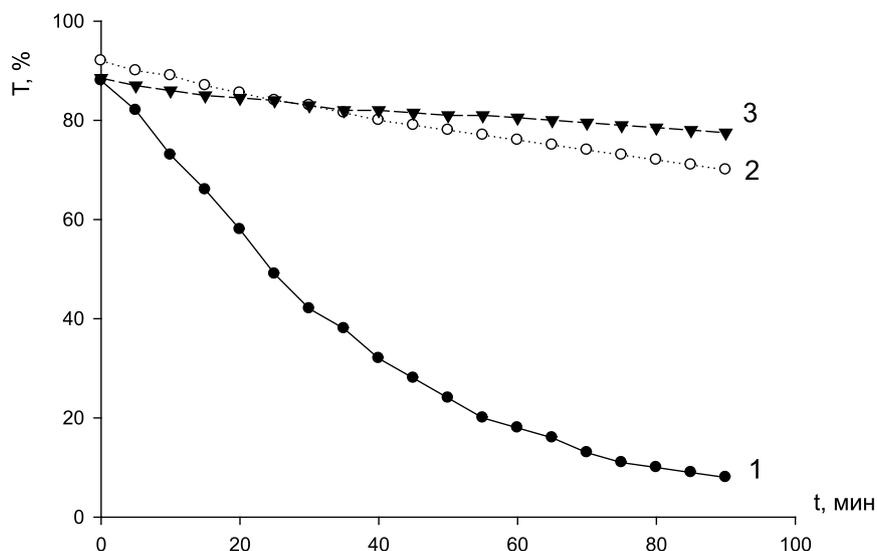


Рис. 1. Изменение светопропускания 0,01% золь галогенидов серебра во времени: 1 — AgCl ; 2 — AgBr ; 3 — AgI

В более концентрированных золях наблюдался процесс автокоагуляции (самопроизвольного разрушения), скорость которого резко возрастала при переходе от йодида и бромида к хлориду серебра (рис. 2 и 3).

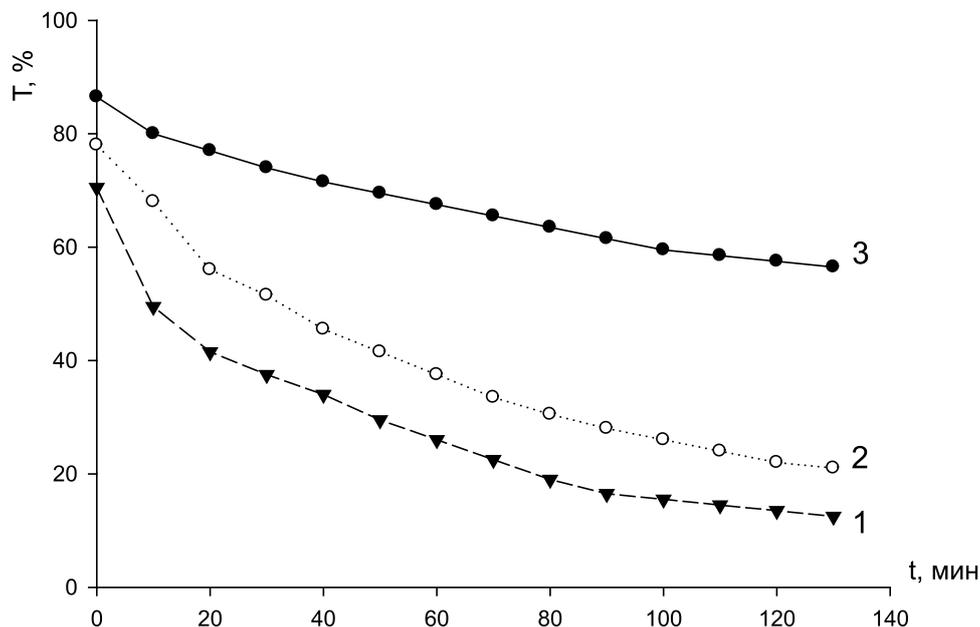


Рис. 2. Изменение светопропускания 0,03% зольей галогенидов серебра во времени: 1 — AgCl; 2 — AgBr; 3 — AgI

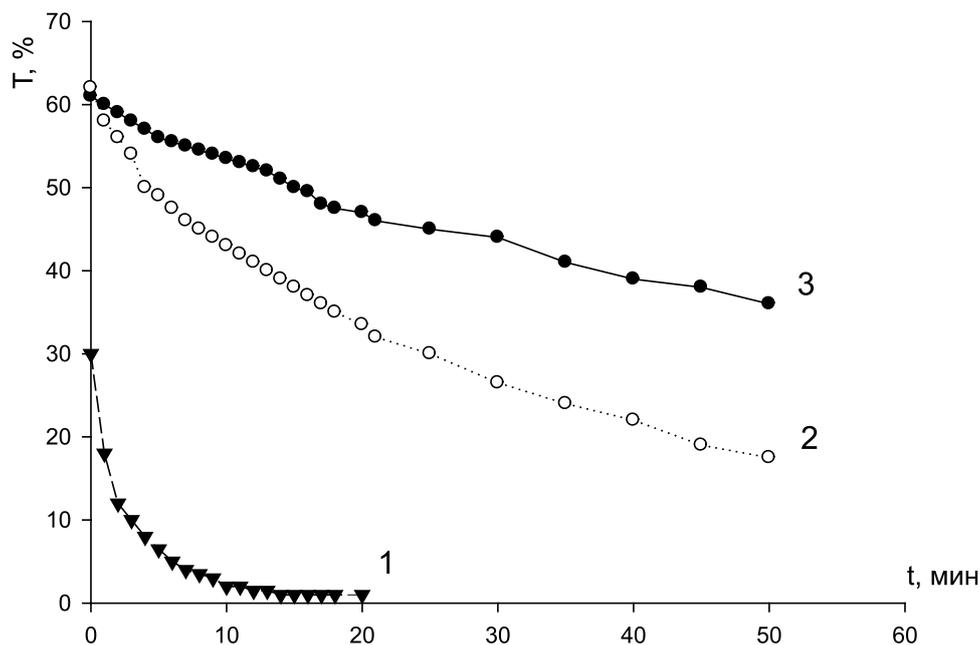


Рис. 3. Изменение светопропускания 0,1% зольей галогенидов серебра во времени: 1 — AgCl; 2 — AgBr; 3 — AgI

В наиболее концентрированных золях AgCl уже через 15–20 мин после приготовления происходило выпадение осадка. Золи AgI и AgBr разрушались через 5–6 ч.

В таблице 1 приведены значения скоростей автокоагуляции зольей ($C = 0,03\%$), найденные из наклона кинетических кривых, свидетельствующие о наиболее высокой устойчивости зольей AgI.

Таблица 1

Скорость автокоагуляции 0,03% зольей галогенидов серебра ($\Delta T/\Delta t$)

Золь	AgI	AgBr	AgCl
Скорость автокоагуляции	0,2	0,4	1,6

Из представленных кинетических кривых видно, что с увеличением концентрации золей их светопропускание снижается, что также соответствует уравнению Рэлея, согласно которому интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации дисперсной системы. С увеличением концентрации частиц возрастает число их столкновений. Агрегация частиц при столкновении возможна в случае, если их заряды невелики, т.е. дзета-потенциал имеет значения ниже критического. Заряд частицы при прочих равных условиях определяется величиной адсорбции потенциалопределяющих ионов. Из галогенид-ионов наибольшей адсорбционной способностью обладают йодид-ионы. Хлорид-ионы адсорбируются слабо, что обуславливает низкую агрегативную устойчивость

золей AgCl. Но даже для золей AgI экспериментально найденные значения дзета-потенциала оказались невелики — 30–40 мВ в зависимости от концентрации [4]. Поэтому и в золях AgI при их достаточно высокой концентрации коагуляция протекает спонтанно. Доказательством снижения зарядов коллоидных частиц при переходе от иодидов к хлоридам является снижение порогов электролитной коагуляции исследуемых золей. Кривые зависимости светопропускания золей галогенидов серебра от концентрации добавленного $Al(NO_3)_3$ приведены на рисунке 4. Значения порогов коагуляции представлены в таблице 2. При переходе от AgCl к AgI порог коагуляции возрастал в 700 раз, что свидетельствует о гораздо более высокой агрегативной устойчивости золей AgI.

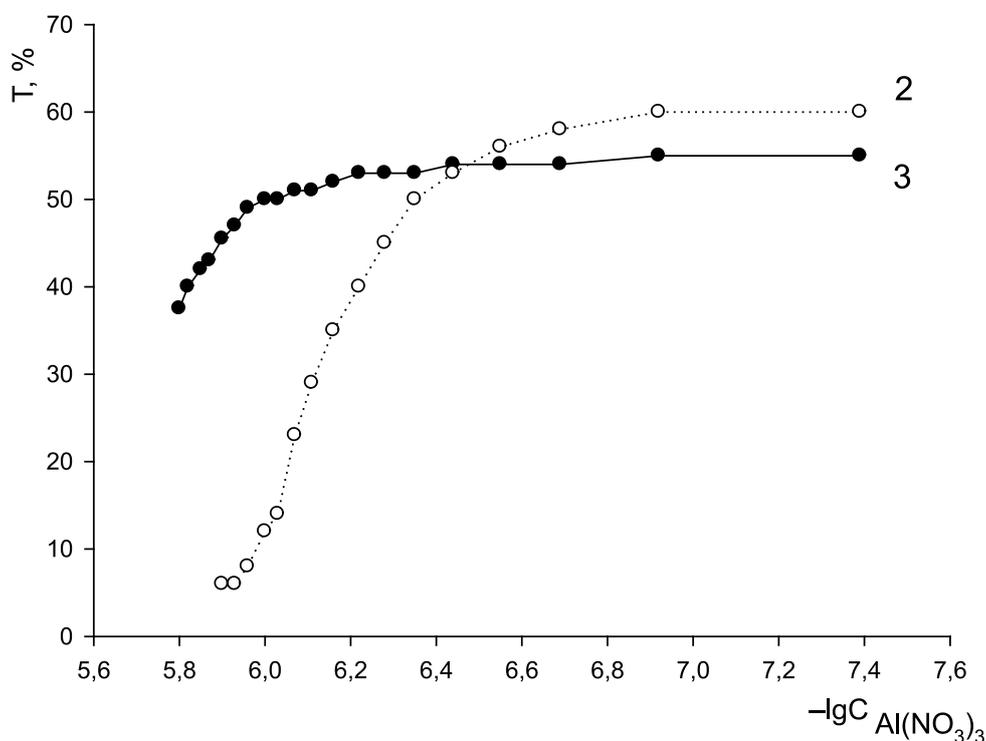


Рис. 4. Изменение светопропускания золей йодида и бромида серебра ($C = 0,02\%$) при добавлении электролита $Al(NO_3)_3$; 2 — AgBr; 3 — AgI

Таблица 2

Относительные значения порогов коагуляций золей галогенидов серебра

Золь	AgI	AgBr	AgCl
$\gamma_{AgI}/\gamma_{AgCl}$	700	210	1

Седиментационная устойчивость дисперсных систем зависит от размера частиц, диспергированных в дисперсионной среде. Из данных, приведенных на рисунке 3, видно, что для золей с концентрацией 0,1% уже сразу после приготовления наблюдается существенное различие в светопропускании, что обусловлено разным размером частиц. Чем меньше растворимость вещества, тем меньше размер коллоидных

частиц [1, с. 67–69]. В таблице 3 приведены значения произведения растворимости (ПР) и растворимости (S) галогенидов серебра, а также средние размеры частиц золей, рассчитанные из турбидиметрических измерений по уравнению Геллера. Наиболее мелкие частицы образовывались в золе AgI (наименее растворимая соль), что проявлялось в более высоких значениях светопропускания (наименьшее рассеяние света).

Таблица 3

Зависимость светопропускания (T , %), среднего размера частиц золей галогенидов серебра ($C = 0,03\%$) от растворимости солей

Золь	AgI	AgBr	AgCl
ПР	$8,30 \cdot 10^{-17}$	$5,30 \cdot 10^{-13}$	$1,78 \cdot 10^{-10}$
S , моль/л	$9,11 \cdot 10^{-9}$	$7,28 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$
T , %	87	78	70
Показатель степени x	3,74	3,36	2,26
Средний размер частиц, нм	38	45	80

Сразу после приготовления золей их светопропускание подчиняется уравнению Рэлея, т.е. интенсивность рассеянного света, а соответственно и светопропускание, обратно пропорционально четвертой степени длины волны. Расчет средних размеров частиц возможен лишь в астабилизированных золях, когда размер частиц больше 0,1 длины волны, по уравнению Геллера. С увеличением размеров частиц интенсивность рассеяния становится обратно пропорциональной длине волны в степени, меньшей чем четвертая. В таблице 3 приведены значения степени, в которой длина волны входит в уравнение Геллера, а также найденные из графика средние размеры частиц галогенидов серебра. Частицы хлорида серебра имеют наибольшие размеры, что и приводит к достаточно быстрому разрушению данных золей, поскольку сила тяжести прямо пропорциональна кубу радиуса частицы.

Таким образом, при переходе от йодидов к хлоридам серебра наблюдается снижение как агрегативной, так и седиментационной устойчивости золей.

Далее проведены исследования по изучению влияния электромагнитного поля на устойчивость золей галогенидов серебра. Облучение золей проводили в течение 30 мин. Каждая порция золя подвергалась воздействию поля только одной частоты. Наблюдалось как увеличение пропускания света ($\Delta T = 4 \dots 7\%$), так и его некоторое снижение, не превышавшее 1–2%. Причем максимальное изменение T для разных золей наблюдалось в результате воздействия поля различной частоты и было выражено в разной степени. Из таблицы 4 видно, что максимальный эффект достигается в результате воздействия поля частотой 180 МГц для йодида, для бромидов — 100, 150 МГц, для хлорида — 140, 170 МГц.

Далее при тех частотах, где наблюдались максимальные эффекты, облучение золей проводили в течение 3 ч. Параллельно измеряли пропускание света соответствующих необлученных золей. В течение указанного времени пропускание облученных золей имело более высокие значения, что свидетельствует об их более высокой устойчивости. На рисунке 5 приведены кинетические кривые для облученного и необлученного золей AgBr.

Таблица 4

Частоты электромагнитного поля, соответствующие максимальному увеличению светопропускания золей галогенидов серебра ($C = 0,02\%$)

Золь	Йодид	Бромид		Хлорид	
		100	150	140	170
Частоты, МГц	180	100	150	140	170
ΔT , %	7 ± 2	7 ± 2	4 ± 1	6 ± 1	4 ± 1

Аналогичные кривые получены и для остальных систем. Время выпадения осадка в результате процессов автокоагуляции в облученных золях возрастало в среднем в 2 раза.

Можно предположить, что в результате воздействия поля происходит усиление взаимодействия между молекулами воды, что приводит к ослаблению связей между молекулами воды и ионами. В результате уменьшается степень гидратации ионов и, как следствие, растворимость солей серебра, а адсорбционная способность потенциалопределяющих ионов Cl^- , Br^- и I^- возрастает, поскольку гидратация ионов препятствует адсорбции ионов на поверхности твердой фазы.

Выводы

1. Устойчивость золей галогенидов серебра снижается при увеличении их концентрации. Скорость автокоагуляции максимальна в золях хлорида серебра.
2. Устойчивость золей возрастала с уменьшением растворимости галогенидов серебра, что обусловлено образованием более мелких частиц. Дополнительным фактором устойчивости золей бромидов и йодидов серебра является более высокая адсорбционная способность I^- и Br^- ионов.
3. В результате облучения электромагнитным полем процессы автокоагуляции либо существенно замедляются, либо несколько ускоряются в зависимости от частоты ЭМП. Частоты, соответствующие максимальному изменению оптических свойств золей, зависят от природы аниона.

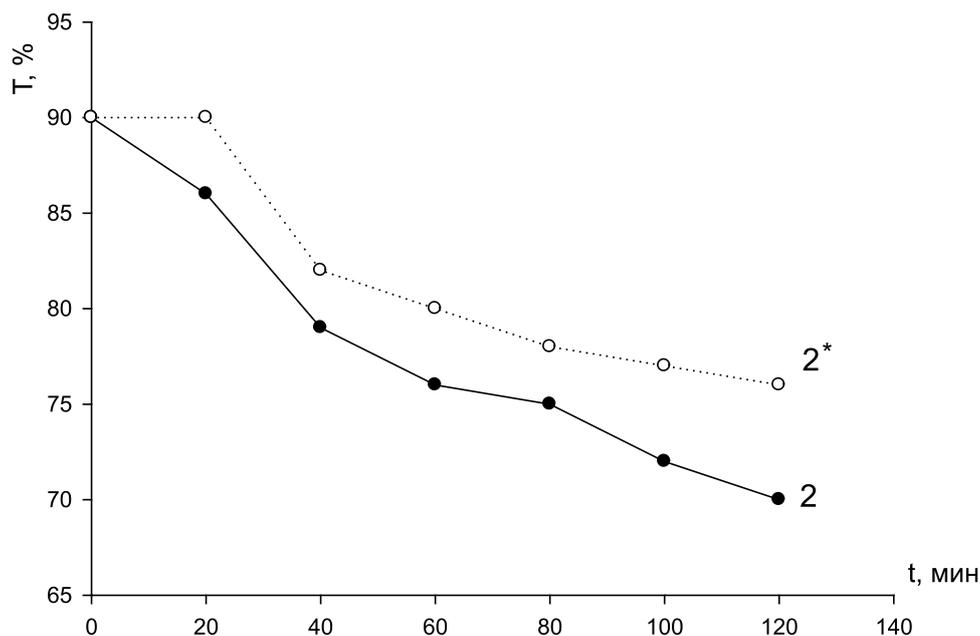


Рис. 5. Изменение во времени светопропускания облученного (2*) и необлученного (2) золей AgBr ($C = 0,02\%$) при частоте 150 МГц

Библиографический список

1. Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. — Л., 1973.
2. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. — М., 2007.
3. Гаева Г.Л. Теория образования и роста кристаллических галогенидов серебра : монография. — Л., 1985.
4. Стась И.Е., Репейкова Л.Ю., Шипунов Б.П., Богачева С.В. Исследование влияния электромагнитного поля на седиментационную и агрегативную устойчивость золя йодида серебра // Известия Алт. гос. ун-та. — 2011. — № 3.
5. Стась И.Е., Репейкова Л.Ю. Физико-химические закономерности эволюции коллоидных наносистем в жидкой дисперсионной среде под влиянием электромагнитных полей : монография. — Барнаул, 2013.