

Министерство образования Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по курсу «Химия воды»
для студентов специальностей
290800 и 013100

Одобрено
Редакционно-издательским советом
Саратовского государственного
технического университета

Саратов 2002

Цель работы: Методические указания предназначены для изучения вопросов, связанных с грубодисперсным и коллоидным состоянием вещества. В работе рассматриваются механизм образования коллоидных частиц, основные свойства коллоидных и грубодисперсных систем, условия устойчивости коллоидных систем и методы их разрушения. Приведены примеры способов очистки водных и воздушных сред от коллоидных и грубодисперсных частиц. В практической части работы студенты осваивают ряд методов получения дисперсных систем, изучают влияние различных факторов на процесс коагуляции зелей.

1. Общая характеристика дисперсных систем

Дисперсные системы образуются в том случае, когда одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом веществе и между ними имеется граница раздела. Степень раздробленности частиц называется степенью дисперсности ($D=1/d$, где d – диаметр частицы). Среда, в которой находится раздробленное (диспергированное) вещество, называется дисперсионной средой, а раздробленное вещество в виде частиц разных размеров – дисперсной фазой. Дисперсные системы представляют основу всего биологического мира, велика их распространенность и в технике.

Дисперсионные системы, прежде всего, классифицируют по размеру частиц дисперсной фазы (табл. 1). Кроме того, их разделяют на группы, отличающиеся по природе и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по размеру частиц

Системы	Диаметр частиц, м	Тип системы, пример
Грубодисперсные системы	$10^{-7} \div 10^{-5}$	Т/Ж – взвесь, суспензия (взмученная глина в воде); Ж/Ж – эмульсия (капли масла в воде). Системы неустойчивы. Частицы видны в оптический микроскоп
Коллоидные системы	$10^{-8} \div 10^{-7}$	Частицы в оптическом микроскопе не обнаруживаются. Системы относительно устойчивы, но со временем разрушаются. При получении коллоидных систем затрачивается внешняя энергия
Истинные растворы	$< 10^{-9}$	Молекулярно-дисперсные, или ионно-дисперсные системы. Растворы устойчивы, не разрушаются, получаютса самопроизвольно.

1.1. Грубодисперсные системы.

К грубодисперсным относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размеры не менее 10^{-5} м. К ним относятся эмульсии, пены, суспензии, порошки. Эмульсиями называются грубодисперсные системы из несмешивающихся жидкостей (Ж/Ж). В таких системах, состоящих, например, из двух жидкостей, одна из них (дисперсная фаза) взвешена в другой (дисперсной среде) в виде капелек. Размеры капелек различны и могут достигать 5000 мкм и более, что превышает верхний предел размеров коллоидных частиц (100 мкм).

Эмульсии имеют выраженную поверхность раздела, неустойчивы и нуждаются в стабилизаторах (эмульгаторах). Эмульсии могут образовывать только взаимно нерастворимые жидкости. Чаще всего эмульсии состоят из воды и жидкости, которую принято называть «масло». Молекулы масла менее полярны, чем молекулы воды. Возможны два типа эмульсий: масло в воде (м/в) и вода в масле (в/м).

При энергичном взбалтывании смесей, состоящих из воды и масла, компонент, содержащийся в меньшем количестве, дробится на мельчайшие капельки, распределяющиеся по всему объему. Образуется эмульсия, в которой капельки жидкости (дисперсная фаза) по свойствам очень сходны с частицами гидрофобного коллоида. Главным фактором их устойчивости является заряд.

1.2. Эмульгаторы

Достаточно устойчивую и концентрированную эмульсию можно приготовить лишь при добавлении стабилизатора (эмульгатора). В зависимости от типа желаемой эмульсии следует брать гидрофильные и гидрофобные эмульгаторы той или иной степени дисперсности. Эмульгаторы не только сообщают капельками эмульгируемой жидкости заряд, но, главным образом, создают вокруг них своеобразную оболочку, препятствующую коалесценции. Гидрофильные эмульгаторы необходимы для стабилизации эмульсий типа м/в. Молекулы гидрофильных эмульгаторов будут находиться большей своей частью в воде. В результате вокруг капельки масла образуется сплошной слой эмульгатора, сообщаящий ей некоторую гидрофильность и повышающий ее устойчивость (рис.1).

Гидрофобные эмульгаторы стабилизируют эмульсии типа в/м: их молекула, находящаяся большей своей частью в дисперсионной среде (масле), удерживается на поверхности капелек воды своей гидрофильной группировкой (рис.2). В результате вокруг каждой капельки воды образу-

ется плотная оболочка из молекул эмульгатора, препятствующая слиянию дисперсной фазы (воды).

Эмульгаторы разных классов соединений могут сообщать системе различную степень дисперсности (табл. 2).

Таблица 2

Дисперсность эмульгации для различных типов веществ

Дисперсность эмульгации	Эмульгаторы для эмульсии типа м/в	Эмульгаторы для эмульсии типа в/м
Грубая	CaCO ₃ , CaSO ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃ , SiO ₂ , глина и др.	Hgl ₂ , PbO, сажа и др.
Коллоидная	Альбумин, крахмал, лецитин, желатин и др.	Смолы, каучук, холестерин и др.
Молекулярная	Мыла щелочных металлов, красители	Мыла многовалентных металлов

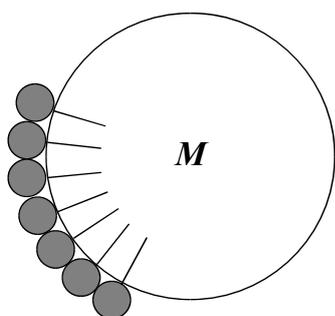


Рис. 1. Эмульсия типа м/в – гидрофильный эмульгатор.

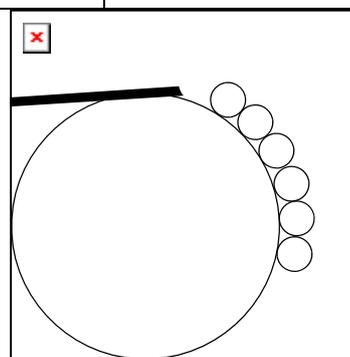


Рис. 2. Эмульсия типа в/м – гидрофобный эмульгатор.

Тип эмульсии определяется добавленным стабилизатором: если к смеси равных объемов воды и бензола добавить гидрофильный эмульгатор, то образуется эмульсия типа м/в, добавление гидрофобного эмульгатора приводит к возникновению эмульсии типа в/м. Образование эмульсии происходит и при отмывании жирных пятен мылом.

1.3. Пены, суспензии, порошки

По своему строению к эмульсиям приближаются пены. Отдельные пузырьки газа в жидкости представляют собой обычную эмульсию, пены же характеризуются сплошным ячеистым строением и наличием газовой дисперсной фазы. Устойчивые пены образуются в присутствии поверхностно – активных веществ (мыла, белки и т.п.).

Примером практического использования пенообразования являются огнетушители, в которых дисперсной фазой образующихся пен служит

CO₂. Пенообразование используется и в ряде отраслей промышленности, например, для обогащения руд способом флотации.

К грубодисперсным системам могут быть отнесены также *суспензии* и *порошки*.

Многие вещества применяются в сельском хозяйстве и промышленности в порошкообразном состоянии, например, минеральные удобрения, пылевидные топлива, сухие краски, сажа, цемент, мел, мука и др. Размеры частиц порошков колеблются в широких пределах (от 0,1 до 200 мкм).

Суспензиями называются грубодисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердое вещество. Суспензии, как правило, седиментационно неустойчивы и твердая фаза оседает (или всплывает, в зависимости от плотности твердой фазы) под действием силы тяжести частиц. Примером суспензий могут служить суспензии минеральных частиц в воде, сажи в воде и др.

1.4. Аэрозоли

Дисперсные системы, у которых дисперсионной средой является газ, называются *аэрозолями*. Диспергированным веществом в аэрозолях могут быть частицы твердого вещества (дым и др.), а также капельки жидкости (облака, туман и др.). Устойчивость аэрозолей объясняется наличием электрического заряда, возникающего на поверхности раздела двух фаз, а, кроме того, каждая частичка твердого или жидкого вещества адсорбирует на своей поверхности газ, в результате чего образуется оболочка, которая препятствует их объединению и, следовательно, быстрому оседанию.

Аэрозоли широко применяются в военном деле (дымовые завесы и др.), в сельском хозяйстве и других отраслях народного хозяйства.

Большое значение имеет распыление различных дезинфицирующих веществ: инсектицидов, гербицидов и т. п. при борьбе с вредителями (насекомыми, грибками, сорняками, микробами и др.).

При разжигании костров в садах над определенным участком земли образуется стелющийся слой дыма, который задерживает теплоотдачу земли. На частицах аэрозоля окутывающих деревья, происходит интенсивная конденсация водяных паров, и при этом выделяется скрытая теплота парообразования. Это предохраняет растения от замерзания.

Некоторые аэрозоли могут быть вредны для здоровья человека. Дым производства загрязняет рабочие помещения и окрестности предприятий, уничтожает растительность и отрицательно влияет на здоровье населения. В промышленных городах при наличии в атмосфере больших количеств аэрозолей (дыма, пыли и т.п.) и влажности воздуха происходит образование туманов (например, в Лондоне; в местностях, где происходили извержения вулканов и т.п.).

Пыль, образующаяся при работе дробильных машин, создает антисанитарные условия для труда человека, особенно при несоблюдении соответствующих правил техники безопасности. Очень опасны аэрозоли, содержащие мельчайшие частички окислов некоторых металлов (Pb, Zn и др.), кремнезема (SiO_2), которые, попадая в легкие, разрушают легочную ткань, а также понижают сопротивляемость организма в отношении легочных инфекций.

Образование аэрозолей в угольных шахтах, мукомольных и сахарных предприятиях может вызывать взрывы, так как дисперсная фаза этих аэрозолей обладает большой удельной поверхностью. В результате огромной площади соприкосновений аэрозолей с воздухом и малой теплопроводности процессы окисления частиц аэрозолей протекают с большой скоростью, что сопровождается разогреванием системы, а затем взрывом. Взрывы могут быть локализованы добавлением к указанным аэрозолям, какой-нибудь индифферентной пыли. Так, например, в шахтах подвешивают ящики с известковой пылью, которая высыпается при локальном взрыве, и ограничивает его дальнейшее распространение.

2. Коллоидные системы

Свойства коллоидных частиц зависят не только от размеров частиц, обуславливающих системе кинетическую устойчивость, но и в гораздо большей степени от наличия поверхностей раздела со значительной свободной поверхностной энергией. Из термодинамики же известно, что все системы, обладающие избыточной поверхностной энергией, неустойчивы. Следовательно, коллоидные растворы – принципиально неустойчивые системы. Они стремятся к самопроизвольному уменьшению межфазной поверхности, то есть к снижению дисперсности. Свойство коллоидных систем увеличивать размер частиц путем их агрегации называется *агрегативной неустойчивостью*. Агрегативная неустойчивость, свойственная коллоидным системам, преодолевается путем адсорбции ионов или молекул на частицах дисперсной фазы. Если раздробить 1 см^3 вещества до размера коллоидной частицы, то суммарная площадь всех граней дисперсной фазы составит от 60 до 600 м^2 . В этом случае частицы приобретают избыточную энергию, вследствие чего увеличивается адсорбция, и на поверхности частиц скапливаются адсорбированные частицы из данной фазы, или из граничащей фазы. Избирательная адсорбция на поверхности частиц полярных молекул или ионов приводит к появлению электрического потенциала, что не дает частицам слипаться друг с другом, что увеличивает агрегативную устойчивость системы. Агрегативно устойчивая коллоидная система должна состоять из трех компонентов: диспергированных частиц, среды и стабилизатора.

По характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные растворы можно подразделить на лиофобные (когда частицы дисперсной фазы не взаимодействуют или слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; они устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов; получаются с затратой энергии) и лиофильные коллоиды (растворы высокомолекулярных соединений – ВМС), которые могут образовываться самопроизвольно, благодаря сильному взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Они способны сохранять агрегативную устойчивость без стабилизатора в двухкомпонентном растворе. Леофильные системы термодинамически устойчивы ($\Delta G \leq 0$) и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Так, мыла, многие глины (например, бентонитовая) самопроизвольно «распускаются» в воде, а ВМС растворяются в «хорошем» растворителе до отдельных макромолекул.

Для лиофобных частиц характерной единицей структуры является мицелла (сложный многокомпонентный агрегат с переменным числом адсорбированных ионов или молекул). Растворы ВМС представляют собой истинные растворы.

2.1. Методы получения лиофобных коллоидов

Коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо раздроблением частиц грубодисперсных систем, то есть можно различить методы конденсации и дисперсионные методы. В отдельную группу может быть выделен метод получения с помощью пептизации. Во всех случаях примеси должны быть удалены.

2.1.1. Методы конденсации

2.1.1.1. Метод физической конденсации.

Этот метод основан на конденсации паров в вакууме на поверхности сосуда, охлажденного жидким воздухом (рис. 3). Для этого в отростках 1 и 3 прибора подвергаются испарению одновременно диспергируемое вещество (например, натрий) и дисперсионная среда (например, бензол) при температуре 673 К. Пары этих веществ конденсируются на поверхности сосуда 4, охлаждаемого жидким воздухом до 197 К., при этом охлажденный твердый бензол, намерзающий на стенках, содержит затвердевший натрий. После удаления из сосуда 4 жидкого воздуха температура постепенно повышается, оттаявшая смесь бензола с натрием попадает в отросток 2, образуя коллоидный раствор натрия в бензоле.

При замене одного растворителя другим можно перевести растворенное вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном раздроблении в коллоидное раздробление. Для этого необходимо иметь два смешивающих-

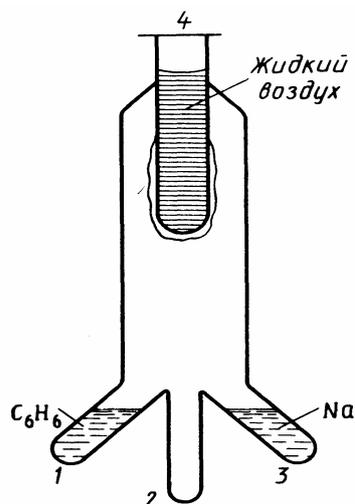


Рис. 3. Схема прибора С.З. Рогинского:
1,3 – отростки для C_6H_6 и металлического Na;
2 – отросток для сбора коллоидного раствора;
4 – пробирки с жидким воздухом

ся между собой растворителя, один из которых хорошо растворяет вещество, а другой – не растворяет. Так, мастика хорошо растворима в спирте и почти не растворима в воде. При добавлении спиртового раствора мастики в воде происходит резкое понижение растворимости мастики, в результате чего молекулы соединяются в коллоидные частицы. Также получают коллоидные растворы серы или канифоли.

2.1.1.2. Методы химической конденсации.

К этой группе относятся методы, основанные на проведении в растворе химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или труднорастворимых веществ. Так, красный золь золота получают восстановлением соли золота формальдегидом до металлического золота с образованием золя золота по схеме:



На образующихся частичках (кристалликах золота) адсорбируются ионы AuO_2^- . Аналогичным образом получают желто-коричневый золь серебра.

При действии на каменную соль $NaCl$ радиоактивного излучения выделяется металлический натрий, который, распределяясь в кристаллической среде, обуславливает голубое окрашивание кристаллов.

Золи образуются также в результате химической реакции двойного обмена между двумя растворимыми веществами, в результате которых образуется нерастворимое вещество, которое при соответствующих условиях превращается в коллоидный раствор. Например, получение золя хлорида серебра идет по реакции:



Процесс гидролиза различных растворимых соединений часто сопровождается образованием нерастворимых веществ, которые превращаются в коллоидные растворы. Так, например, при гидролизе хлорида железа (III), образуется нерастворимый гидроксид железа (III), большое число молекул которого образует коллоидные частицы.

2.1.2. Дисперсионные методы

2.1.2.1. Метод механического раздробления

В основе этих методов лежит раздробление твердых тел до частиц коллоидного размера и образование, таким образом, коллоидных растворов. Процесс раздробления можно осуществить следующими методами: механическим дроблением, электрическим раздроблением, действием ультразвука. Механическое раздробление проводят в коллоидных мельницах (см. рис. 4). Частички вещества в предварительно измельченном виде смешиваются с соответствующей жидкостью, содержащей стабилизатор, и в виде взвеси подаются через загрузочное отверстие. При помощи быстро вращающихся лопастей взвесь приводится в быстрое вращение, в результате чего частицы вещества приобретают скорость и, ударяясь о неподвижные выступы, разбиваются на мелкие частицы.

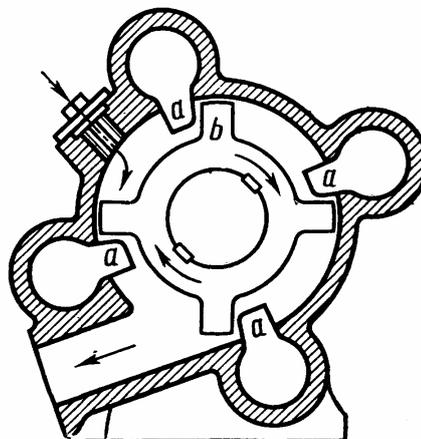


Рис. 4. Схема коллоидной мельницы:
a – неподвижные выступы
b – лопасти

2.1.2.2. Получение коллоидных частиц методом электрического распыления.

Этот метод состоит в том, что через какую – либо дисперсионную среду (воду, например) пропускают электрический ток между электродами, изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить. Так, для получения золя платины используют платиновые электроды, пропуская между ними электрическую дугу. При этом один электрод распыляется.

2.1.2.3. Получение коллоидных растворов с помощью ультразвука.

Колебания воздуха с большой частотой ($10^5 \div 10^6$ Гц) называются ультразвуковыми волнами, которые образуются благодаря применению так называемых пьезоэлектрических осцилляторов. При этом взвесь грубодисперсного вещества под действием ультразвуковых волн размельчается до коллоидного состояния. Этим методом можно получить коллоидные растворы смол, гипса, графита, металлов, красителей, крахмала и многих других веществ.

2.1.2.4. Метод пептизации.

В отличие от других методов образования коллоидных растворов при пептизации не происходит изменения степени дисперсности частиц. Ионы пептизатора хорошо адсорбируются на поверхности коллоидных частиц осадка и обуславливают их переход в золь. Различают непосредственную (если на поверхности частиц адсорбируется непосредственно добавленный пептизатор) и посредственную пептизацию (на поверхности адсорбируется продукт взаимодействия пептизатора с веществом дисперсной фазы)

Пример непосредственной пептизации – диспергирование студенистого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии на него FeCl_3 .

Примером посредственной пептизации может служить получение того же золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии разбавленной соляной кислоты. При этом часть молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаимодействует с соляной кислотой с образованием FeOCl , адсорбируясь на поверхности частиц осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, переводят его в коллоидное состояние.

2.2. Строение коллоидных частиц.

В основу современных представлений о строении коллоидных частиц легли работы советских ученых А.В. Думанского, Н.П. Пескова, С.М.Липатова, А.Н. Фрумкина, а также зарубежных исследователей Паули, Фаянса, Кройта и др. Строение коллоидных частиц удобнее рассматривать, если проследить процессы образования частиц.

Образование коллоидной частицы AgI происходит в результате реакции:



Молекулы AgI объединяются в практически нерастворимые частицы, в которых ионы Ag^+ и I^- образуют кристаллическую решетку. Электронно-микроскопические исследования показали, что новообразованные частицы вначале имеют аморфное строение, затем постепенно в них происходит кристаллизация. Если AgNO_3 и KI взяты в эквивалентных количествах, то частицы-кристаллы растут, достигая значительной величины, превосходящей размеры коллоидных частиц, и быстро выпадают в осадок. Если же одно из исходных веществ взято в небольшом избытке, то оно служит стабилизатором, сообщаям устойчивость коллоидным частицам AgI . Так, при избытке AgNO_3 в растворе будет находиться большое количество ионов Ag^+ и NO_3^- . Однако построение кристаллической решетки AgI согласно *правилу Панета-Фаянса* может идти только за счет ионов, входящих в ее состав: в данном случае за счет ионов Ag^+ .

Ионы Ag^+ будут продолжать достраивать кристаллическую решетку ядра, прочно входя в его структуру и сообщая ему электрический заряд (рис. 5 – I), определяющий так называемый электротермодинамический

потенциал. В связи с этим ионы, достроившие кристаллическую решетку ядра, называются потенциалопределяющими ионами (рис. 5 – IIa). Величина электротермодинамического потенциала (ϕ или E-потенциала) у многих коллоидных частиц достигает 1 В. Частицы с таким относительно высоким зарядом будут притягивать оставшиеся в растворе противоположно заряженные (называемые, поэтому противоионами) ионы NO_3^- (рис. 5 – IIб).

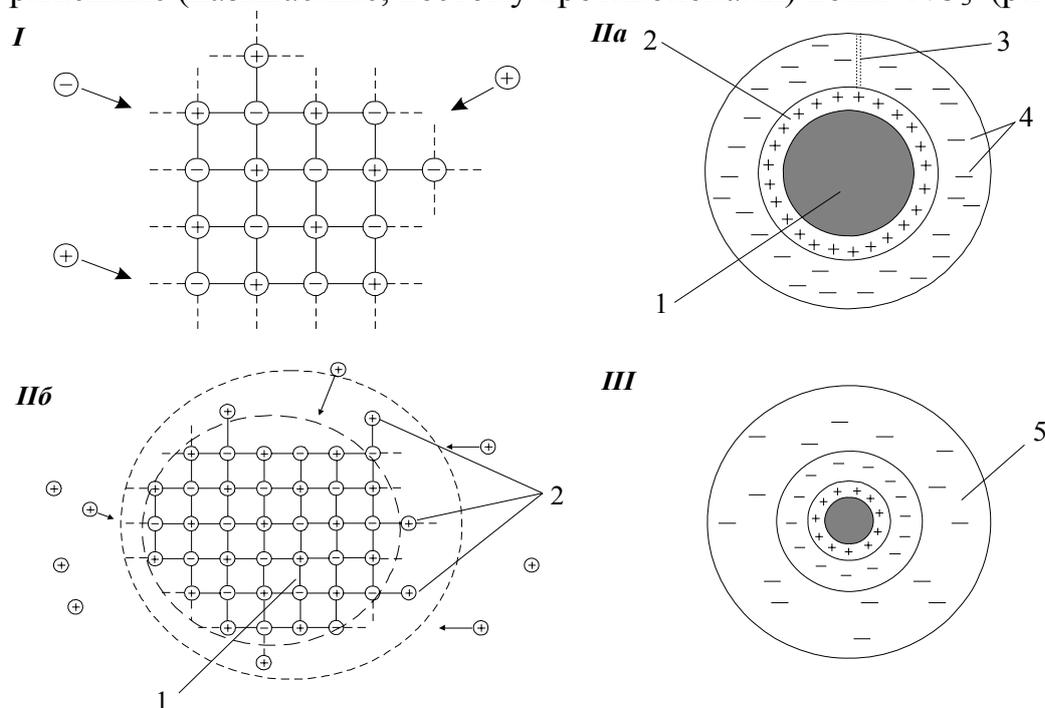


Рис. 5. Образование мицеллы AgI в избытке AgNO_3 :

I – образование ядра по типу кристаллической решетки; *II* – образование адсорбционного слоя; а – присоединение к ядру потенциалопределяющих ионов, достраивающих кристаллическую решетку: 1 – электронейтральное ядро; 2 – зона достройки ядра потенциалопределяющими ионами; б – адсорбция противоионов: 3 – адсорбционный слой; 4 – противоионы адсорбционного слоя; *III* – завершение построения коллоидной мицеллы; 5 – диффузный слой, состоящий из противоионов, не вошедших в адсорбционный слой гранулы.

Начинается процесс адсорбции противоионов, в результате которого установится динамическое равновесие между адсорбированными и свободными ионами. Основная часть всех противоионов, адсорбированная на ядре коллоидной частицы, образует вместе с потенциалопределяющими ионами адсорбционный слой или плотную часть *двойного электрического слоя*. Ядро и адсорбционный слой вместе составляют гранулу.

Строение электрического двойного слоя можно представить в виде следующей схемы (рис 6). На поверхности твердой фазы находятся потенциалопределяющие ионы 1. Противоионы распределяются между двумя

слоями: часть противоионов входит в *адсорбционный слой 2*, толщина его очень невелика и противоионы распределяются в нем в плоскости параллельной поверхности твердой фазы, другая часть противоионов образует *диффузный слой 3* с закономерно убывающей концентрацией ионов.

Потенциалопределяющие ионы создают поверхностный заряд; противоположный по знаку заряд сосредоточен в жидкой фазе. Разность потенциалов между твердой фазой и раствором – термодинамический потенциал – имеет какое-то определенное значение $E(\varphi)$. По мере удаления от поверхности твердой фазы термодинамический потенциал уменьшается. В адсорбционном слое он уменьшается по прямой, как в плоском конденса-

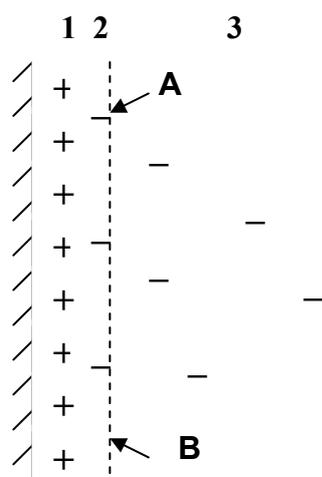


Рис. 6. Строение двойного электрического слоя:
1 – потенциалопределяющие ионы; 2 – адсорбционный слой противоионов; 3 – диффузный слой противоионов;
AB – плоскость скольжения

торе. В диффузном же слое снижение потенциала происходит по кривой, так как противоионы в нем распределены неравномерно.

Наибольший интерес представляет потенциал на границе скольжения AB. При движении дисперсной фазы в электрическом поле (электрофорезе) часть жидкости вместе с адсорбционным слоем противоионов перемещается вместе с ней. Потенциал на границе скольжения определяет скорость перемещения фаз при наложении электрического поля, т.е. является причиной всех электрокинетических явлений. Этот потенциал получил название *электрокинетического потенциала* или ξ -*потенциала* (*дзета-потенциала*). Электрокинетический потенциал является частью термодинамического потенциала и поэтому всегда меньше его. Значение его определяется числом противоионов диффузного слоя. Если по каким-либо причинам диффузный слой сжимается, то часть ионов из него переходит за границу скольжения в слой адсорбционный. Термодинамический потенциал (φ) при этом не изменится, а электрокинетический – уменьшается (см. рис. 7). Чем меньше толщина диффузного слоя, тем больше противоионов этого слоя перейдет за границу скольжения и тем меньше значение электрокинетического потенциал Гранула имеет электрический потенциал того же знака, что и E-потенциал, но величина его меньше и зависит от количе-

ства противоионов в адсорбционном слое. Так если 90% их адсорбировано, то потенциал гранулы составит 10% от E-потенциала.

Рис. 7. а) зависимость потенциала двойного электрического слоя от расстояния x от поверхности твердой фазы
б) Кривые снижения E (ϕ)-потенциала при сжатии диффузного слоя

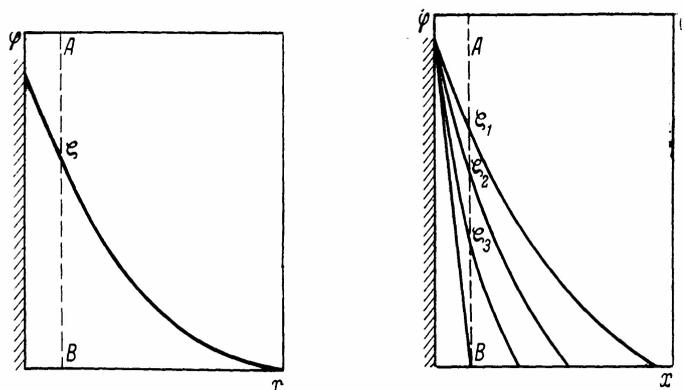
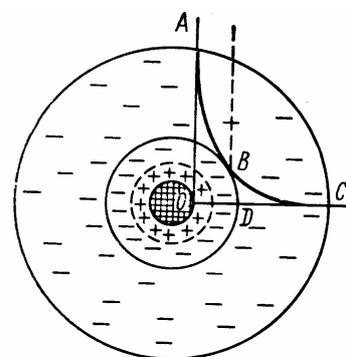
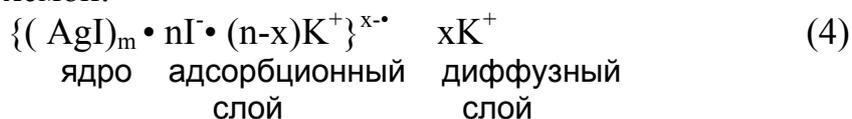


Рис.8. Падение электрических потенциалов мицеллы: OA – максимальный электродинамический потенциал на поверхности ядра мицеллы; AB – падение потенциала в адсорбционном слое; DB – электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) на поверхности гранулы; BC – падение потенциала в диффузном слое



Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу (рис.1, III). Толщина диффузного слоя различна, так как зависит от ионной силы раствора: чем ионная сила выше, тем толщина слоя меньше. Концентрация противоионов в диффузном слое убывает по направлению к периферии; соответственно к этому убывает и потенциал частицы, падая на границе диффузного слоя до нуля. Таким образом, мицелла всегда электронейтральна. Если переместить в адсорбционный слой большое количество противоионов, то дзета-потенциал, измеряемый на поверхности гранулы, уменьшается. Величина E-потенциала, зависящая от количества потенциалопределяющих ионов, меняться не будет.

Устойчивость коллоидных растворов обусловлена присутствием стабилизатора, т.е. электролита, и зависит от величины заряда гранулы. Чем выше этот потенциал, тем сильнее оказываются силы взаимного отталкивания частиц. Исходя из строения коллоидных мицелл AgI в избытке AgNO₃, легко представить строение других мицелл. Строение мицелл AgI в избытке KI можно изобразить схемой:

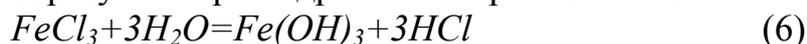


Потенциалопределяющими ионами являются Γ , а противоионами - K^+ . Если все противоионы K^+ из диффузного слоя переместятся в адсорбционный, то потенциал снизится до нуля и гранула станет электронейтральной (или изоэлектрической):



Строение мицеллы $Fe(OH)_3$.

Гидроокись железа образуется при гидролизе хлорного железа:



Продукты реакции взаимодействуют:



Образующая хлорокись железа является стабилизатором:



Потенциалопределяющим ионом будет FeO^+ , так как ион Cl^- не входит в состав ядра коллоидных частиц, отсюда их строение должно быть



Форма коллоидных частиц далеко не всегда шарообразна. Они могут иметь форму листочков (золото) и палочек.

2.3. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

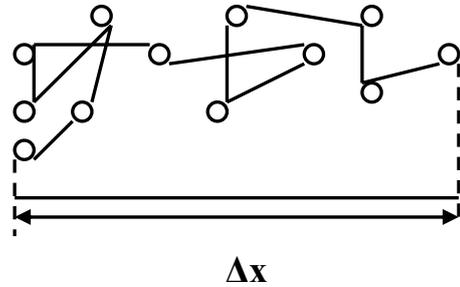
К молекулярно-кинетическим свойствам относят такие свойства, как диффузия, осмотическое давление, распределение частиц по высоте (гипсометрическое распределение). В коллоидных системах эти свойства определяются движением частиц дисперсной фазы – броуновским движением.

Современная теория броуновского движения, разработанная Эйнштейном и Смолуховским, считает, что оно имеет молекулярно-кинетическую природу, то есть является следствием теплового движения молекул дисперсионной среды. Если частица дисперсной фазы достаточно мала, то вследствие ударов, наносимых ей молекулами среды со всех сторон, она будет перемещаться в разных направлениях. Число ударов, которые испытывает частица со стороны молекул, огромно и поэтому частица, перемещаясь, все время меняет свое направление и скорость. Путь частицы измерить невозможно и обычно определяют расстояние, на которое она смещается в единицу времени. Для количественных расчетов используют понятие средний сдвиг $\pm \Delta x$, представляющий собой проекцию расстояния между двумя положениями частиц А и В за время t двух последовательных наблюдений. Формулу для среднеквадратичного смещения частицы, вычисленного из большого числа измерений Δx за промежутки времени t , можно найти из уравнения А. Эйнштейна:

$$\frac{\Delta \bar{x}^2}{t} = \frac{RT}{3\pi N_A \eta r} \quad (10)$$

где t -время, N_A - число Авогадро, η - вязкость среды, r - радиус частиц дисперсной фазы, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Рис. 9. Схема броуновского движения частицы



Средний квадратичный сдвиг вычисляется по уравнению:

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots + \Delta x_n^2}{n}}, \quad (11)$$

где $\Delta x_1^2, \Delta x_2^2 \dots$ – отдельные проекции смещения; n – число таких проекций, взятых для расчета.

Броуновское движение является причиной диффузии частиц в коллоидных системах. Диффузия – самопроизвольное выравнивание концентраций – наблюдается в любых дисперсных системах, частицы которых находятся в движении. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций и температуре, обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды и размеру диффундирующих частиц. Скорость диффузии коллоидных частиц намного меньше, чем скорость диффузии в молекулярных или ионных растворах. А. Эйнштейн установил связь коэффициента диффузии D со средним сдвигом:

$$\Delta \bar{x}^2 = 2Dt. \quad (12)$$

Коллоидные растворы отличаются от истинных очень маленьким осмотическим давлением, которое по Вант-Гоффу определяется уравнением:

$$\pi = cRT, \quad (13)$$

где π – осмотическое давление золя, c – число молей вещества в 1 л раствора.

Это уравнение можно записать и так:

$$\pi = m_0 RT / M \quad (14)$$

где m_0 – масса вещества, растворенного в 1 л, которую можно представить как $m_0 = mv$; m – масса одной частицы; v – частичная концентрация; M – масса 1 моля растворенного вещества.

Масса 1 моля растворенного вещества M равна произведению mN_A , где N_A – число Авогадро. Тогда

$$\pi = vRT / N_A \quad (15)$$

Следовательно, осмотическое давление зависит только от числа частиц в единице объема раствора и не зависит от природы и размера частиц. При одинаковой массовой концентрации частичная концентрация коллоидных растворов всегда меньше, чем у растворов истинных, поэтому и осмотическое давление коллоидных растворов должно быть небольшим.

Для двух коллоидных растворов с одинаковой массовой концентрацией, исходя из уравнения (15), можно записать:

$$\pi_1 / \pi_2 = v_1 / v_2. \quad (16)$$

Если принять, что коллоидные частицы имеют форму шара, то масса одной частицы равна:

$$m = 4/3\pi r^3 \rho, \quad (17)$$

где r – радиус частицы, ρ – плотность вещества дисперсной фазы. Тогда частичная концентрация составит:

$$v = m_0 / 1,33\pi r^3 \rho. \quad (18)$$

Подставляя значения частичных концентраций в уравнение (16), получим:

$$\pi_1 / \pi_2 = r_2^3 / r_1^3. \quad (19)$$

Осмотическое давление коллоидного раствора обратно пропорционально кубу радиуса частиц дисперсной фазы. Этим объясняется не только малое осмотическое давление коллоидных систем, но и его непостоянство. В коллоидных системах очень легко идет агрегация (деагрегация) частиц, размер их увеличивается (или уменьшается), соответственно изменяется и осмотическое давление.

2.4. Диализ

Диализ – это отделение коллоидных частиц от электролитов или молекулярных частиц от дисперсионной среды, в которой они растворены. Простейшая установка для диализа представляет собой мешочек из полупроницаемого материала (например, целлофана или пергаментной бумаги), погруженной в дисперсионную среду. Ионные и молекулярные частицы способны диффундировать через стенки мешочка в дисперсионную среду. Коллоидные частицы остаются внутри мешочка.

Диализ может использоваться, например, для удаления избыточных ионов H^+ из золя, содержащего коллоидные частицы оксида железа (III), который стабилизирован этими ионами.

Диализ – довольно медленный процесс. Чтобы добиться достаточно полного удаления неколлоидного вещества, приходится часто менять дисперсионную среду. Но если коллоидное вещество представляет собой электролит, диализ можно ускорить, применяя вариант методики, который называется *электродиализ*. Электродиализ одно время использовался для промышленного получения пресной воды из засоленных грунтовых вод

или из морской воды. Однако в последствии были предложены более экономичные методы обессоливания воды.

Диализ находит применение в медицине для поддержания больных, почки которых не справляются со своей функцией. Процесс, основанный на использовании диализа для удаления токсичных продуктов обмена веществ из крови, называется *гемодиализом*. Специальный диализер представляет собой искусственную почку. Токсичные продукты диффундируют через мембрану из крови в изотонический раствор. Поры мембраны настолько малы, что не пропускают кровяные тельца и белки в раствор. Очищенная кровь возвращается в тело пациента через вену.

2.5. Седиментационное равновесие

На коллоидные частицы, распределенные в дисперсионной среде, действуют две силы в противоположных направлениях. Под действием силы тяжести частицы стремятся осесть на дно – *седиментировать*. Силы диффузии, наоборот, стремятся распределить частицы равномерно по всему объему системы. В результате в системе установится определенное равновесное распределение частиц по высоте – седиментационное равновесие. Для газов распределение молекул по высоте подчиняется гипсометрическому закону Лапласа:

$$\ln p_0 / p = Mgh/RT, \quad (20)$$

где p_0 – давление газа на начальном уровне, p – давление газа на высоте h ; M – масса 1 моля газа.

Поскольку давление газа пропорционально числу молекул в единице объема, а $M=mN_A$, то применительно к коллоидным системам гипсометрический закон можно написать в следующем виде:

$$\ln(v_0 / v) = mN_Agh / RT, \quad (21)$$

где v_0 и v – частичная концентрация на начальном уровне и на высоте h , m – масса одной частицы.

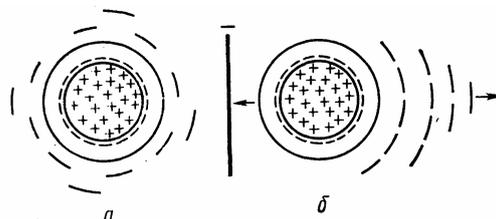
Равновесное распределение в коллоидных системах достигается очень медленно, его легко нарушают сотрясения, толчки, конвективные потоки. Способность дисперсных систем сохранять определенное распределение частиц по объему называется седиментационной или кинетической устойчивостью. Кинетическая устойчивость коллоидных систем зависит от размеров их частиц: чем меньше частицы, тем больше кинетическая устойчивость.

2.6. Электрокинетические явления

Наличие электрического заряда у коллоидных частиц (гранул) обуславливает возможность движения их в постоянном электрическом поле (рис. 10). При этом противоионы диффузного слоя движутся в направле-

нии, противоположном грануле. При диффузии и броуновском движении перемещение коллоидных мицелл происходит вместе с их диффузными слоями. Поскольку противоионы увлекают с собой гидратные оболочки, происходит перемещение молекул воды к полюсу, заряженному одноименно с гранулой.

Рис. 10. Схема электрофореза:
 а – мицелла вне электрического поля;
 б – мицелла в электрическом поле



Движение заряженных коллоидных частиц, а также частиц грубых взвесей к противоположно заряженному электроду называется *электрофорезом*. Перемещение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсионной фазы к электроду, происходящее под влиянием внешней разности потенциалов, называется *электроосмосом*.

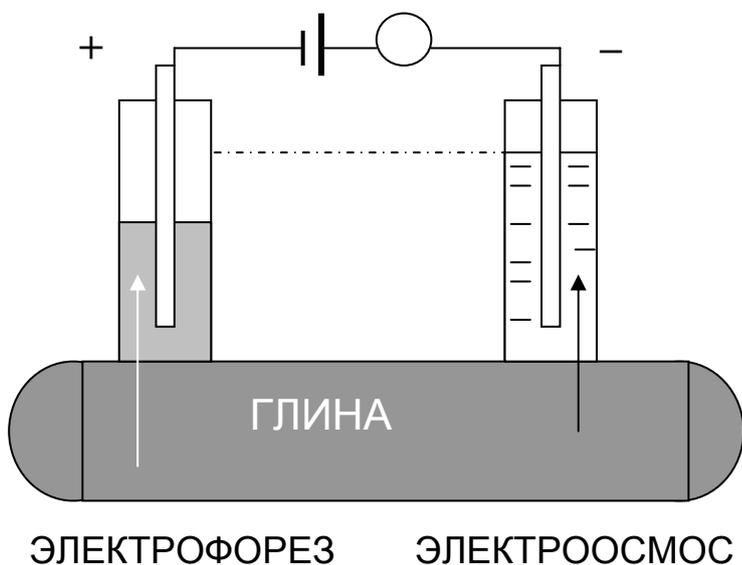


Рис. 11. Опыт Рейсса

Впервые эти два явления наблюдал в 1807-1809 гг. проф. Московского университета Ф. Рейсс. Он поместил в кусок сырой глины две стеклянные трубки (рис.11), заполнил их водой и в нижние части насыпал небольшое количество песка (для предотвращения взмучивания). В трубки были введены электроды. При пропускании постоянного тока, отрицательно заряженные частицы глины мигрировали к аноду, что внешне выразилось в появлении мути в анодной трубке (электрофорез), а противоионы, гидратированные дипольными молекулами воды – к катоду. В катодном сосуде при этом повышался уровень воды (электроосмос).

Коллоидные частицы в электрическом поле перемещаются с постоянной скоростью к одному из электродов. Явление переноса частиц дисперсионной фазы в электрическом поле получило название *электрофореза* или *катафореза*. Рейсс наблюдал также движение жидкости в капиллярно-

пористых телах под влиянием внешнего электрического поля (рис.11). В колоне трубки с отрицательным электродом вода поднималась до определенного уровня, а в другом - снижался. Движение жидкости дисперсионной среды в электрическом поле получило название *электроосмоса*. Оба эти явления - *электрокинетические*. Они находят большое практическое применение: применяются для осаждения частиц из золь, суспензий или эмульсий на металлические поверхности (лакокрасочные и резиновые пленки, пленки оксидов щелочноземельных металлов на вольфрамовых нитях радиоламп, осаждение полупроводниковых материалов на твердую основу).

Электроосмос может быть использован для ускорения обезвоживания капиллярно-пористых тел. Например, для проведения различных земляных работ часто необходимо предварительно удалить избыточную воду. Для этого в землю вбивают перфорированные трубы - *иглофильтры*, которые присоединяют к источнику постоянного тока, что вызывает электроосмос, вода перемещается к иглофильтрам (катодам), из которых ее затем откачивают насосом. Так можно удалять избыточную воду из различных осадков. Применение электроосмоса при фильтровании значительно ускоряет этот процесс. Применяемые для обезвоживания под давлением фильтр-прессы, если в них используется электроосмос, называются электроосмотическими фильтр-прессами.

Электрокинетические явления можно объяснить существованием на поверхности дисперсной фазы двойного электрического слоя, возникновением между дисперсной фазой и дисперсионной средой разности потенциалов. Если дисперсная фаза несет заряды одного знака, а жидкая среда имеет противоположные по знаку заряды, то под действием внешнего электрического поля эти фазы приходят в движение относительно друг друга. Разность потенциалов, приложенная к капилляру с жидкостью, заставит положительные заряды вместе с жидкостью перемещаться к катоду.

2.7. Оптические свойства коллоидных растворов.

При прохождении света через дисперсную систему он может поглощаться, отражаться или рассеиваться частицами. Поглощение света – это явление избирательное. Одни вещества полностью поглощают свет, другие поглощают только лучи определенной части спектра. Это явление не является характерным только для коллоидных систем, оно свойственно вообще любым дисперсным системам.

Отражение света поверхностью частиц возможно только в грубодисперсных системах (суспензиях, эмульсиях). Размеры частиц таких систем значительно больше, чем длина волны видимого света. Отражение света

проявляется в мутности таких дисперсных систем как в проходящем, так и при боковом освещении.

Коллоидные частицы по размерам меньше, чем длина полуволн видимого света и поэтому рассеяние света обусловлено не отражением света от поверхности частиц, а его дифракцией. Коллоидные частицы нельзя увидеть в оптический микроскоп, поэтому был предложен новый прибор – ультрамикроскоп, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном микроскопе. При освещении коллоидного раствора сбоку ярким и тонким лучом света рассеянный отдельными коллоидными частицами свет виден в микроскопе как светящиеся точки на темном фоне. Это свечение было названо опалесценцией. Для того чтобы отдельные частицы были ясно видны, необходимо применять очень сильный источник света. Концентрация золя должна быть очень мала, иначе в микроскопе будет видна сплошная светящаяся полоса, а не отдельные точки (конус Тиндаля). Прямыми наблюдениями с помощью ультрамикроскопа нельзя определить размер частиц, но можно подсчитать число частиц в единице объема. Зная плотность вещества и массовую концентрацию золя, находят объем частицы. Для частиц сферической формы $v = c/\rho = 4/3 \pi r^3$, где c - концентрация золя, ρ - плотность, r - средний радиус частиц.

Теоретическое обоснование светорассеяния было сделано английским физиком Д. Рэлеем, который вывел уравнение интенсивности рассеянного света:

$$I = 24\pi I_0 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 * \frac{vV^2}{\lambda^4}, \quad (22)$$

где I – интенсивность света, рассеянного единицей объема золя; I_0 – интенсивность падающего света; n_1, n_2 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; v – частичная (или численная) концентрация, то есть число частиц в единице объема; V – объем одной частицы; λ – длина световой волны.

Уравнение Рэля применимо для частиц, размер которых составляет не более 0,1 длины световой волны, то есть для частиц не больше $40 \div 70$ нм. Согласно этому уравнению интенсивность рассеянного света возрастает с увеличением разности между показателями преломления n_1 и n_2 . Из этого же уравнения видно, что интенсивность рассеяния света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. Если падающий свет полихроматический (белый), то рассеянный свет должен быть богаче короткими волнами, то есть при боковом освещении бесцветные коллоидные растворы должны иметь синеватую окраску. В проходящем же свете они должны иметь красноватый цвет.

На лучшем рассеянии лучей коротковолновой части спектра основано применение ламп синего цвета для светомаскировки и красного цвета

для сигналов опасности. Синие лучи при прохождении через слой воздуха, содержащий частицы пыли, дыма или тумана, полностью рассеиваются, красные же лучи рассеиваются в значительно меньшей степени и красный сигнал виден на большое расстояние.

2.8. Коагуляция коллоидов.

Если в коллоидных растворах силы притяжения у сталкивающихся друг с другом частиц больше, чем силы электростатического отталкивания ионных слоев, то это вызовет соединение частиц в более крупные агрегаты, т.е. приведет к нарушению агрегативной устойчивости. Процесс слипания коллоидных частиц называется *коагуляцией*. Её можно вызвать нагреванием, замораживанием, интенсивным перемешиванием, центрифугированием, добавлением различных электролитов. Эти воздействия или уменьшают силы отталкивания, или увеличивают силы притяжения. Добавление электролита к коллоидному раствору приводит к снижению электрокинетического потенциала и, следовательно, к уменьшению сил отталкивания. Коагуляция коллоидных растворов электролитами подчиняется определенным закономерностям, которые можно объединить в следующие общие правила коагуляции.

1. Все электролиты вызывают коагуляцию коллоидных растворов при увеличении концентрации до некоторого значения. Минимальная концентрация, вызывающая коагуляцию коллоидного раствора, называется *порогом коагуляции*.

2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только его ион, который имеет заряд одноименный с зарядом противоионов мицеллы.

3. Коагулирующая способность иона зависит от его валентности. Ионы высшей валентности вызывают коагуляцию при гораздо меньших концентрациях (более низких порогах коагуляции), чем ионы низшей валентности. По сравнению с одновалентным ионом коагулирующая способность двухвалентного будет больше в несколько десятков раз, а трехвалентного – в несколько сот раз.

4. Коагулирующая способность ионов одинаковой валентности возрастает с увеличением радиуса иона. Ионы органических соединений всегда обладают более высокой коагулирующей способностью.

5. При увеличении концентрации электролита в растворе уменьшается электрокинетический потенциал, и коагуляция наступает при его определенном значении – *критическом потенциале*. В большинстве случаев критический потенциал равен 0,03 В.

Различают два вида коагуляции коллоидных растворов электролитами – концентрационную и нейтрализационную коагуляцию. Первая на-

блюдается при увеличении концентрации электролита, не вступающего в химическое взаимодействие с компонентами коллоидного раствора. Такие электролиты называются индифферентными; они не должны иметь ионов, способных достраивать кристаллическую решетку агрегата коллоидной мицеллы и вступать в реакцию с потенциалопределяющими ионами. При увеличении концентрации индифферентного электролита диффузный слой противоионов мицеллы сжимается, переходя в адсорбционный слой. В результате уменьшается электрокинетический потенциал, и он может стать равным нулю. Такое состояние коллоидной системы называется *изоэлектрическим*.

При критическом значении ξ -потенциала начинается коагуляция. Термодинамический потенциал при этом не изменяется.

При нейтрализационной коагуляции ионы прибавляемого электролита нейтрализуют потенциалопределяющие ионы, уменьшается термодинамический потенциал и, соответственно, уменьшается и ξ -потенциал (см. рис. 7).

Коагуляционные процессы часто происходят в природе. Такие реки как Волга, Дунай, Нил при впадении в море образуют очень плодородную дельту. В речной воде всегда содержатся коллоидные частицы ила, глины или почвы. При смешивании речной воды с соленой морской начинается коагуляция этих частиц, а уменьшение скорости течения воды способствует оседанию агрегатов коллоидных частиц. Они оседают в устье рек, образуя мели и острова.

Коагуляцию широко используют при очистке воды, предназначенной для водопроводной сети. Для этого в воду добавляют сульфаты алюминия или железа, которые, являясь хорошими коагулянтами, кроме того, гидролизуются с образованием коллоидных растворов гидроксидов. Частицы этих зольей обычно имеют заряд, противоположный знаку заряда коллоидных частиц, присутствующих в воде. Золи разного знака заряда вызывают взаимно коагуляцию друг друга и осаждаются.

В сточных водах ряда производств содержатся коллоидные растворы (эмульсии) нефтепродуктов. Эти эмульсии разрушаются обработкой сточных вод солями щелочноземельных металлов.

Существуют коллоидные системы, стабильность которых определяется сольватацией частиц дисперсной фазы. Сольватная оболочка, образующаяся на поверхности частиц таких систем, благодаря своим упругим свойствам препятствует соединению частиц при их столкновении друг с другом. Коллоидные системы, частицы которых хорошо смачиваются дисперсионной средой, называются *лиофильными (гидрофильными) зольями*. В отличие от них коллоидные растворы, частицы которых смачиваются плохо, и агрегативная устойчивость которых определяется в основном ионным стабилизатором, являются *лиофобными (гидрофобными) зольями*.

Лиофильные золи могут образовываться самопроизвольно. Так многие глины самопроизвольно диспергируются в воде и дают стойкий коллоидный раствор. В некоторых органических растворителях парафины образуют не молекулярные растворы, а лиофильные золи. Две ограниченно смешивающиеся жидкости при температуре, близкой к критической температуре растворения, также могут диспергироваться друг в друге с образованием высокодисперсных эмульсий. Лиофильные золи более агрегативно устойчивы и для их коагуляции концентрация электролита должна составлять порядка нескольких молей на литр.

По теории коагуляции Б. В. Дерягина и Л. Д. Ландау, при броуновском движении коллоидные частицы свободно сближаются на расстояние 10^{-5} см (в среднем), однако дальнейшему их сближению препятствует так называемое расклинивающее давление, возникающее в тонких слоях воды, находящихся между двумя поверхностями. Расклинивающим давлением называют избыточное (по сравнению с гидростатическим) давление, действующее со стороны тонкого слоя на ограничивающие поверхности. В золях оно обусловлено в основном взаимным отталкиванием противоионов диффузного слоя сблившихся частиц и, кроме того, силами молекулярного взаимодействия между поверхностями этих частиц и молекулами воды. Под влиянием электростатических полей, создаваемых ионами, расположенными на поверхности коллоидных частиц, прилегающие к ним молекулы воды, сильнее поляризуются и располагаются более упорядоченно, что, в частности, усиливает связь не только между этими молекулами воды, но и между ними и коллоидными частицами. В результате прилегающий к частице слой воды приобретает особые свойства (повышенную вязкость и упругость), что препятствует объединению частиц.

При длительном хранении гидрофильные золи переходят в особое «студнеобразное» коллоидное состояние. В таком виде их называют гелями. Структура геля такова, что мицеллы не разрушаются, а просто связываются друг с другом, образуя своеобразные ячейки, внутри которых сохраняется среда H_2O . Гель можно высушить, превратив его в твердый коллоид (рис. 12).

Примером гидрофильного золя может служить золь желатина. В продаже имеется твердый коллоид желатина. При набухании в воде образуется гель. При нагревании геля («студня») образуется золь. Все процессы обратимы:

золь ↔ гель ↔ твердый коллоид.

Сохранение во всех состояниях мицеллярной структуры связано с высокой устойчивостью гидрофильной коллоидной системы.

Если частицы обладают достаточной энергией для преодоления давления расклинивания, то на расстоянии, равном диаметру частиц, то есть

примерно $10^{-7} - 10^{-18}$ см, начинают преобладать силы межмолекулярного притяжения, и частицы объединяются.

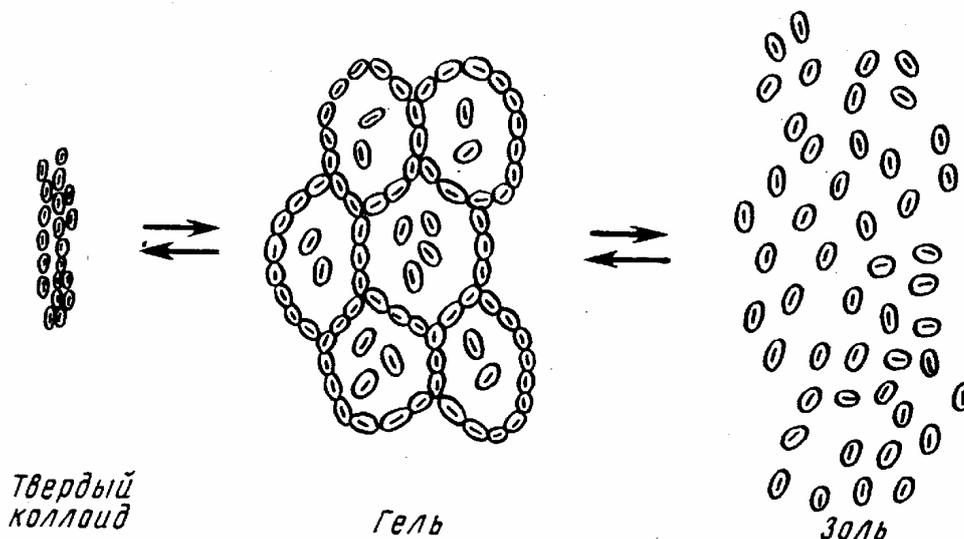


Рис. 12. Обратимые процессы перехода золя в гель и геля в твердый коллоид.

Только очень малое число столкновений приводит к объединению частиц, поэтому многие золи устойчивы. Если же понизить величину заряда коллоидных частиц, то такие частицы будут легче и быстрее коагулировать. С наибольшей скоростью коагулируют коллоидные частицы, у которых заряд гранулы равен нулю, т. е. частицы, находящиеся в изоэлектрическом состоянии. Отсутствие заряда у гранулы означает, что у частицы нет противоионов в диффузном слое и, следовательно, их водной оболочки.

При коагуляции из двух частиц золя, так называемых частиц первого порядка, образуется более крупная частица второго порядка, которая может объединиться еще с одной частицей первого порядка, образуя частицу третьего порядка, которая вновь присоединяет частицу первого порядка, и превращается в частицу четвертого порядка и т. д.

Крупные агрегаты под действием силы тяжести начинают опускаться на дно сосуда. Происходит процесс *седиментации*.

Скорость седиментации зависит от размеров и плотности частиц, от их заряда, вязкости раствора и т. п. Частицы, находящиеся в изоэлектрическом состоянии, оседают быстрее, так как заряд не препятствует их коагуляции и седиментации. Для ускорения процесса широко используются центрифуги. Развивающаяся в них центробежная сила заставляет частицы оседать быстрее. При достаточном числе оборотов удается осаждать даже некоагулированные частицы.

2.8.1. Изменение скорости коагуляции.

Самопроизвольная коагуляция многих зольей часто протекает медленно. Ее можно ускорить, повышая скорость движения частиц, что помогает им преодолевать расклинивающее давление. Ускорения движения частиц можно добиться, например, повышением температуры раствора. Повышением концентрации золя также ускорить его коагуляцию, поскольку с увеличением концентрации растет число эффективных столкновений между мицеллами.

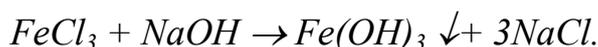
Процесс коагуляции очень чувствителен к добавлению электролитов. Наибольшие количества электролитов могут резко его ускорить.

В результате изучения коагуляции зольей под влиянием электролитов Шульце и Гарди установили, что коагулирующее действие электролитов зависит от величины заряда иона, который противоположен заряду коллоидной частицы.

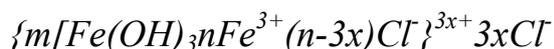
При достаточной концентрации электролита практически все противоионы окажутся в адсорбционном слое, заряд частицы снизится до нуля; отсутствие диффузного слоя обусловит значительное понижение давления расклинивания, и коагуляция пойдет с максимальной скоростью.

Задача. Какого из растворов электролитов KCl , K_2SO_4 , $CaCl_2$, $AlCl_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ одинаковой молярной концентрации потребуются меньше, чтобы вызвать коагуляцию золя гидроксида железа. Ответ пояснить, указав строение соответствующих мицелл.

Решение: напишем уравнение химической реакции образования гидроксида железа:



По принципу, изложенному выше, построим мицеллу при условии избытка $FeCl_3$:



Вещество, коагулирующее дисперсную фазу коллоидной системы, называется коагулянтом, а ион, вызывающий этот процесс – коагулятором. Введение электролита в раствор сильно повышает общую концентрацию находящихся в нем ионов, что создает благоприятные условия для поглощения заряженными коллоидными частицами ионов противоположного знака. Таким образом, первоначальный заряд частиц уменьшается до критического значения и золь коагулирует.

Минимальное количество электролита, вызывающее появление хлопьев, называется порогом коагуляции γ , который выражается в ммоль/л и соответствует сжатию двойного электрического слоя до такой степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания. Гарди установил, что коагулирующим действием в электролите обладают только те ионы (коагуляторы), которые несут заряд,

по знаку одноименный с зарядом противоположно заряженного коллоидной частицы. Противоионом в нашей коллоидной частице будет ион хлора, следовательно, коагулирующими свойствами будут обладать анионы. Из перечисленных в условии солей это будут анионы Cl^- , SO_4^{2-} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Коагулирующее действие иона коагулятора тем больше, чем больше его степень окисления (правило Шульце-Гарди). Для расчета порога коагуляции Дерягин и Ландау дают следующую формулу:

$$\gamma = C \varepsilon^3 (kt)^5 / A^2 e^5 z^6,$$

где C – константа, зависящая от отношения зарядов катиона и аниона, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, A – константа ван-дер-ваальсового притяжения, ε – диэлектрическая проницаемость среды, z – валентность иона коагулятора.

Из уравнения следует, что значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трехвалентных ионов относятся как $\gamma = 1: (1/2)^6: (1/3)^6$ или 1:0,016:0,0013. Порог коагуляции является относительной характеристикой устойчивости золя по отношению к данному электролиту, так как он зависит от природы коагулируемого золя и иона коагулятора, а также от концентрации золя. Из формулы видно, что порог коагуляции не зависит от потенциала поверхности частицы, но зависит от ван-дер-ваальсовой постоянной A , от ε , температуры и валентности иона коагулятора. Ион-партнер на коагуляцию оказывает малое влияние, несколько изменяя значение коэффициента C . Из всего сказанного ясно, что для коагуляции образованного золя гидроксида железа меньше всего (при равной молярной концентрации) потребуются гексацианоферрата (III) калия, несколько больше потребуются сульфата калия, затем CaCl_2 (так как он при диссоциации дает два иона хлора), а затем идет хлорид калия.

2.8.2. Механизм коагулирующего действия электролитов.

Чем больше заряд коагулирующих ионов, тем сильнее они сжимают диффузный слой противоположно заряженных ионов. Однако коагулирующее действие электролитов не сводится только к сжатию диффузного слоя. Одновременно протекает избирательная адсорбция на коллоидной частице тех ионов добавленного электролита, которые имеют заряд, противоположный грануле. Чем выше заряд ионов, тем интенсивнее они адсорбируются. Происходящее в адсорбированном слое накопление ионов, заряженных противоположно частице, сопровождается соответственным уменьшением дзета-потенциала и, следовательно, диффузного слоя.

Помимо сжатия диффузного слоя и адсорбции ионов, при коагуляции золь электролитами происходит процесс ионообменной адсорбции, при котором противоположно заряженные ионы адсорбционного слоя обмениваются на одно-

именно заряженные ионы добавленного электролита. Если заряд последних выше, чем у противоионов, то такая замена приводит к значительному понижению дзета- потенциала.

Таким образом, все три процесса, уменьшающие заряд гранулы и ее коагуляцию, протекают тем эффективнее, чем выше заряд коагулирующего иона. Это частично позволяет объяснить разницу в коагулирующем действии ионов с различными величинами зарядов.

Основная причина коагуляции частиц заключается не столько в достижении некоторого (для всех случаев постоянного) критического дзета- потенциала, а в таком понижении расклинивающего давления, которое перестает препятствовать объединению частиц. Необходимое понижение этого давления достигается уменьшением диффузного слоя, что в свою очередь ведет к соответствующему понижению величины дзета- потенциала.

2.8.3. Коагуляция в процессе водоподготовки.

В природных водах, служащих источником водоснабжения различных промышленных предприятий, всегда содержится некоторое количество органических примесей. Органические примеси, находящиеся в природных водах, создают в основном коллоидные системы. Как правило, их частицы несут отрицательный заряд.

Наличие органических коллоидов в воде затрудняет некоторые процессы подготовки воды для паросиловых установок, а также и процессы самой генерации пара. В связи с этим водоподготовка предусматривает удаление коллоидных примесей из природных вод. Удаление их фильтрованием воды через какие-либо механические фильтры невозможно, так как размеры коллоидных частиц слишком малы. Поэтому удаление проводят коагуляцией.

Коагуляция осуществляется с помощью специальных реагентов-коагулянтов, обычно сульфатов алюминия или железа. Эти соли, вводимые в определенных количествах в очищаемую воду, подвергаются гидролизу с образованием соответствующих трудно растворимых гидроксидов $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Последние в процессе образования дают коллоидные растворы, частицы которых несут заряд, обратный по знаку заряду органических коллоидных частиц, т.е. положительный.

В результате осуществляется процесс взаимной коагуляции: при взаимодействии двух коллоидных систем происходит уменьшение заряда, дегидратация и, наконец, укрупнение частиц. Образующиеся при этом крупные хлопья могут быть легко удалены с помощью фильтрования.

2.8.4. Электрогазоочистка.

Дымовые газы несут с собой много пылевидных частиц коллоидной степени дисперсности. Особенно много коллоидных примесей выносятся при сжигании низкосортного топлива (например, на ТЭЦ). Дымовые газы представляют собой аэрозоли (дисперсионная среда – газ).

При развитом теплоэнергетическом хозяйстве, при большом количестве ТЭЦ окружающее пространство загрязняется дымом. Вследствие высокой дисперсности твердой фазы в дымах очистка их обычными методами (механическими) не может быть обеспечена. Поэтому используются электрические свойства дыма как коллоидной системы. Частицы дымов обладают зарядом, который легко образуется при адсорбции ионов, но заряд этих частиц невелик и может быть разного знака в связи с различным химическим составом частиц. Для очистки дымовых газов используется электрофорез, который проводится при очень больших напряжениях (порядка десятков тысяч вольт). При этом катод, который расположен обычно в середине специальных газовых камер, служит источником сильного потока электронов, ионизирующих газ, благодаря чему частицы дыма получают больший и всегда отрицательный заряд и быстро переносятся к аноду, которым служат стенки камеры. Со стенок камеры массы пыли оседают на дно.

3 . Л А Б О Р А Т О Р Н Ы Е Р А Б О Т Ы

Работа 1

Получение суспензий и эмульсий.

а) Кусочек мела тщательно растереть в фарфоровой ступке до тонкого порошка. В пробирку внести один микрошпатель полученного порошка, прилить 3 ÷ 4 мл дистиллированной воды и несколько раз встряхнуть энергично пробирку до равномерного распределения мела по всему объему раствора. Поместить пробирку в штатив и наблюдать расслоение полученной суспензии в течение нескольких минут.

б) Налить в чистую пробирку около 1 мл дистиллированной воды, добавить в воду 6 ÷ 8 капель растительного масла, закрыть пробкой и сильно встряхивать до получения равномерной смеси.

Описать наблюдаемые явления и объяснить термодинамическую неустойчивость суспензии мела и эмульсии растительного масла.

Работа 2

Получение золя иодида серебра с разноименными зарядами частиц.

Налить в пробирку 2 ÷ 3 мл раствора иодида калия (KI) и из пипетки медленно ввести 4 ÷ 10 капель 0,05 М раствора нитрата серебра. Пробирку

в процессе введения нитрата серебра все время необходимо сильно встряхивать.

Повторить предыдущий опыт, но с введением реактивов в пробирку в обратной последовательности: налить в пробирку 1 мл 0,05 М раствора нитрата серебра и медленно добавить (при встряхивании) 5 ÷ 10 капель раствора иодида калия. Сохранить растворы для работы 4.

Написать уравнение реакции получения иодида серебра в молекулярной и ионной форме. Изобразить схематически строение коллоидных частиц золя иодида серебра, полученных в первом опыте (с избытком AgNO_3), и во втором (с избытком KI). Следует учесть, что заряд коллоидных частиц определяется тем ионом, который находится в избытке в начале образования коллоида.

Работа 3

Получение золя гидроксида железа (III)

В пробирку налить раствор хлорида железа (III), добавить раствор щелочи до получения осадка. Полученный осадок отфильтровать. Отфильтрованный осадок (2 ÷ 3 микрошпателя) ввести в пробирку с концентрированным раствором хлорида железа (III). Пробирку нагреть до кипения. Полученный золь сохранить для работы 6.

Написать молекулярные и ионные уравнения получения золя с указанием цвета и состояния осадка до и после кипячения раствора. Объяснить причину изменений, происходящих при кипячении. Какова причина образования коллоидного раствора?

Работа 4

Определение знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного и капельного анализов.

Определение знака заряда коллоидных частиц основано на том, что некоторые вещества, например, бумага, шелк, стекло, песок и др., при погружении в воду заряжаются отрицательно. Если коллоидные частицы в растворе заряжены также отрицательно, то они отталкиваются от фильтровальной бумаги и вместе с водой поднимутся вверх. Если же знак заряда коллоидных частиц положительный, то они притянутся к бумаге и осядут по ее краям.

а) Опускают полоски фильтровальной бумаги в пробирки с коллоидными растворами иодида серебра, полученными в работе 2, в избытке KI и в избытке AgNO_3 , и оставляют на 1 час.

б) Наносят на фильтровальную бумагу по капле тех же растворов иодида серебра. Определяют в каждом случае знак заряда частиц, исходя

из того, что при положительном заряде частиц, капля золя на бумаге расслаивается.

Сделать вывод относительно заряда коллоидной частицы иодида серебра в случае избытка KI и избытка AgNO₃.

Работа 5 ***Электрофорез***

В сырой каолин на глубину 1,5 ÷ 2,0 см вдавливают близко друг от друга две стеклянные трубки. В каждую из них насыпают слоем в 0,5 см хорошо отмытый кварцевый песок. Осторожно заливают песок водой из пипетки на 2 ÷ 3 см выше его уровня. Уровень воды в двух трубках должен быть одинаковым. На 1 см опускают в воду электроды и пропускают постоянный электрический ток. Через несколько минут в трубке с положительным электродом появляется мутная суспензия.

Объяснить появление суспензии в трубке с положительным электродом. Изменяется ли со временем уровень воды в трубках? Объяснить это явление.

Работа 6 ***Коагуляция зольей электролитами и взаимная коагуляция противоположно заряженных коллоидов***

а) Разделить на две пробирки коллоидный раствор гидроксида железа (III), полученный в работе 3. В одну пробирку добавляют несколько капель раствора гидрофосфата натрия, а в другую – несколько капель раствора хлорида натрия и наблюдать за скоростью коагуляции. Объяснить причину различной скорости коагуляции.

б) Смешать в пробирке 5 ÷ 6 капель зольей иодида серебра, полученных в работе 3 при избытке нитрата серебра и при избытке иодида калия. Встряхнуть пробирку и наблюдать коагуляцию коллоидных растворов.

Работа 7 ***Защитный коллоид***

Налить в пробирку около 6 мл дистиллированной воды, добавить к ней по 1 мл 0,01 М раствора нитрата серебра и азотной кислоты. Раствор перемешать и поровну разлить в две пробирки. В одну из пробирок прибавить 10 капель раствора желатина и тщательно взболтать. Затем в обе пробирки добавить по 2 капли раствора хлорида натрия. Объяснить происходящие явления.

Содержание и оформление отчета

Отчет о проведенной работе должен включать:

1. Постановку цели работы;
2. Краткие теоретические основы теории дисперсных систем, относящиеся к конкретной работе;
3. Описание экспериментальной установки;
4. Результаты измерений параметров системы в ходе проведения исследуемых процессов (в виде таблиц, графиков и т.п.);
5. Расчет погрешности измерений;
6. Выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каков порядок и строение ядра, гранулы и мицеллы?
2. В чем заключается явление электрофореза, электроосмоса?
3. Как проявляются оптические свойства коллоидных систем?
4. Какие типы коллоидных систем существуют?
5. Как протекает коагуляция коллоидных систем?
6. В чем заключается электрогазоочистка?
7. Каким способом проводят очистку воды от коллоидных частиц?
8. Какие виды грубодисперсных систем различают?

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Болдырев. Физическая и коллоидная химия. М.: «Высшая школа», 1983.–408 с.
2. П.В.Коровин, Г.Н.Масленникова и др. Курс общей химии. М.: «Высшая школа, 1990. – 446 с.
3. Д.А.Фридрихсберг Курс коллоидной химии. Л.: «Химия», 1984 – 368 с.
4. А.В.Суворов, А.Б.Никольский Общая химия. Л.: «Химия», 1995. – 382 с.
5. Р.А. Хмельницкий. Физическая и коллоидная химия. М.: «Высшая школа», 1988. – 400 с.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по курсу «Химия воды»

Составили:
ШПАК Игорь Евгеньевич
КОСОБУДСКИЙ Игорь Донатович
ТРЕТЬЯЧЕНКО Елена Васильевна

Рецензент В.В. Ефанова

Корректор О.А. Панина
Лицензия ЛР № 020271 от 15.11

Подписано в печать

Бум. тип.

Тираж 150 экз.

Усл.-печ. л. 2,0

Заказ 429

Формат 60x84 1/16

Уч.-изд.л. 2,0

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринтер СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77