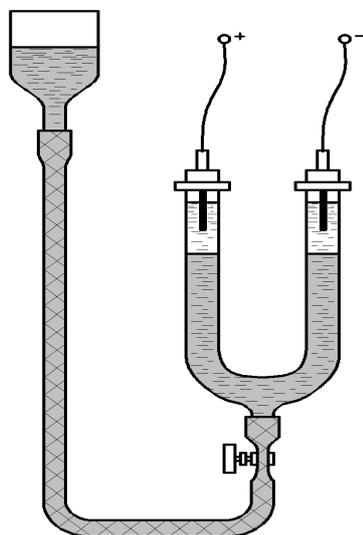


# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к лабораторному практикуму по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия»



ИВАНОВО  
2007

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический университет

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, УСТОЙЧИ-  
ВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИС-  
ПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Методические указания к лабораторному практикуму  
по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и  
«Коллоидная химия»

Составители: М.В. Улитин  
Д.В. Филиппов  
М.В. Лукин

Иваново 2007

УДК 544.77(072)

Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем: Метод. указания к лабораторному практикуму по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия»/ Сост.: М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 40 с.

В методических указаниях рассмотрены центральные вопросы курсов «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» - закономерности поверхностных процессов в лиофобных дисперсных системах, методы получения и свойства гидрозолей.

Указания содержат краткое теоретическое введение по основным способам получения и свойствам дисперсных систем, строению двойного электрического слоя, электрокинетических явлений и диализа. В указаниях также приведены экспериментальные методики изучения основных свойств гидрозолей и некоторые справочные данные.

Настоящие указания предназначены в помощь студентам при подготовке и проведении лабораторных работ по дисциплинам «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы».

Рецензент: доктор химических наук А.П. Ильин (ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет)

## ВВЕДЕНИЕ

Конструирование новых материалов с заданными свойствами, содержащих очень малые частицы, невозможно без знаний закономерностей явлений, протекающих на поверхности раздела фаз. Поэтому современную коллоидную химию можно рассматривать как основу для ознакомления студентов с одним из основных свойств любых реальных физико-химических систем – гетерогенностью или многофазностью. Реальные системы в большинстве случаев дисперсны. Например, доказана непосредственная связь между пористой и капиллярной структурой почвы и ее плодородием. Существует целый ряд производств, основанных на практическом использовании дисперсных систем. Доказано, что качество цемента, фарфора, керамики, краски зависит, прежде всего, от дисперсности компонентов и типа взаимодействия между ними. Большинство процессов очистки газовых выбросов и сточных вод, обогащения минерального сырья, каталитические процессы, технологии крекинга газов и паров используют высокодисперсные адсорбенты и катализаторы. Клетки и мембраны, ткани и кровь живых организмов также относятся к дисперсным системам, поэтому современная биотехнология немыслима без развития теории поверхностных явлений. Многообразие систем, характеризующихся высокой степенью дисперсности, определяет прикладную важность химии дисперсных систем.

Именно поэтому в настоящее время во всем мире ускоренными темпами развиваются науки, связанные с промежуточным между отдельными атомами и объемными фазами состоянием вещества. Особые свойства подобных систем позволили получать вещества с заданными свойствами и сформироваться новому направлению в науке – нанотехнологиям. Однако, уже многие столетия назад человечество пыталась воздействовать на природу используя свойства очень малых частиц, например для окраски стекол и получения витражей в средневековых соборах или окрашивания ткани веществами, не содержащимися в живой природе. И лишь гораздо позднее было доказано, что необычные свойства сверхмалых частиц, в первую очередь, связаны с наличием в таких системах большого числа поверхностных атомов, обладающих свойствами отличными от атомов расположенных в глубине материала.

Настоящие указания предназначены в помощь студентам при подготовке и проведении лабораторных работ по дисциплинам «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы» и являются дополнением к учебному пособию М.В. Улитина, Д.В. Филиппова, М.В. Лукина «Дисперсные системы. Коагуляция и устойчивость». Указания содержат краткое теоретическое введение по основным способам получения и свойствам дисперсных систем, строению двойного электрического слоя, электрокинетических явлений и диализа. В указаниях также приведены экспериментальные методики изучения основных свойств гидрозолей и некоторые справочные данные.

*Методические указания составлены при поддержке регионального научно-образовательного центра по наноматериалам «Жидкие кристаллы», грант РНП 2.2.1.1.7280.*

# I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

## I.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

*Дисперсной системой* называется система, состоящая минимум из двух фаз: непрерывной дисперсионной среды и раздробленной дисперсной фазы.

*Гетерогенность*, или многофазность, - признак, указывающий на наличие в системе межфазной поверхности, то есть поверхностного слоя. Именно наличие межфазной поверхности, разделяющей гомогенные фазы гетерогенной системы, обуславливает особые свойства высокодисперсных систем.

По законам классической термодинамики значения  $dA$  для гомогенной системы можно найти из уравнения (1):

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1)$$

где  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$  - давление, объем, температура и энтропия системы;  $\mu_i$  и  $n_i$  - химический потенциал и число молей  $i$ -го компонента системы.

При расчете  $dA$  в гетерогенной системе необходимо учитывать энергию поверхностных слоев:

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma ds, \quad (2)$$

где  $\sigma$  - энергия образования 1 м<sup>2</sup> поверхности или поверхностное натяжение;  $ds$  - элементарная поверхность.

Как показывает практика, в высокодисперсных гетерогенных системах вклад свободной энергии поверхностного слоя в величину  $dA$  может быть сравним с вкладом первых трех слагаемых уравнения (2).

Получение межфазных поверхностей связано с затратой энергии. Поэтому свободная энергия образования поверхности раздела фаз всегда положительна. Это необходимое условие для существования межфазных поверхностей. При отрицательной свободной энергии образования поверхность самопроизвольно возрастает вплоть до полного диспергирования одной фазы в другой. Именно с отрицательной свободной энергией образования граничных поверхностей связаны самопроизвольные процессы диффузии, смешения жидкостей, газов, растворения твердых веществ, т.е. процессы образования многокомпонентных гомогенных систем.

Поэтому основные методы получения дисперсных систем в зависимости от характера протекающего процесса делят:

- на самопроизвольные или методы конденсации, основанные на получении крупных частиц из более высокодисперсных;
- несамопроизвольные или методы диспергирования, основанные на измельчении крупных частиц до частиц необходимой степени дисперсности;

В результате самопроизвольного процесса образования получается **лиофильная** дисперсная система, в результате несамопроизвольного - **лиофобная**.

В методах **конденсации** подвод дополнительной энергии для диспергирования производится за счет энергии внешних процессов. В зависимости от спо-

способов подвода внешней энергии различают химическую и физическую конденсации.

Физическая конденсация основана на возникновении новых фаз из уже существующих. При физической конденсации энергия фазы, например, пересыщенного раствора или насыщенного пара, самопроизвольно переходит в энергию поверхности, образующейся в процессе конденсации дисперсной фазы. Одним из наиболее известных процессов физической конденсации является образование тумана из насыщенного водой воздуха.

Начальной стадией формирования дисперсных фаз в гомогенных системах является **зародышеобразование**. Основной особенностью процесса является термодинамические затруднения в возникновении и росте частиц новой фазы, вызванные избыточной поверхностной энергией зародышей. Поэтому закономерности зародышеобразования и формирования гетерогенных фаз заданной степени дисперсности непосредственно связаны с величиной и энергией межфазной поверхности.

Химическая конденсация основана на образовании раздробленной дисперсной фазы из гомогенных систем, например, в результате протекания реакций обмена, гидролиза, окисления-восстановления, т.е. любых химических реакций, где один из продуктов представляет собой труднорастворимое соединение:



При химической конденсации энергия на образование новой поверхности осуществляется за счет свободной энергии химических реакций. Кроме того, наличие в реакционной системе компонентов дисперсных фаз позволяет формировать поверхностные структуры частиц уже в процессе их синтеза, что дает возможность достигать высокой степени дисперсности. Поэтому процессы химической конденсации позволяют получать дисперсные системы наиболее высокой степени дисперсности.

При получении золь методом химической конденсации необходимо соблюдать следующие условия. Растворы реагентов, использующиеся при синтезе дисперсной системы, должны быть разбавлены, а один из реагентов следует брать в избытке. Кроме того, при получении золя раствор с недостаточным количеством реагента должен добавляться к раствору с избытком другого участника реакции, что необходимо для соблюдения условия постоянного присутствия стабилизаторов, определяющих строение и свойства устойчивых дисперсных систем.

В методах **диспергирования** различают механическое и химическое диспергирование.

Механическое диспергирование основано на измельчении крупных частиц действием внешних сил, то есть на механическом способе подвода дополни-

тельной энергии. В результате внешних механических воздействий отдельные фазы систем раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются, что в итоге приводит к возрастанию дисперсности. В производстве и лабораторной практике механическое диспергирование проводят в диспергаторах или мельницах различных конструкций.

Практически установлено, что скорость измельчения в мельницах различных конструкций постепенно уменьшается по мере приближения размеров частиц к некоторому пределу. При дальнейшем уменьшении размеров частиц механическое измельчение задерживается вследствие слипания частиц с образованием агрегатов. Таким образом, увеличение прочности частиц с ростом дисперсности не позволяет получать механическим диспергированием частицы с радиусом менее 1 мкм.

Следовательно, механическое диспергирование всегда имеет предел, ограничивающий практически достижимую степень диспергирования вещества в данной среде. Предельная дисперсность полученных частиц (первичные частицы) содержит информацию не только о диспергируемости выбранного вещества и прочностей связей в кристаллической структуре, но и о лиофильности данного вещества в выбранной среде.

Получение систем с высокой степенью дисперсности также достигается применением ультразвука. Этот метод удобен для диспергирования жидкостей и веществ с небольшой прочностью: сера, графит, гипс, свежеприготовленные осадки гидроксидов. Механизм диспергирования твердых тел ультразвуком не вполне изучен: под воздействием ультразвуковых колебаний в системе возникают местные быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, приводящие к образованию полостей – кавитаций – сразу же спадающих под действием внешнего давления. Эти сжатия и расширения и возникающие кавитации действуют разрушающе и вызывают диспергирование вещества.

Химическое диспергирование основано на получении дисперсных систем химическим действием. При химическом диспергировании подвод дополнительной энергии на образование новой поверхности осуществляется за счет свободной энергии физико-химических процессов. Химическое диспергирование позволяет получать системы с высокой степенью дисперсности, в частности, ультрамикрорегетерогенные системы.

Процессы получения зольных систем химическим диспергированием называются *пептизацией*. Пептизация основана на том, что добавки химических веществ или ПАВ в гетерогенные системы восстанавливают на поверхности частиц дисперсной фазы стабилизирующие структуры, определяющие их устойчивость. В частности, при получении зольных систем используются следующие методы пептизации:

- промыванием осадков дисперсных фаз;
- добавлением химических соединений или ПАВ, стабилизирующих дисперсную систему;
- добавлением электролитов, образующих при взаимодействии с дисперсной фазой соединения, стабилизирующие дисперсную систему.

Особенностью методов диспергирования является использование в процессах получения дисперсных систем добавок поверхностно-активных веществ.

Сольватированные молекулы ПАВ, взаимодействуя с поверхностью частиц дисперсной фазы, не только понижают энергию межфазной поверхности, но и при механическом воздействии на частицы создают новые дефекты, что сопровождается уменьшением прочности поверхности.

Методы диспергирования позволяют получать дисперсные системы с размерами частиц порядка  $10^{-4} \div 10^{-5}$  см для получения высокодисперсных лиофобных систем более перспективны методы конденсации.

## 1.2. СТРОЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ МИЦЕЛЛЫ ЛИОФОБНОГО ЗОЛЯ

Избыточная энергия поверхности раздела фаз в лиофобных дисперсных системах определяет особенности их строения. Компоненты дисперсионной среды под действием энергетического поля поверхности способны адсорбироваться на границе раздела фаз и образовывать стабилизирующие слои – структурные образования, обуславливающие физико-химические свойства всей гетерогенной системы в целом. В зависимости от природы дисперсионной среды стабилизирующие слои делят на две группы:

- адсорбционной-сольватные, образованные в основном молекулами ПАВ;
- ионные, образованные для мицелл лиофобных зольей, ионными компонентами раствора.

Согласно теории адсорбции из растворов, в жидкофазных лиофобных дисперсных системах происходит образование двойных электрических слоев (ДЭС), которое в зависимости от природы и состава дисперсионной среды может протекать по ионному, адсорбционному или адсорбционно-сольватному механизмам. Именно наличие ионных поверхностных слоев препятствует разрушению золя – коагуляции и определяет особенности строения частиц дисперсных фаз коллоидных растворов.

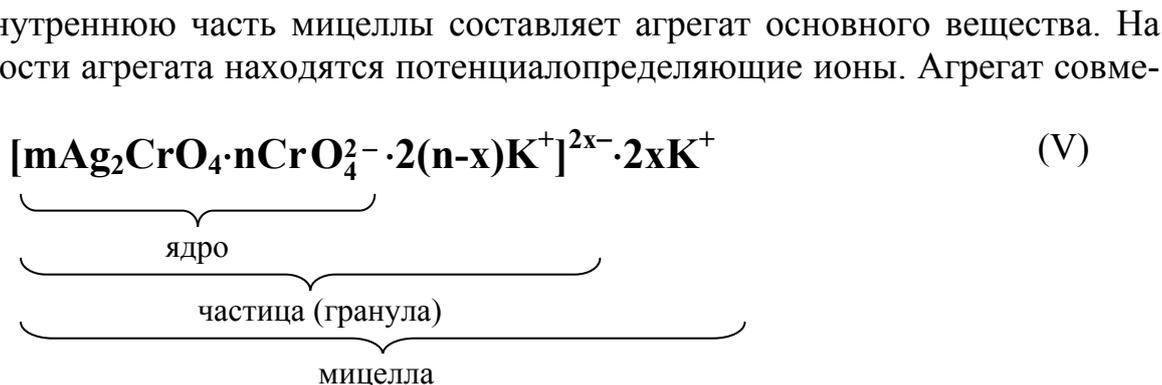
В состав ДЭС входят *потенциалобразующие ионы* – ионы, адсорбирующиеся на поверхности частиц дисперсной фазы и обуславливающие заряд и потенциал поверхности, а также *противоионы*, противоположные по знаку заряда потенциалобразующим.

Для установления структуры поверхностных слоев частиц дисперсных фаз в лиофобных дисперсных системах рассмотрим процессы, протекающие при образовании гидрозоля хромата серебра, который получают методом конденсации в избытке хромата калия по реакции:



В ходе конденсации в системе протекают процессы формирования частиц дисперсной фазы, состоящих из произвольного числа  $m$  молекул хромата серебра, на поверхности которых самопроизвольно адсорбируются ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  из объема раствора, которые будут обуславливать заряд и потенциал поверхности. Поверхностная концентрация хромат-ионов будет зависеть от величины межфазной поверхности, условий конденсации и концентрации потенциалобразующих ионов. В результате адсорбции частицы золя приобретают отрицательный заряд, который компенсируется противоионами  $\text{K}^+$ , и на межфазной поверхности формируется двойной электрический слой. Если количество ионов

$\text{CrO}_4^{2-}$ , адсорбированных на поверхности частиц, равно  $n$ , то, согласно правилу электронейтральности, суммарное количество противоионов  $\text{K}^+$  в ДЭС будет равняться  $2n$ . Так как двойной электрический слой состоит из плотной (адсорбционной) части и диффузного слоя, то некоторое количество ионов  $\text{K}^+$ , например,  $2x$ , локализуется в диффузной части ДЭС. Поэтому в устойчивых дисперсных системах возникают сложные структуры, состоящие из частиц дисперсных фаз совместно с ионными или адсорбционно-сольватными стабилизирующими поверхностными слоями, которые называются *мицеллами* лиофобного золя. Схематично структура мицеллы гидрозоль хромата серебра изображена на схеме (V):



стено с потенциалопределяющими ионами составляет ядро мицеллы. Ядро и противоионы, локализованные в плотной части ДЭС, образуют гранулу, которая имеет определенный электрический заряд. Гранулу окружают противоионы диффузной части ДЭС. В отличие от гранулы мицелла в целом электронейтральна. Подбор потенциалобразующих и противоионов при построении мицелл золь проводится по *правилу Фаянса-Пескова-Липатова*:

- потенциалобразующими могут быть ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку твердого тела, то есть входящие в состав кристаллической решетки или им изоморфные. В качестве потенциалобразующих могут также выступать ионы, которые взаимодействуют с компонентами кристаллической решетки с образованием труднорастворимых соединений;
- противоионами могут быть ионы, противоположные по знаку заряда потенциалобразующим и не образующие с ними труднорастворимых соединений;
- двойной электрический слой в целом электронейтрален, и суммарный заряд потенциалобразующих ионов численно равен заряду противоионов.

Таким образом, частицы дисперсных фаз коллоидных растворов представляют собой сложные образования – мицеллы, строение которых определяет физико-химические свойства и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем.

## II. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Золи – самая высокодисперсная часть ультрамикроретерогенных систем – обладают целым рядом специфических свойств. Они, так же как и истинные растворы, проходят через фильтр, однако не способны проходить через полупроницаемые перегородки. Отделение частиц золь, не проходящих через по-

лупроницаемую мембрану, от истинно растворенных веществ, хорошо диффундирующих через нее, называется *диализом*. Явление диализа используется при получении чистых дисперсных систем и служит основой *ультрафильтрации* – наиболее практически важного метода очистки коллоидных растворов от низкомолекулярных веществ. От обычного фильтрования ультрафильтрация отличается применением мембран с размерами пор, не превышающими размеры частиц золя. Кроме того, этим методом получают более концентрированные золи, а не осадки, образующиеся при обычной фильтрации.

Кроме того, для лиофобных дисперсных систем характерно явление *осмоса*, которое подчиняется тем же закономерностям, описывающим осмотическое давление, каким следуют истинные растворы.

## II.1. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Под устойчивостью гетерогенных систем понимают постоянство их физико-химических свойств во времени. *Устойчивость* дисперсных систем заключается, в первую очередь, в способности системы сохранять определенную степень дисперсности и равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды, то есть в устойчивости по отношению к агрегации частиц или их осаждению. Процессы агрегации и седиментации характерны, в основном, для свободнодисперсных систем, хотя самопроизвольное укрупнение частиц возможно и в связнодисперсных системах.

Проблема устойчивости является одной из центральных проблем термодинамики дисперсных систем. Соблюдение условия устойчивости необходимо в процессах и технологиях производства различных изделий, покрытий, материалов, лекарственных препаратов, аэрозолей и пр. Разрушение устойчивых систем требуется при получении осадков, разделении индивидуальных фаз гетерогенных систем, очистке промышленных выбросов и сточных вод, формировании структуры материалов и т.д. Поэтому вопросы регулирования устойчивости дисперсных систем имеют важное прикладное значение.

По предложению Н.П. Пескова устойчивость дисперсных систем подразделяется на два вида:

- *кинетическую устойчивость*, т.е. способность системы противостоять осаждающему действию сил тяжести;
- *агрегативную устойчивость*, т.е. способность системы противостоять укрупнению или агрегации частиц дисперсной фазы.

*Кинетическая устойчивость* обусловлена молекулярно-кинетическими свойствами дисперсных систем, в частности, седиментационно-диффузионным равновесием и увеличивается с ростом температуры, дисперсности и снижением плотности частиц дисперсной фазы. Количественной характеристикой кинетической устойчивости является гипсометрическая высота.

*Агрегативная устойчивость* непосредственно связана со способностью системы сохранять определенную степень дисперсности, и большинство специфических свойств дисперсных систем связано именно с агрегативной устойчивостью. Наибольшей агрегативной устойчивостью обладают ультрамикрорегетерогенные системы, наименьшей – грубодисперсные.

Существуют два основных механизма самопроизвольного понижения дисперсности гетерогенных систем: изотермическая перегонка и коагуляция.

Изотермическая перегонка заключается в переносе вещества от мелких частиц к крупным вследствие разности их химических потенциалов, что обусловлено повышением реакционной способности диспергированных веществ. Данный эффект называется *эффектом Кельвина*. В результате изотермической перегонки мелкие частицы дисперсных фаз постепенно растворяются или испаряются, а дисперсность крупных частиц снижается, что вызывает понижение агрегативной устойчивости системы в целом.

*Коагуляцией* называется процесс разрушения дисперсной системы в результате межчастичных взаимодействий, агрегации или сцепления частиц с переходом дисперсной фазы в осадок или гель. В концентрированных дисперсных системах коагуляция может сопровождаться образованием объемной структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда. В общем случае коагуляция приводит к потере агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Чаще всего коагуляция протекает под действием каких-либо внешних факторов – нагревания, перемешивания, добавок электролитов и пр.

Наименьшая величина действующего внешнего фактора, вызывающего коагуляцию дисперсных систем, называется *порогом коагуляции*.

По устойчивости дисперсные системы классифицируются на *агрегативно устойчивые* и *агрегативно неустойчивые*. К агрегативно устойчивым относятся, прежде всего, лиофильные дисперсные системы, возникающие в результате интенсивного взаимодействия дисперсионной среды с дисперсной фазой. Леофильные системы получаются самопроизвольно, и для них процесс коагуляции вообще не характерен. В лиофобных дисперсных системах, обладающих избыточной поверхностной энергией, протекают процессы самопроизвольного укрупнения частиц, сопровождающиеся понижением общей энергии системы в результате уменьшения удельной поверхности. Такие системы называются агрегативно неустойчивыми. Однако введение в дисперсионные среды лиофобных дисперсных систем веществ, способных адсорбироваться на границе раздела фаз и понижать вследствие этого избыточную энергию поверхности частиц дисперсной фазы, дает возможность получать стабилизированные системы с высокой устойчивостью по отношению к коагуляции. Вещества, повышающие агрегативную устойчивость дисперсных систем, называются стабилизаторами. К стабилизаторам лиофобных систем относятся, прежде всего, растворы неиндифферентных электролитов, которые не способны изменять потенциал поверхности, и поверхностно-активные вещества.

Различают термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости. Так как движущей силой коагуляции является избыточная энергия поверхности частиц дисперсной фазы, то устойчивость дисперсных систем будут определять факторы, которые снижают поверхностную энергию, снижают вероятность эффективных соударений между частицами, создают потенциальные барьеры, замедляющие и даже исключают процесс коагуляции. Снижение избыточной энергии поверхности раздела фаз всегда способствует повышению термодинамической устойчивости дисперсной системы. Однако в агрегативно неустойчивой системе уменьшение энергии поверхности не всегда по-

нижает скорость коагуляции, так как последняя зависит и от кинетических факторов устойчивости.

Агрегативная устойчивость стабилизированных дисперсных систем имеет термодинамический характер. В таких системах избыточная энергия поверхности компенсируется энтропийной составляющей энергии Гиббса, благодаря чему стабилизированные системы проявляют термодинамическую агрегативную устойчивость по отношению к коагуляции.

В нестабилизированных лиофобных дисперсных системах агрегативная устойчивость может иметь кинетический характер и определяться скоростью процессов, обусловленных избытком поверхностной энергии. При изотермической перегонке агрегативная устойчивость зависит от скорости массопереноса компонентов дисперсных фаз от мелких частиц к более крупным, а при коагуляции агрегативная устойчивость связана со скоростью коагуляции, или скоростью исчезновения частиц данной дисперсности.

Кинетические факторы, снижающие скорость процесса коагуляции, связаны в основном с гидродинамическими свойствами дисперсионной среды: влиянием среды на скорость сближения частиц дисперсных фаз, скорость разрушения прослоек среды между частицами в ходе коагуляции и т.д.

Различают несколько основных термодинамических и кинетических факторов, определяющих устойчивость дисперсных систем.

1. Электростатический фактор, который заключается в снижении поверхностной энергии вследствие возникновения двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Появление электрического потенциала обусловлено диссоциацией активных центров поверхности частиц дисперсной фазы или адсорбцией электролитов.

2. Адсорбционно-сольватный фактор, который состоит в уменьшении поверхностной энергии в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой в соответствии с уравнением Дюпре для работы адгезии или фундаментальным уравнением Гиббса для процессов адсорбции.

3. Энтропийный фактор, действующий в дисперсных системах, частицы или поверхностные слои которых участвуют в тепловом движении. Сущность энтропийного фактора состоит в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему дисперсной системы.

4. Структурно-механический фактор, обусловленный тем, что на поверхности частиц образуются пленки, обладающие механической прочностью, разрушение которых требует затраты энергии и протекает во времени. С точки зрения устойчивости дисперсных систем, структурно-механические свойства тесно связаны с электростатическим и адсорбционно-сольватными факторами, способствующими образованию упругих поверхностных слоев.

5. Гидродинамический фактор, который снижает скорость коагуляции благодаря изменению вязкости среды, плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Обычно агрегативная устойчивость реальных дисперсных систем обеспечивается несколькими факторами одновременно. Особенно высокую устойчивость вызывает совокупность действия термодинамических и кинетических факторов, когда наряду с понижением энергии межфазной поверхности прояв-

ляются структурно-механические свойства прослоек среды, разделяющих частицы дисперсной фазы. Закономерности устойчивости и коагуляции лиофобных дисперсных систем, в частности, лиофобных зелей, непосредственно связаны со строением и физико-химическими свойствами поверхностных слоев, формирующихся на поверхности раздела фаз в процессе получения дисперсной системы.

## II.2. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Из теории Штерна следует, что двойной электрический слой на границе раздела фаз твердое-жидкость состоит из слоя Гельмгольца и диффузной части ДЭС, потенциал в которой уменьшается с расстоянием по сложной зависимости. Несмотря на соблюдение условия электронейтральности дисперсной системы в целом, в результате относительного перемещения фаз дисперсной системы, связанного, например, с броуновским движением частиц дисперсных фаз, происходит разрыв двойного электрического слоя по определенной плоскости, называемой *границей скольжения*. Граница скольжения расположена в диффузной части ДЭС, поэтому часть противоионов отстает от движущейся частицы, и они приобретают некоторый заряд, который зависит от природы поверхности агрегата мицеллы, величин адсорбции потенциалообразующих ионов, температуры, природы дисперсионной среды. Потенциал, соответствующий потенциалу в диффузной части ДЭС на границе скольжения, называется *электрокинетическим потенциалом* или  *$\zeta$ -потенциалом*. Схематично положение электрокинетического потенциала в двойном электрическом слое на твердой поверхности показано на рис.1.

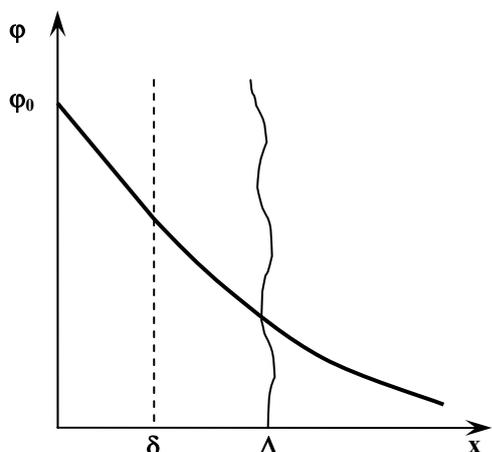


Рис.1. Положение границы скольжения в двойном электрическом слое поверхности мицеллы

Электрокинетический потенциал, отражая свойства двойного электрического слоя, характеризует природу фаз и межфазных взаимодействий, его нельзя отождествлять с потенциалом межфазной поверхности, потому что граница скольжения целиком локализована внутри непрерывной дисперсионной среды.  $\zeta$ -Потенциал следует рассматривать как разность потенциалов в практически однородной среде между точкой в объеме системы и точкой на границе скольжения.

Для расчетов  $\zeta$ -потенциала в дисперсных системах можно использовать теорию строения двойного электрического слоя. В области низких поверхностных плотностей заряда – уравнение (3) – и высоких – уравнение (4):

$$\zeta = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0\kappa} (q_s - q_{ads}) \exp[-\kappa(\Delta - \delta)], \quad (3)$$

$$\zeta = \frac{4RT}{z_i F} \gamma_\delta \exp[-\kappa(\Delta - \delta)]. \quad (4)$$

Однако уравнения (3) и (4) чрезвычайно сложно применять в практических расчетах численных значений  $\zeta$ -потенциала в связи с неопределенностью координаты границы скольжения  $\Delta$  и параметра  $\kappa$ . Поэтому данные выражения наиболее часто используют для объяснения причин влияния различных факторов на электрокинетический потенциал дисперсных систем.

Так как граница скольжения располагается в диффузной части ДЭС, то в приповерхностных слоях мицелл лиофобных золь всегда существует ионная оболочка конечной толщины, противоположная по знаку заряда ядра мицеллы. Для разрушения дисперсной системы по механизму коагуляции необходимо преодолеть электростатическое отталкивание ионных оболочек мицелл. Именно существование защитных ионных оболочек частиц и их физико-химические свойства определяют устойчивость дисперсных систем, а  $\zeta$ -потенциал следует считать одной из важнейших количественных характеристик агрегативной устойчивости. Результаты исследований влияния условий получения и внешних факторов на электрокинетический потенциал позволяет разработать методы регулирования свойств и устойчивости лиофобных дисперсных систем.

Наличие электрического заряда на границе скольжения в лиофобных дисперсных системах непосредственно связано с особенностями поведения коллоидных растворов в электрическом поле и является основной причиной электрокинетических явлений.

### **II.2.1. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Для выявления характера влияния условий получения и существования дисперсных систем – температуры, природы и состава растворителя – на значения электрокинетического потенциала и агрегативную устойчивость лиофобных коллоидных растворов целесообразно использовать уравнения (3) и (4), полученные на базе теории строения двойного электрического слоя.

Природа растворителя оказывает влияние на  $\zeta$ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем. При смене растворителя изменяются как величины адсорбции потенциалобразующих ионов, что обусловлено сольватацией ионов в объеме раствора, так и эффективная толщина ДЭС, связанная с диэлектрической проницаемостью среды  $\epsilon$ . В общем случае рост диэлектрической проницаемости вызывает увеличение  $\zeta$ -потенциала и агрегативной устойчивости коллоидных растворов. В частности, с высоким значением диэлектрической проницаемости воды обусловлена высокая агрегативная устойчивость гидрозолей по сравнению с коллоидными растворами в неводных растворителях.

Температура также влияет на агрегативную устойчивость через изменение величин адсорбции потенциалобразующих ионов и эффективной толщины

ДЭС. С ростом температуры в результате увеличения интенсивности броуновского движения ионов в диффузной части ДЭС возрастает эффективная толщина двойного электрического слоя, что вызывает повышение  $\zeta$ -потенциала и устойчивости дисперсной системы. Однако увеличение температуры способствует десорбции потенциалобразующих ионов с поверхности частиц, в результате чего понижается значение поверхностной плотности заряда  $q_s$  и уменьшается  $\zeta$ -потенциал. Поэтому рост температуры может как повышать, так и понижать агрегативную устойчивость коллоидных растворов.

Влияние добавок электролитов на  $\zeta$ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем проявляется через изменение ионной силы раствора  $I$  и поверхностных плотностей зарядов  $q_s$  и  $q_{ads}$ . В общем случае добавка электролитов в дисперсные системы приводит к росту ионной силы раствора, уменьшению эффективной толщины ДЭС и повышению плотности заряда в слое Гельмгольца, т.е. сжатию двойного электрического слоя. Сжатие ДЭС всегда вызывает падение  $\zeta$ -потенциала и уменьшение агрегативной устойчивости коллоидных растворов. Однако влияние электролитов на  $\zeta$ -потенциал лиофобных золь достаточно многообразно и в ряде случаев не сводится только к сжатию двойного электрического слоя.

## II.2.2. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Из теории строения ДЭС на твердых поверхностях следует, что по характеру взаимодействия с двойным электрическим слоем электролиты подразделяются на индифферентные и неиндифферентные. Поэтому влияние добавок электролитов на  $\zeta$ -потенциал и агрегативную устойчивость дисперсных систем зависит от природы и физико-химических свойств ионов, входящих в состав электролита.

К *индифферентным электролитам* относят электролиты, которые не содержат в своем составе потенциалопределяющих ионов. Они не изменяют потенциал поверхности, их влияние на  $\zeta$ -потенциал в общем случае сводится к изменению плотности заряда в слое Гельмгольца и сокращению эффективной толщины двойного электрического слоя. Напротив, *неиндифферентные электролиты* содержат в своем составе потенциалопределяющие ионы и способны к интенсивному взаимодействию с поверхностью ядра мицеллы, что вызывает перестройку структуры плотной части ДЭС.

Рассмотрим влияние добавок индифферентных и неиндифферентных электролитов на  $\zeta$ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных коллоидных растворов на примере гидрозоля хромата серебра, мицелла которого может быть записана на схеме (V).

В зависимости от природы ионов, образующих молекулы электролитов, по характеру влияния на  $\zeta$ -потенциал лиофобных золь индифферентные электролиты подразделяются на два типа.

1. Индифферентные электролиты с ионами, способными взаимодействовать с поверхностью только кулоновскими силами.

Добавка таких электролитов в дисперсные системы способствует росту плотности заряда в слое Гельмгольца  $q_{ads}$ , что вызвано адсорбцией противоионов в плотной части ДЭС и сжатием ДЭС в результате повышения ионной силы раствора (что вызывает рост  $\kappa$  и уменьшение  $l_{\phi}$ ). Это приводит к уменьшению множителей  $\frac{1}{\epsilon\epsilon_0\kappa}$  и  $\exp[-\kappa(\Delta - \delta)]$  в уравнении (3), что вызывает снижение  $\zeta$ -

потенциала и падение агрегативной устойчивости коллоидных растворов. Для большинства гидрозолей к этому типу электролитов относятся хорошо растворимые в воде соли металлов. Например, изменение распределения потенциала для гидрозоля хромата серебра под влиянием добавки нитрата калия качественно иллюстрируют данные, приведенные на рис.2. Многовалентные ионы, например,  $Mg^{2+}$  из раствора нитрата магния, вытесняют ионы  $K^+$  из двойного электрического слоя мицеллы. При действии нитрата магния на гидрозоль хромата серебра мицелла приобретает вид:

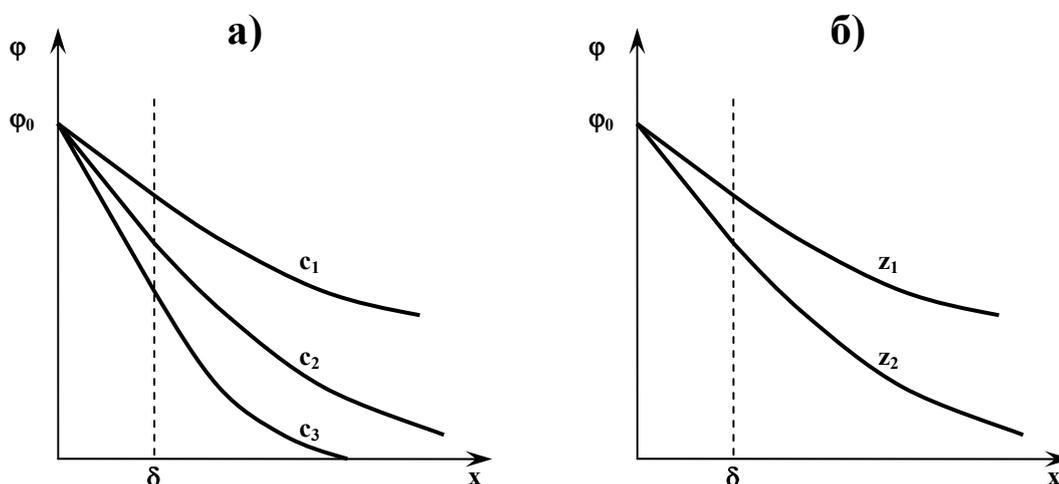


Рис.2. Влияние концентрации электролита (а) и заряда противоиона (б) на распределение потенциала в двойном электрическом слое; а):  $c_1 < c_2 < c_3$ ; б):  $z_1 = 1, z_2 = 2$

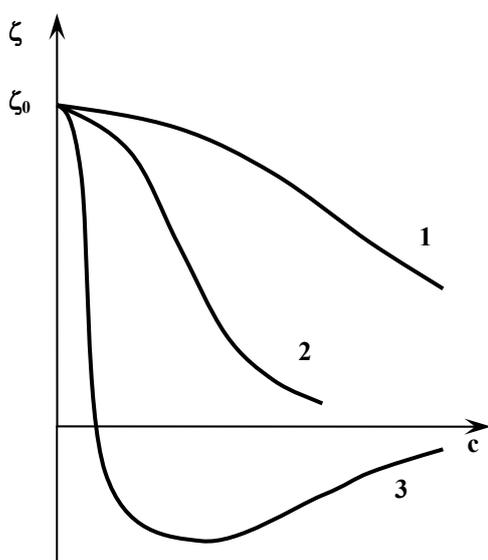


Рис.3. Влияние концентрации индифферентных электролитов на  $\zeta$ - потенциал частиц лиофобных золей: (1), (2) – индифферентные электролиты с обычными свойствами,  $z_1 < z_2$ ; (3) – адсорбционная перезарядка частицы золя

Поэтому влияние индифферентных электролитов на  $\zeta$ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем увеличивается с ростом заряда противоионов. Качественно влияние концентрации индифферентных электролитов на  $\zeta$ -потенциал мицелл лиофобных золей иллюстрируют кривые 1, 2 (рис.3).

2. Индифферентные электролиты, содержащие ионы, способные взаимодействовать с поверхностью частицы как за счет кулоновских, так и за счет специфических взаимодействий.

К данному типу относятся электролиты, которые содержат либо ионы малых радиусов и высоких зарядов, которые способны поляризовать поверхность ядра мицеллы, например, ионы  $\text{Th}^{4+}$  солей тория, либо ионы большого заряда и радиуса, способные легко поляризоваться в силовом поле частицы дисперсной фазы. Из теории межмолекулярных взаимодействий следует, что возможность поляризации взаимодействующих частиц вызывает интенсивное специфическое взаимодействие ионов с поверхностью, что приводит к адсорбционной перезарядке частицы золя.

Рассмотрим действие раствора нитрата тория на мицеллу гидрозоля хромата серебра (рис.4).

При низких концентрациях  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  ионы  $\text{Th}^{4+}$  электролита заменяют ионы  $\text{K}^+$  в плотной и диффузной частях ДЭС мицеллы:



Однако при повышении концентрации электролита в объеме раствора адсорбция ионов  $\text{Th}^{4+}$  в плотной части ДЭС вследствие интенсивных дисперсионных взаимодействий с поверхностью превышает адсорбцию потенциалобразующих ионов, в результате чего происходит адсорбционная перезарядка плотной части ДЭС, и мицелла приобретает вид:

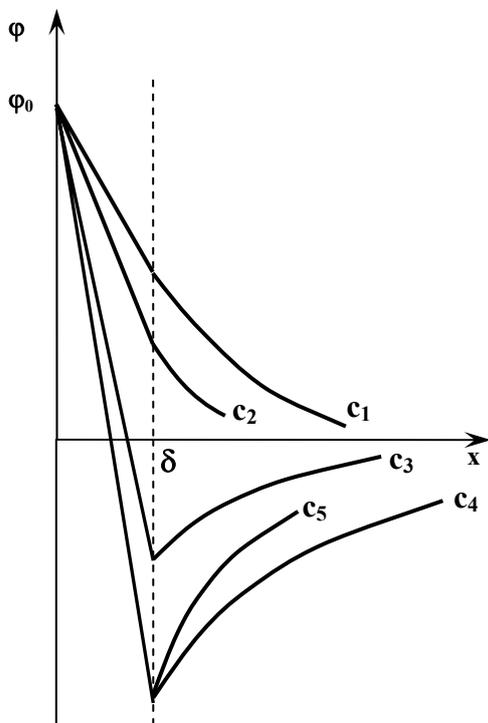
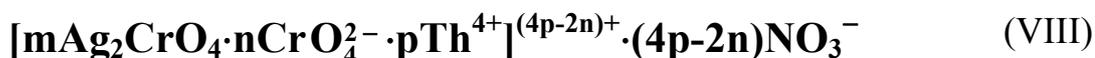


Рис.4. Влияние концентрации  $\text{Th}^{4+}$  на распределение потенциала в двойном электрическом слое:  $c_1 < c_2 < \dots < c_5$

Изменение распределения потенциала при адсорбционной перезарядке в двойном электрическом слое иллюстрирует рис.4. При определенных концентрациях нитрата тория  $c_4$  достигается предел адсорбции ионов  $\text{Th}^{4+}$  на поверхности, и при дальнейшем повышении концентрации электролита происходит сжатие ДЭС.

Зависимость  $\zeta$ -потенциала золя хромата серебра от концентрации электролита в процессе адсорбционной перезарядки показана на рис.3 (кривая 3). Минимум на кривой 3 (рис.3) отвечает концентрации, при которой достигается предел адсорбции противоионов в слое Гельмгольца. Дальнейшее повышение концентрации электролита вызывает сжатие ДЭС и снижение агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Неиндифферентные электролиты, в состав молекул которых входят потенциалобразующие ионы, способны к интенсивному взаимодействию с поверхностью дисперсной фазы лиофобных дисперсных систем, в результате чего изменяется поверхностная плотность заряда, потенциал поверхности и структура плотной части двойного электрического слоя частиц. По характеру влияния на  $\zeta$ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных золей неиндифферентные электролиты также делятся на два типа.

1. Неиндифферентные электролиты, содержащие ионы, одноименные с потенциалобразующими.

В области низких концентраций добавка электролитов данного типа приводит к увеличению величин адсорбции потенциалобразующих ионов на поверхности частиц дисперсной фазы, что сопровождается ростом поверхностной плотности заряда  $q_s$  и потенциала поверхности  $\varphi_0$  и вызывает, согласно уравнению (3), увеличение  $\zeta$ -потенциала мицеллы лиофобного золя и агрегативной устойчивости. При некоторых значениях концентраций электролита в растворе может быть достигнут предел адсорбции потенциалобразующих ионов на поверхности частиц, и дальнейший рост концентрации приводит к сжатию ДЭС, обусловленному увеличением ионной силы раствора. Это вызывает снижение  $\zeta$ -потенциала и падение агрегативной устойчивости.

На рис.5,а в качестве примера приведены кривые распределения потенциала в двойном электрическом слое поверхности частицы гидрозоля хромата серебра при различных концентрациях  $K_2CrO_4$  в растворе, а на рис.6 (кривая 1) - зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц данного золя от концентрации хромат-ионов.

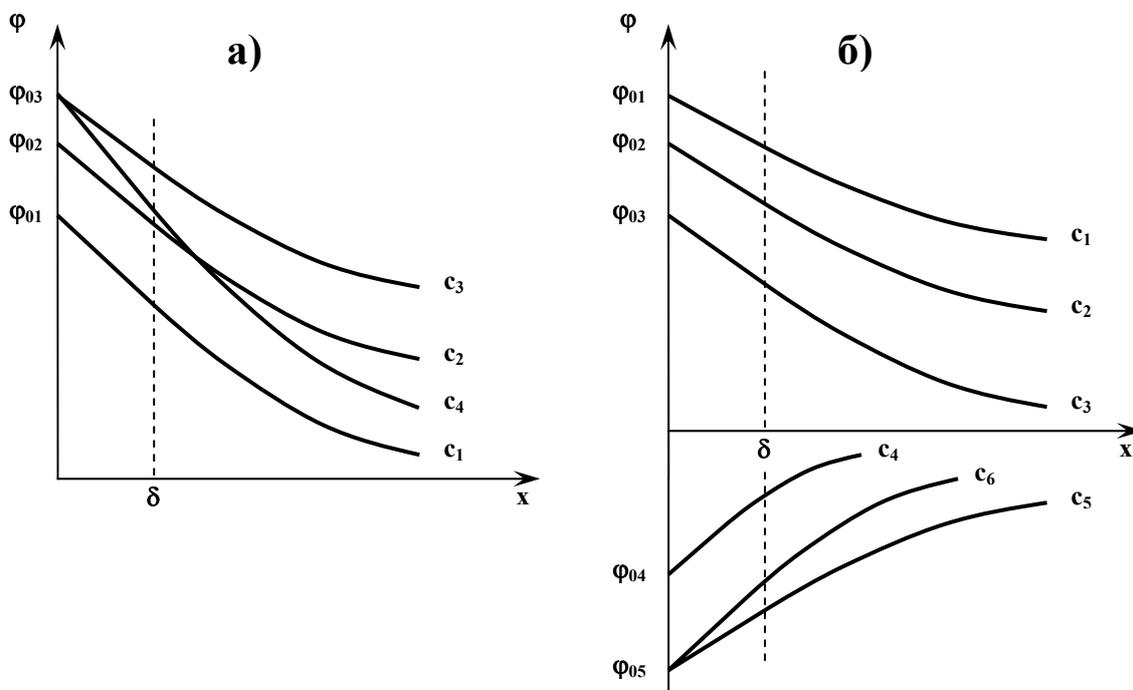


Рис.5. Влияние концентрации неиндифферентного электролита с одноименными (а) и разноименными (б) потенциалобразующими ионами на распределение потенциала в двойном электрическом слое коллоидной частицы,  $c_1 < c_2 < c_3 < c_4 < c_5 < c_6$

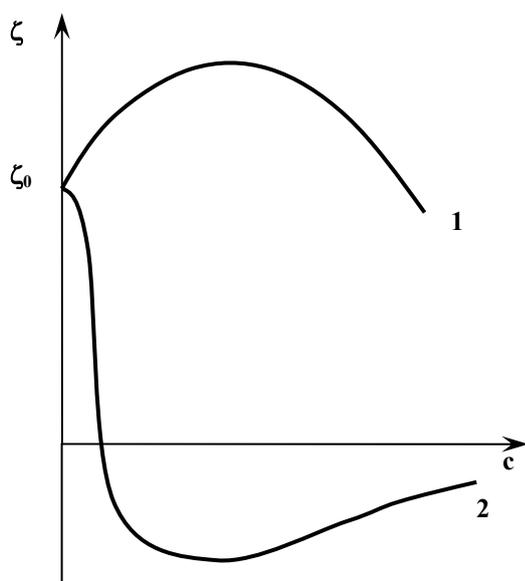


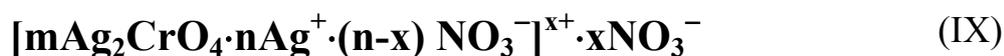
Рис. 6. Влияние концентрации неиндифферентных электролитов с одноименным (1) и разноименным (2) потенциалобразующим ионом на  $\zeta$ -потенциал частиц лиофобных золей

Из рис.6 следует, что  $\zeta$ -потенциал частиц хромата серебра с ростом концентрации  $K_2CrO_4$  сначала возрастает, а потом уменьшается. Максимум на кривой 1 (рис.6) соответствует концентрации  $c_3$ , при которой достигается предел адсорбции потенциалобразующих ионов на поверхности ядра мицеллы.

2. Неиндифферентные электролиты, содержащие ионы, разноименные с потенциалобразующими.

Особенность влияния данного типа неиндифферентных электролитов на  $\zeta$ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных золей заключается в том, что ионы электролита способны вступать в поверхностные химические реакции с потенциалобразующими ионами. Химическое взаимодействие сопровождается снижением поверхностной плотности заряда  $q_s$ , потенциала поверхности  $\phi_0$  и вызывает уменьшение  $\zeta$ -потенциала частиц и агрегативной устойчивости дисперсной системы. При определенных концентрациях электролита в растворе происходит химическая перезарядка поверхности частицы, которая сопровождается перестройкой структуры ДЭС и сменой природы потенциалобразующих ионов. Дальнейшее повышение концентрации приводит к росту величин адсорбции потенциалобразующих ионов, что вызывает увеличение  $\zeta$ -потенциала перезаряженной частицы мицеллы и повышение агрегативной устойчивости золя. При некоторых значениях концентраций может быть достигнут предел адсорбции потенциалобразующих ионов, и далее наблюдается сжатие ДЭС, обусловленное увеличением ионной силы раствора.

В качестве примера на рис.5,б приведены кривые распределения потенциала в двойном электрическом слое поверхности частицы гидрозоля хромата серебра при различных концентрациях нитрата серебра в растворе, а на рис.6 (кривая 2) – зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц золя от концентрации ионов  $Ag^+$ . Из рис.6 следует, что  $\zeta$ -потенциал частиц хромата серебра с ростом концентрации электролита уменьшается. После химической перезарядки мицелла золя хромата серебра может быть записана в виде:



и далее действие электролита на перезаряженную частицу мицеллы золя аналогично влиянию неиндифферентного электролита, содержащего одноименные потенциалобразующие ионы. Минимум на кривой 2 (рис.6) отвечает концен-

трации  $\epsilon_5$ , при которой достигается предел адсорбции потенциалобразующих ионов на поверхности ядра мицеллы.

Таким образом, влияние добавок электролитов на  $\zeta$ -потенциал и агрегативную устойчивость дисперсных систем достаточно многообразно и определяется как химической природой и свойствами поверхности дисперсных фаз, так и природой ионов, составляющих молекулу электролита.

### II.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОАГУЛЯЦИИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Основные закономерности электролитной коагуляции лиофобных коллоидных растворов можно сформулировать следующим образом:

1. Все электролиты вызывают коагуляцию дисперсных систем.
2. Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию коллоидных систем, называется *порогом коагуляции*  $\gamma_i$ . Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей силой* или *коагулирующей способностью* электролита.
3. В растворах электролитов коагулирующими свойствами обладает ион, который имеет заряд, противоположный по знаку заряду частиц дисперсных фаз коагулируемой дисперсной системы. Такой ион называется коагулирующим. Например, для золя хромата серебра с отрицательным зарядом частицы, мицелла которого может быть записана в виде (V), коагулирующими будут ионы  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , а для золя гексацианоферрата меди с положительным зарядом частицы:



Коагулирующей способностью будут обладать ионы  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и т.д. Коагулирующая сила слабо зависит от природы коиона, составляющего молекулу электролита, так как коионы не способны взаимодействовать с двойным электрическим слоем мицелл и разрушать стабилизирующую структуру частиц дисперсной фазы.

4. Экспериментальные исследования закономерностей электролитной коагуляции показали, что порогу коагуляции соответствует некоторое критическое значение  $\zeta$ -потенциала, по абсолютной величине равное **30 мВ**, при достижении которого наблюдается разрушение дисперсной системы. Данное положение называется *правилом Гарди*. Правило Гарди иллюстрирует прямую взаимосвязь между агрегативной устойчивостью дисперсных систем и физико-химическими характеристиками стабилизирующих ионных слоев на поверхности частиц дисперсных фаз в коллоидных растворах. Однако данное правило является приближенным и находит лишь качественное подтверждение в современных теориях устойчивости дисперсных систем.
5. Коагулирующая сила электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона. Данная зависимость нашла свое выражение в *правиле Шульце-Гарди*: коагулирующая способность иона возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда. Из правила Шульце-

Гарди следует, что пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядными ионами –  $\gamma^I$ ,  $\gamma^{II}$  и  $\gamma^{III}$  – независимо от природы частиц дисперсных фаз связаны как:

$$\frac{1}{\gamma^I} : \frac{1}{\gamma^{II}} : \frac{1}{\gamma^{III}} = 1 : (20 \div 40) : (200 \div 500) \quad (5)$$

Соотношение (5) является количественным выражением правила Шульце-Гарди, оно было получено на основе обобщения результатов экспериментальных исследований закономерностей электролитной коагуляции и в настоящее время имеет надежное теоретическое обоснование. С позиций теории строения двойного электрического слоя на твердых поверхностях добавки электролитов в дисперсные системы в конечном итоге вызывает сжатие ДЭС, что приводит к разрушению стабилизирующего ионного слоя, падению  $\zeta$ -потенциала ниже критической отметки и потере агрегативной устойчивости дисперсных систем. В настоящее время с использованием правила и соотношений Шульце-Гарди проводится экспериментальная проверка корректности и надежности всех теорий электролитной коагуляции.

При равном заряде коагулирующих ионов коагулирующая способность увеличивается с ростом их кристаллографического радиуса. Причиной такой зависимости является различная степень сольватации ионов в растворе. С понижением кристаллографического радиуса ионов возрастает их поляризующая способность и, как следствие этого, энергии индукционного и ориентационного взаимодействий между ионом и молекулами растворителя, поэтому увеличивается степень сольватации. Сольватная оболочка препятствует участию иона в формировании двойного электрического слоя, и ионы большего радиуса и меньшей степени сольватации сильнее взаимодействуют с ДЭС.

Правило Шульце-Гарди дало возможность прогнозировать коагулирующую способность электролитов и составить *лиотропные ряды*, в которых различные ионы распределены по коагулирующей способности. Лиотропный ряд может быть записан в виде:

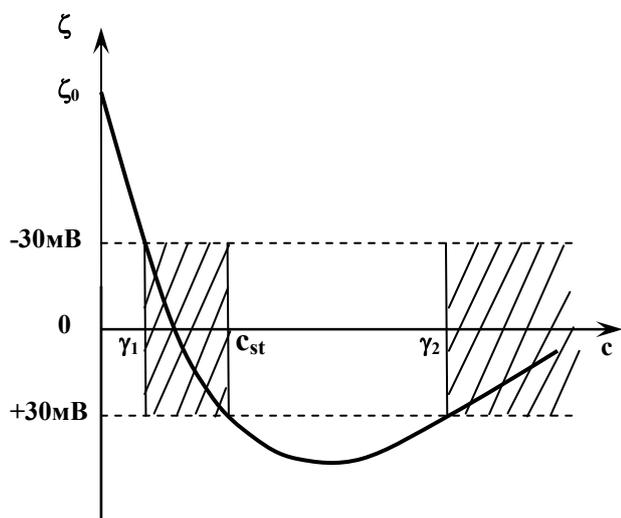


Рис. 7. Иллюстрация причин возникновения неправильных рядов при электролитной коагуляции коллоидных растворов

Положение иона в лиотропном ряду является строго определенным, однако в ряде случаев наблюдаются некоторые отклонения. Эти отклонения возникают при коагуляции коллоидных растворов ионами, вызывающими перезарядку частиц мицелл лиофобных зелей, и получили название *явлений неправильных рядов*.

Так, на рис.7 приведена зависимость  $\zeta$ -потенциала гидрозоля хромата серебра от концентрации нитрата тория в процессе адсорбционной перезарядки, рассмотренной выше. Согласно правилу

Гарди, при достижении  $\zeta$ -потенциала величины  $-30$  мВ и концентрации иона  $\text{Th}^{4+}$ , равной  $\gamma_1$ , начинается коагуляция золя. Однако коагуляция протекает с конечной скоростью. С повышением концентрации электролита выше некоторой  $c_{st}$  в результате перезарядки система переходит в зону устойчивости. Необратимая коагуляция перезаряженного гидрозоля протекает при более высокой концентрации электролита, равной  $\gamma_2$ . Очевидно, что порог коагуляции  $\gamma_2$  не будет отвечать положению коагулирующего иона в лиотропном ряду. Таким образом, явление неправильных рядов возникает в результате того, что коагулирующий электролит по отношению к данной дисперсной системе характеризуется двумя порогами коагуляции, наличие которых обусловлено процессом перезарядки частиц дисперсной фазы.

#### II.4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Специфика оптических свойств дисперсных систем определяется их основными признаками: гетерогенностью и дисперсностью. Гетерогенность обуславливает изменение направления световых, электронных, ионных и других лучей на границе раздела фаз, т.е. отражение и преломление лучей, а также неодинаковое поглощение лучей сопряженными фазами. Прохождению лучей через дисперсную систему препятствуют их многократные отражения и преломления, обусловленные дисперсностью частиц. Степень снижения интенсивности выходящих из системы лучей в направлении их падения будет увеличиваться с ростом неоднородности, объема системы, дисперсности и концентрации частиц дисперсных фаз. Поэтому коллоидные растворы, в отличие от истинных, интенсивно рассеивают падающий световой поток. Так, в проходящем свете в растворах золь наблюдается характерное свечение, называемое *опалесценцией*. Причиной опалесценции является дифракция света на микроненормальной дисперсной системе. Дисперсные фазы обнаруживаются с помощью *эффекта Тиндаля*, сущность которого заключается в равномерном свечении участка раствора, освещенного фокусированным пучком света. Большинство явлений и законы светорассеяния изучаются в курсе физики.

Явление рассеяния света не является особым свойством дисперсных систем. Оно характерно также для газов, чистых жидкостей и истинных растворов и обусловлено флуктуациями плотности и концентрации в реальной среде. В идеальной однородной среде свет не должен рассеиваться. В соответствии с принципом Гюйгенса, каждую точку среды на фронте световой волны можно рассматривать как новый источник колебаний, которые усиливают интенсивность в направлении распространения волн и гасятся в других направлениях. Рассматривая с этих позиций распространение светового фронта в различных средах, можно показать, что в однородной изотропной среде фронт волны является геометрически подобным. Однако если на пути распространения фронта волны появляется локальная неоднородность, например, частица дисперсной фазы, то каждая точка неоднородности может стать самостоятельным центром колебаний, в результате чего возникает вторичный фронт световой волны, направление и интенсивность которого зависит от размеров неоднородности. Если размер неоднородности значительно больше длины падающей волны, то, в

основном, наблюдается отражение света, а при размерах неоднородности меньше длины волны колебание рассеивается по всем направлениям. Колебания, исходящие из каждой точки неоднородности, не имеют определенных разностей фаз и усиливают друг друга во всех направлениях. Так возникает рассеяние света.

Теория светорассеяния для сферических непоглощающих света частиц была разработана Рэлеем. Им было получено уравнение, связывающее между собой интенсивность падающего  $I_0$  и рассеянного  $I$  света, длину волны  $\lambda$ , объем частицы  $V$  и концентрацию частиц в единице объема системы  $\nu$ :

$$I = I_0 \frac{(n_1^2 - n_0^2)^2}{(n_1^2 + 2n_0^2)^2} \frac{24\pi^3 \nu V^2}{L\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta), \quad (6)$$

где  $n_1$ ,  $n_0$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $L$  – расстояние между частицами в направлении, составляющем угол  $\theta$  с направлением падающей волны.

Согласно уравнению (6), интенсивность рассеянного света увеличивается с ростом разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. Этим объясняется сильное светорассеяние в системах с твердой дисперсной фазой. Интенсивность рассеяния прямо пропорциональна объему частиц, их концентрации и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны  $\lambda^4$ . Зависимость интенсивности от объема, а, следовательно, от радиуса частиц и их концентрации является основой нефелометрии – метода количественного анализа дисперсных систем. Характер зависимости интенсивности от длины волны означает, что наиболее интенсивно рассеивается свет в коротковолновой области спектра. Именно с явлением рассеяния световых волн связан голубой цвет неба, использование красного света как сигнала опасности, применение инфракрасных и коротких радиоволн в радиолокации.

Если светорассеяние более коротких волн гораздо интенсивнее, чем более длинных, то рассеянный свет от источника белого цвета должен иметь голубой оттенок. Действительно, бесцветные золи высокой дисперсности, освещаемые белым светом, кажутся в боковом освещении ярко-голубыми. Тогда золи, опалесцирующие голубым светом, в проходящем свете вследствие более интенсивного рассеивания коротких волн должны казаться красноватыми.

Интенсивность окраски зольей зависит от степени их дисперсности. Интенсивность окраски максимальна при средних размерах частиц ультрамикрорассеянных систем и уменьшается как при увеличении, так и при уменьшении дисперсности.

## II.5. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Явление электрофореза заключается в том, что при наложении на кинетически устойчивую дисперсную систему электрического поля заряженные частицы дисперсных фаз с определенной скоростью перемещаются в направлении электрода, который имеет заряд, противоположный по знаку заряду частиц. Линейная скорость передвижения частиц дисперсной фазы по отношению к неподвижной дисперсионной среде называется *скоростью электрофореза* и яв-

ляется основной количественной характеристикой процессов электрофореза. Скорость электрофореза  $U_{\text{эф}}$  численно равна пробегу частиц за единицу времени и зависит от свойств дисперсной фазы, гидродинамических характеристик дисперсионной среды и напряженности электрического поля. В теории электрофореза часто используют понятие электрофоретической подвижности, которая численно равна скорости электрофореза в поле единичной напряженности. Если  $\mathbf{H}$  – напряженность внешнего электрического поля, то электрофоретическую подвижность  $v_{\text{эф}}$  можно найти из уравнения:

$$v_{\text{эф}} = \frac{U_{\text{эф}}}{\mathbf{H}} = \frac{U_{\text{эф}} L}{E}, \quad (7)$$

где  $E$  – разность потенциалов,  $L$  – расстояние между электродами.

При выводе основного уравнения теории электрофореза приняты следующие допущения:

- частицы движутся в однородном электрическом поле;
- частицы дисперсных фаз имеют произвольную форму и не проводят электрический ток;
- толщина двойного электрического слоя у поверхности частиц значительно превышает их дисперсность.

Основным уравнением, описывающим закономерности электрофореза, является уравнение Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0 \mathbf{H}} U_{\text{эф}} = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} v_{\text{эф}}, \quad (8)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды,  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость среды и вакуума соответственно.

Из данного уравнения следует, что электрофоретическая подвижность частиц дисперсной фазы зависит от гидродинамических свойств дисперсионной среды и определяется значением электрокинетического потенциала, который непосредственно связан с плотностью зарядов на границе скольжения, обуславливающей электрокинетические свойства дисперсных систем.

Результаты экспериментальных исследований процессов электрофореза в лиофобных дисперсных системах свидетельствуют о том, что расчетные значения электрофоретической подвижности частиц в большинстве случаев превышают экспериментально измеренные. Такое несовпадение экспериментальных и расчетных скоростей электрофореза обусловлено двумя эффектами: электрофоретическим торможением, связанным с уменьшением скорости вследствие влияния обратного потока противоионов, и релаксацией, связанной с нарушением симметрии диффузного слоя при относительном движении фаз к различным электродам. Аналогичные эффекты наблюдаются при исследованиях электропроводности растворов сильных электролитов.

Уравнения Гельмгольца-Смолуховского являются основой экспериментальных методов определения  $\zeta$ -потенциала.

Для экспериментального определения электрокинетического потенциала в реальных дисперсных системах наиболее широко применяют методы, основанные на процессах электрофореза и электроосмоса.

Метод электроосмоса используется для исследования электрокинетических свойств дисперсных твердых веществ. При определении  $\zeta$ -потенциала по скорости электроосмоса исследуемый пористый материал в растворе электролита помещают в виде перегородки между двумя плоскими электродами, к которым приложена высокая разность потенциалов. Скорость электроосмоса определяют по скорости перемещения жидкости в капилляре, который соединяет области раствора по обе стороны диафрагмы. Далее рассчитывают  $\zeta$ -потенциал поверхности твердого материала.

Электрофоретические методы определения  $\zeta$ -потенциала используются при исследовании коллоидных растворов и, в частности, растворов лиофобных зольей. Электрокинетический потенциал рассчитывают по скорости движения частиц дисперсных фаз зольей, измеренной с помощью ультрамикроскопического метода или метода подвижной границы. Наиболее точные результаты в определении  $\zeta$ -потенциала позволяет получить микроэлектрофоретический метод, основанный на измерении скорости движения частиц дисперсных фаз в переменном электрическом поле.

Ультрамикроскопический метод определения скорости движения частиц дисперсных фаз в дисперсных системах основан на непосредственном измерении скорости конкретных частиц, находящихся в поле ультрамикроскопа.

Наиболее широкое применение в практике электрофоретических исследований находит метод подвижной границы. Метод подвижной границы достаточно прост и надежен, однако его невозможно использовать для определения  $\zeta$ -потенциала кинетически неустойчивых дисперсных систем.

Таким образом, рассмотренные свойства лиофобных дисперсных систем позволяют достаточно точно охарактеризовать их строение и поведение. Однако именно у зольей эти свойства выражены особенно ярко, что отличает их от других типов дисперсных систем. Поэтому следующая часть данных указаний посвящена экспериментальным методам получения гидрозольей и способам исследования их свойств.

### **III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

#### **Лабораторная работа №1 Исследование свойств дисперсных систем**

##### **Цели работы:**

- получить гидрозоль;
- изучить оптические свойства полученной дисперсной системы;
- исследовать влияние температуры на агрегативную устойчивость золя;
- изучить явление диализа.

##### **1. Получение гидрозоля**

Готовят золь, указанный преподавателем, по одной из представленных методик. Методики приготовления золь приведены в приложении I. Отмечают цвет приготовленного гидрозоля.

##### **2. Исследование оптических свойств**

В стаканчик или плоскодонную колбу наливают небольшое количество золя, чтобы толщина слоя составила 1.0-1.5 см и освещают снизу пучком света, проходящим через отверстие в диафрагме. Возникающий конус Тиндаля рассматривают в боковом свете. Для сравнения изучают таким же образом какой-либо истинный раствор. Объясняют наблюдаемое.

##### **3. Исследование влияния температуры на агрегативную устойчивость дисперсных систем**

Стаканчик с небольшим количеством золя нагревают, постепенно доводя до кипения. Отмечают изменения в системе, происходящие по мере нагревания. Результаты наблюдения записывают и объясняют, делают выводы о влиянии температурного фактора на агрегативную устойчивость золя.

##### **4. Изучение явления диализа**

Целлофановую пленку (полупроницаемая мембрана) сворачивают в виде мешочка, наливают туда немного золя и края мешочка зажимают между двумя стеклянными палочками. Мешочек с золем помещают в стаканчик емкостью 50-100 мл, наполненный дистиллированной водой. При подготовке и проведении опыта необходимо следить, чтобы золь не переливался через края мешочка в воду, что контролируется отсутствием окрашивания или помутнения воды (если в золе нет окрашенных ионов).

Через 3-4 часа выполняют качественное определение в диализате ионов электролитов, содержащихся в коллоидном растворе. Для проведения реакции в небольшую порцию (5-10 мл) диализата добавляют несколько капель соответствующего электролита и записывают уравнение реакции. Электролиты для качественных реакций на ионы, присутствующие в диализате, приведены в приложении II.

## Лабораторная работа №2

### Электрофоретическое определение электрокинетического потенциала методом движущейся границы

#### Цели работы:

- получить гидрозоль;
- методом электрофореза определить значение электрокинетического потенциала.

#### 1. Получение гидрозоля

Готовят золь, указанный преподавателем, по одной из представленных методик. Методики приготовления золь приведены в приложении I.

#### 2. Электрофоретическое определение $\zeta$ -потенциала

Сущность эксперимента сводится к определению скорости перемещения частиц в электрическом поле, которая определяется по скорости передвижения границы раздела золь - контактная жидкость. В качестве контактной жидкости используют или дисперсионную среду, или раствор электролита с той же электропроводностью.

Прибор для изучения электрофореза (рис.8), называемый *сосудом Кёна*, представляет собой градуированную U-образную трубку 1, соединенную через

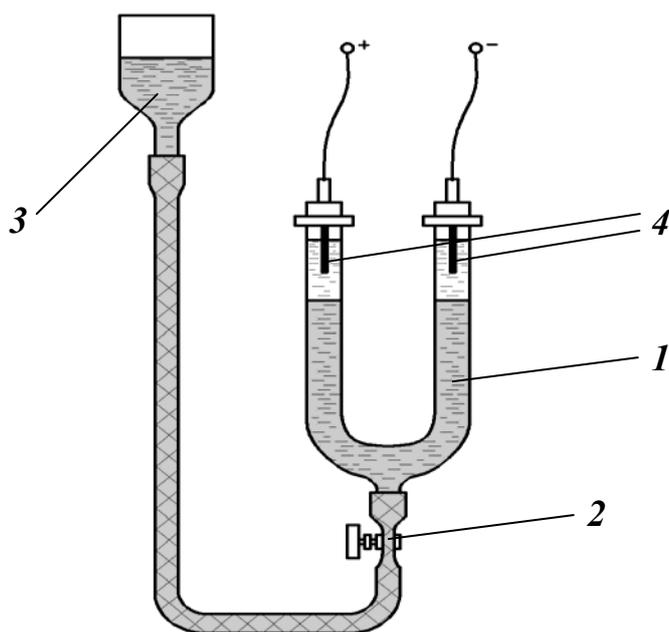


Рис.8. Прибор Кёна для изучения электрофореза

зажим или шариковое уплотнение 2 с уравнительным сосудом 3, заполненным золем. В верхнюю часть трубки помещают электроды 4, которые подключаются к источнику постоянного тока.

Ход эксперимента: подготавливают к работе прибор для изучения электрофореза. Для этого его промывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой. Заполнение прибора производят в следующем порядке: в уравнительный сосуд 3 наливают небольшое количество золя и, нажимая на шариковое уплотнение или осторожно отвинчивая зажим 2, заполняют соединительную трубку золем вплоть до уплотнения или

зажима 2. Затем в U-образную трубку 1 наливают контактную жидкость примерно на 1/3 колена трубки. Затем в колена трубки 1 вставляют электроды 4. Уравнительный сосуд заполняют полностью золем и, нажимая на уплотнение или открывая зажим, перепускают золь в U-образную трубку. Перепускание золя следует производить медленно, чтобы между золем и контактной жидкостью сохранялась четкая граница. В подготовленном к работе приборе электроды

должны быть погружены в контактную жидкость на 5-7 мм. Закрывают зажим 2. Отмечают положение границы раздела в обоих коленах трубки. Подключают электроды к источнику постоянного тока, соблюдая полярность, указанную на электродах, одновременно включив секундомер. Через пять минут по градуированной шкале отмечают положение границы раздела в обоих коленах U-образной трубки 1. Замеры повторяют через ту же продолжительность времени еще два раза. В течение эксперимента фиксируют напряжение  $E$ , подаваемое на электроды. В завершение опыта измеряют расстояние между электродами  $L$ .

В результате определяют среднее смещение границы  $\alpha$  в каждом из колен за пять минут и рассчитывают скорость электрофореза  $U_{эф}$ :

$$U_{эф} = \frac{\alpha}{\tau}, \quad (9)$$

где  $\tau$  - время, за которое проводилось наблюдение движения границы, в данном случае  $\tau = 300$  секунд.

По значениям напряжения  $E$  и расстояния между электродами  $L$  рассчитывают напряженность поля  $H$ , В/м:

$$H = \frac{E}{L} \quad (10)$$

По определенной величине скорости электрофореза  $U_{эф}$  и напряженности  $H$  с применением уравнения Гельмгольца-Смолуховского (8) рассчитывают значение электрокинетического потенциала или  $\zeta$ -потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0 H} U_{эф},$$

где  $\eta$  - вязкость дисперсионной среды, которая для воды при температуре 25<sup>0</sup>С равна  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с;  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость среды ( $\epsilon = 81$ );  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума ( $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м).

По рассчитанной величине  $\zeta$ -потенциала делают выводы об агрегативной устойчивости исследуемого золя.

### Лабораторная работа №3

#### Исследование электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем и экспериментальная проверка правила Шульца-Гарди

##### Цели работы:

- получить гидрозоль;
- исследовать процессы электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем и экспериментально проверить правило Шульца-Гарди.

##### 1. Получение гидрозоля

Готовят золь, указанный преподавателем, по одной из представленных методик. Методики приготовления золь приведены в приложении I.

## 2. Исследование процесса электролитной коагуляции гидрозоля

Для проверки правила Шульца-Гарди необходимо подобрать электролиты, удовлетворяющие следующим условиям:

- 1) для зольей с отрицательно заряженными частицами берут электролиты с одно-, двух- и трехзарядными катионами, а для положительно заряженных зольей используют электролиты с одно-, двух- и трехзарядными анионами;
- 2) все электролиты должны быть индифферентными по отношению к исследуемому золю.

Таблица произведения растворимости некоторых веществ приведена в приложении III.

Определение порога коагуляции проводят в пробирках путем титрования золя отдельными порциями электролита. Для этого в две пробирки наливают по 5 мл исследуемого золя. Далее в первую пробирку по каплям из бюретки приливают электролит. Параллельно во вторую пробирку с золем добавляют такое же количество дистиллированной воды. После добавления каждой порции титранта содержимое пробирок перемешивают и сравнивают между собой. Появление изменений в титруемом золе в первой пробирке (возникновение или изменение мутности раствора, изменение окраски или выпадение осадка) по сравнению с пробиркой, в которую добавлялась дистиллированная вода, свидетельствует о протекании процесса коагуляции. В этом случае титрование прекращают и отмечают концентрацию и объем электролита, пошедшего на титрование. Аналогично проводят титрование золя электролитами другого заряда.

Зная количество и концентрацию электролита, необходимого для коагуляции золя, рассчитывают пороги коагуляции для одно-, двух- и трехзарядного электролитов  $\gamma^I$ ,  $\gamma^{II}$  и  $\gamma^{III}$ :

$$\gamma = \frac{c_{эл} V_{эл}}{V_{золя} + V_{эл}}, \quad (11)$$

где  $c_{эл}$  и  $V_{эл}$  – концентрация (г-экв/л) и объем (мл) электролита;  $V_{золя}$  – объем титруемого гидрозоля (мл).

Определив пороги коагуляции электролитами с разным зарядом коагулирующего иона, делают вывод о применимости правила Шульца-Гарди.

### Лабораторная работа №4

#### Определение изоэлектрической точки золя методом электрофореза

##### Цели работы:

- получить гидрозоль;
- определить изоэлектрическую точку гидрозоля методом электрофореза.

В дисперсных системах, где потенциалопределяющими являются ионы  $H^+$  или  $OH^-$ , возможно так называемое изоэлектрическое состояние, при котором отсутствует заряд на поверхности и электрокинетический потенциал равен

нулю. Изоэлектрическому состоянию соответствует определенное значение  $pH_{ИЭТ}$  среды, которое называется изоэлектрической точкой. Изоэлектрическая точка зависит от кислотно-основных свойств дисперсной фазы. Чем менее кислыми свойствами обладает вещество, тем больше значение его изоэлектрической точки.

Изоэлектрическая точка золя может быть найдена по экспериментальной зависимости электрофоретической скорости частиц золя от  $pH$  среды. Изоэлектрической точке соответствует то значение  $pH$ , при котором электрофоретическая скорость и электрокинетический потенциал равны нулю.

### 1. Получение гидрозоля

Готовят 200 мл золя гидроксида железа (III), алюминия или хрома (III). Методики приготовления золь приведены в Приложении I.

### 2. Определение изоэлектрической точки золя

В пронумерованные колбы наливают по 50 мл исследуемого золя и при перемешивании добавляют раствор гидроксида натрия:

№ п/п	Количества реагентов
1	50 мл золя
2	50 мл золя + 0.8 мл 0.01М раствора NaOH
3	50 мл золя + 7.0 мл 0.01М раствора NaOH
4	50 мл золя + 1.0 мл 0.2 М раствора NaOH

С помощью  $pH$ -метра фиксируют  $pH$  приготовленных растворов. Далее заполняют сосуд Кёна, как описано на стр. 26. Проводят электрофорез в течение 10 минут, фиксируя изменение положения границы раздела контактная жидкость/золь каждые пять минут в обоих коленах сосуда. Затем тщательно промывают сосуд Кёна и переходят к аналогичному исследованию следующего раствора. В течение эксперимента фиксируют напряжение, подаваемое на электроды, а в завершение опыта измеряют расстояние между электродами. По среднему смещению границы рассчитывают значение  $\zeta$ -потенциала по методике, описанной на стр. 27.

По полученным данным строят график зависимости  $\zeta$ -потенциала от  $pH$  среды и по нему определяют  $pH_{ИЭТ}$ .

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Способы получения лиофобных дисперсных систем. Сущность методов диспергирования.
2. Способы получения лиофобных дисперсных систем. Сущность методов конденсации.
3. Ионные слои как фактор устойчивости лиофобных дисперсных систем. Типы ионных слоев.
4. Правило Фаянса-Пескова-Липатова.
5. Строение мицеллы лиофобного золя.
6. Ассоциативный и диссоциативный механизмы образования ДЭС.
7. Адсорбционно-сольватный механизм образования ДЭС.
8. Строение ДЭС на границе раздела фаз твердое тело – жидкость. Теория Штерна.
9. Электрокинетический потенциал лиофобных зольей.
10. Влияние температуры на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем.
11. Влияние природы среды на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем.
12. Влияние добавок индифферентных электролитов на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость зольей.
13. Влияние добавок индифферентных электролитов, содержащих ионы, способные к специфическому взаимодействию с поверхностью частицы, на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость зольей. Адсорбционная перезарядка.
14. Влияние добавок неиндифферентных электролитов на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость зольей.
15. Химическая перезарядка. Неиндифферентные электролиты, вызывающие химическую перезарядку частиц золя.
16. Электрокинетические явления. Определение электрокинетического потенциала по скорости электрофореза.
17. Понятие устойчивости лиофобных дисперсных систем. Факторы, определяющие устойчивость гидрозолей.
18. Коагуляция коллоидных систем. Основные закономерности электролитной коагуляции.
19. Правило Шульце-Гарди. Лиотропные ряды. Явление неправильных лиотропных рядов.
20. Закономерности коагуляции смесью электролитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

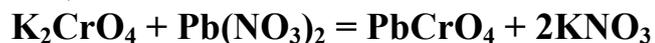
1. Улитин, М.В. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем: учеб. пособие / М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 108 с.
2. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
3. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии. / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / под ред. Ю.Г. Фролова. – М.: Химия, 1986. – 216 с.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение I. Методики приготовления гидрозолей

#### 1. Гидрозоль хромата свинца

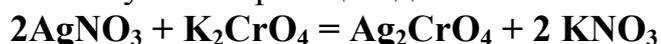
Золь получают в результате реакции двойного обмена между хроматом калия и нитратом свинца:



**Методика получения:** 6 мл 0.1н раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и к полученному раствору при тщательном перемешивании медленно добавляют раствор  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , который готовился сливанием 4 мл 0.1н раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и 96 мл воды.

#### 2. Гидрозоль хромата серебра

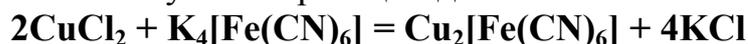
Золь может быть получен по реакции двойного обмена:



**Методика получения:** 3 мл 0.1н раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  разбавить до 100 мл дистиллированной водой, затем при тщательном перемешивании по каплям добавить 1 мл 0.1н раствора  $\text{AgNO}_3$ . Получится золь кирпично-красного цвета.

#### 3. Гидрозоль гексациано-(II) феррата меди

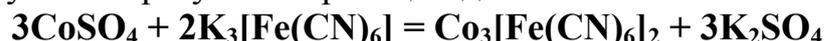
Золь может быть получен по реакции двойного обмена:



**Методика получения:** 20 мл 0.1н раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  разбавить до 160 мл дистиллированной водой, 4 мл 0.1н раствора  $\text{CuCl}_2$  разбавить до 20 мл дистиллированной водой. К первому раствору при перемешивании прилить второй раствор. Получится золь красно-оранжевого цвета.

#### 4. Гидрозоль гексациано-(III) феррата кобальта

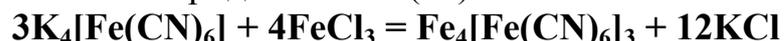
Золь получают в результате реакции двойного обмена:



**Методика получения:** 3 мл 0.1н раствора  $\text{CoSO}_4$  разбавить до 20 мл дистиллированной водой, 20 мл 0.1н раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  разбавить водой до 140 мл. Раствор  $\text{CoSO}_4$  небольшими порциями при перемешивании добавить к раствору  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Получается золь красно-коричневого цвета.

#### 5. Гидрозоль гексациано-(II) феррата железа (III)

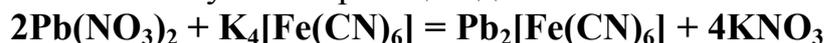
Золь получают в результате реакции двойного обмена между гексацианоферратом(II) калия и хлоридом железа(III):



**Методика получения:** 30 мл 0.1н раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  разбавляют до 70 мл дистиллированной водой и приливают к полученному раствору при перемешивании второй раствор, образованный сливанием 6 мл 0.1н раствора  $\text{FeCl}_3$  и 14 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Получается золь интенсивной синей окраски.

## 6. Гидрозоль гексациано-(II) феррата свинца

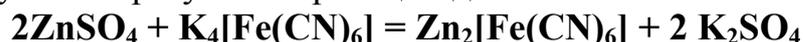
Золь может быть получен по реакции двойного обмена:



**Методика получения:** 20 мл 0.1н раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  разбавить до 160 мл дистиллированной водой. 4 мл 0.1н раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  разбавить до 20 мл дистиллированной водой. Второй раствор при перемешивании вылить в первый. Получится мутный гидрозоль белого цвета.

## 7. Гидрозоль гексациано-(II) феррата цинка

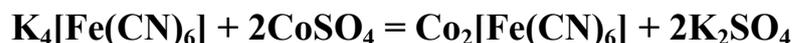
Золь получают в результате реакции двойного обмена:



**Методика получения:** 150 мл 0.01н раствора  $\text{ZnSO}_4$  небольшими порциями при перемешивании прилить к 100 мл 0.1н раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Получается мутный золь белого (молочного) цвета.

## 8. Гидрозоль гексациано-(II) феррата кобальта

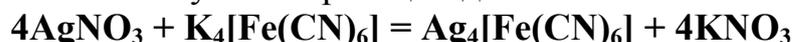
Золь получен в результате реакции двойного обмена между феррицианидом и сульфатом кобальта:



**Методика получения:** к 20 мл 0.1н  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  добавляют 120 мл дистиллированной воды; к 3 мл 0.1н  $\text{CoSO}_4$  приливают 17 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Второй раствор при перемешивании медленно вливают в первый. Получается мутный золь серо-зеленого цвета.

## 9. Гидрозоль гексациано-(II) феррата серебра

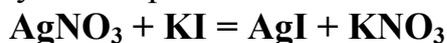
Золь может быть получен по реакции двойного обмена:



**Методика получения:** 2 мл 20% раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  разбавляют водой до 20 мл. К этому раствору добавляют каплями, при взбалтывании, 1 мл 0.1н раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется опалесцирующий, с зеленоватой окраской, гидрозоль гексациано-(II) феррата серебра.

## 10. Гидрозоль иодида серебра

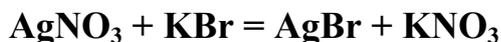
Золь может быть получен по реакции двойного обмена:



**Методика получения:** 3 мл 0.1н раствора  $\text{KI}$  разбавить до 100 мл дистиллированной водой, затем при тщательном перемешивании добавить 2 мл 0.1н раствора  $\text{AgNO}_3$ . Получится мутный гидрозоль желтовато-зеленого цвета.

## 11. Гидрозоль бромида серебра

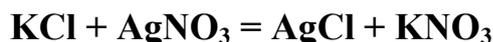
Золь получается реакцией двойного обмена между нитратом серебра и бромидом калия:



**Методика получения:** 2-3 мл 0.1н раствора  $\text{KBr}$  разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. К приготовленному раствору при перемешивании добавляют 1-2 мл 0.1н раствора  $\text{AgNO}_3$ . Получается бледно-желтый мутноватый золь.

## 12. Гидрозоль хлорида серебра

Золь получают в результате реакции двойного обмена между хлоридом калия и нитратом серебра:



**Методика получения:** к 100 мл дистиллированной воды добавляют 2 мл 0.1н раствора KCl и хорошо взбалтывают, затем, медленно перемешивая, добавляют 1 мл 0.1н раствора AgNO<sub>3</sub>. Получается золь молочно-белого цвета.

## 13. Гидрозоль оксида марганца(IV)

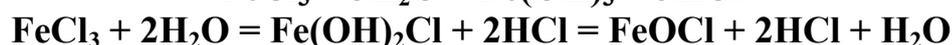
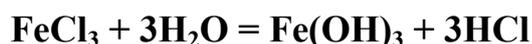
Золь получают восстановлением перманганата калия раствором тиосульфата натрия по реакции:



**Методика получения:** к 100 мл 0.15% раствора KMnO<sub>4</sub> медленно добавить 30 мл 0.01н раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Получается темно-вишневый золь.

## 14. Золь гидроксида железа(III)

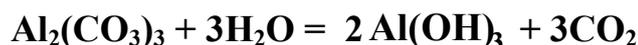
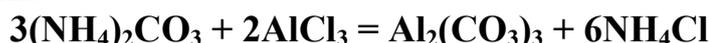
Золь получают гидролизом хлорида железа (III). При гидролизе протекают следующие реакции:



**Методика получения:** к 85 мл нагретой до кипения дистиллированной воды добавить по каплям 15 мл 2% раствора FeCl<sub>3</sub>. После нескольких минут кипения получается золь красно-коричневого цвета.

## 15. Золь гидроксида алюминия

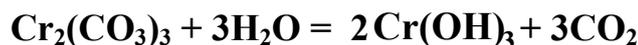
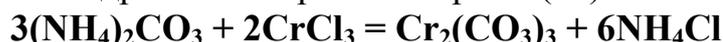
Золь получают гидролизом карбоната алюминия. При этом протекают следующие реакции:



**Методика получения:** 10 мл 20% раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 5 капель 30% раствора AlCl<sub>3</sub>. Образуется белый опалесцирующий золь.

## 16. Золь гидроксида хрома (III)

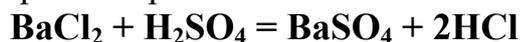
Золь получают гидролизом карбоната хрома (III):



**Методика получения:** 10 мл 20% раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 2 мл 2% раствора CrCl<sub>3</sub>. Образуется золь гидроксида хрома (III) зеленого цвета.

### 17. Гидрозоль сульфата бария

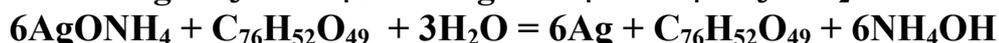
Золь сернокислого бария образуется в результате реакции двойного обмена между хлоридом бария и серной кислотой:



**Методика получения:** к водному раствору 0.1н  $\text{BaCl}_2$  добавляется небольшой избыток 0.1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии цитрат натрия.

### 18. Гидрозоль металлического серебра

Золь получается восстановлением танином аммиачного комплекса серебра в щелочной среде:



**Методика получения:** к 2 мл 0.1н раствора  $\text{AgNO}_3$  добавлять по каплям ~5% раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до тех пор, пока не растворится выпавший вначале осадок (~1 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Объем раствора довести дистиллированной водой до 100 мл и нагреть до кипения. Затем к нему добавить 0.5 мл свежеприготовленного 0.5% раствора танина ( $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49}$ ). Получается золь красно-коричневого цвета. Если в процессе приготовления золя был введен большой избыток аммиака, то золь будет оливково-зеленым.

### 19. Гидрозоль оксида ванадия(V)

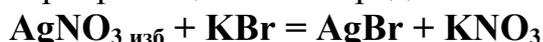
Золь может быть получен по реакции двойного обмена:



**Методика получения:** 1 г метаванадата аммония растереть в фарфоровой ступке и обработать несколькими каплями концентрированной соляной кислоты (операция проводится в вытяжном шкафу), при этом образуется оксид ванадия (V) красно-бурого цвета. Из фарфоровой ступки содержимое перенести на бумажный фильтр и промыть горячей дистиллированной водой. Через фильтр пройдет темно-бурый коллоидный раствор.

### 20. Гидрозоль металлического серебра

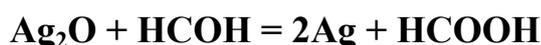
Золь металлического серебра получают восстановлением бромида серебра формальдегидом серебра в щелочной среде:



избыток  $\text{AgNO}_3$  реагирует с  $\text{NaOH}$ :



$\text{Ag}_2\text{O}$  восстанавливается формальдегидом:

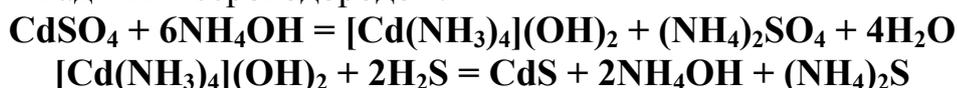


так как формальдегид берется в недостатке, то в растворе остается невосстановленное серебро в форме оксида.

**Методика получения:** 2 мл 0.1н  $\text{AgNO}_3$  разбавить в 50 мл воды. 0.5-1 мл 0.1н  $\text{KBr}$  разбавить до 50 мл водой и влить в раствор  $\text{AgNO}_3$ . К полученному золю добавить 2 мл 2%  $\text{HCOOH}$  и 20 мл 0.03н  $\text{NaOH}$ . Получается темно-коричневый интенсивно окрашенный золь.

## 21. Гидрозоль сульфида кадмия

Золь может быть получен путем двойного обмена между аммиачным комплексом кадмия и сероводородом:



**Методика получения:** 5 мл 10% раствора  $\text{CdSO}_4$  разбавить до 100 мл дистиллированной водой и добавлять по каплям раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка. К раствору при перемешивании прилить по каплям сероводородную воду до небольшого избытка (слабый запах  $\text{H}_2\text{S}$ ), при этом выпадет осадок. Осадок взмутить в 100 мл дистиллированной воды, добавить 50 мл сероводородной воды и кипятить. Осадок постепенно переходит в золь зеленовато-желтого цвета.

## 22. Гидрозоль сульфида мышьяка

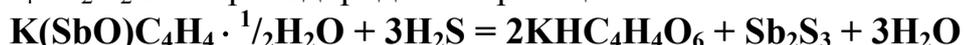
Золь может быть получен по реакции двойного обмена:



**Методика получения:** в колбу емкостью 300 мл наливают 50 мл дистиллированной воды. Пропускают через нее медленный ток сероводорода и одновременно приливают по каплям 150 мл охлажденного насыщенного водного раствора мышьяковистой кислоты (раствор мышьяковистой кислоты получается путем растворения 3 г оксида мышьяка в 500 мл дистиллированной воды при продолжительном кипячении). Образуется желтый опалесцирующий коллоидный раствор сульфида мышьяка. Избыток  $\text{H}_2\text{S}$  удаляют пропусканием через золь тока водорода.

## 23. Гидрозоль сульфида сурьмы

Золь сернистой сурьмы получают при взаимодействии рвотного камня  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  с сероводородом по реакции:



**Методика получения:** 50 мл 0.5% раствора рвотного камня наливают в колбу на 250 мл и добавляют 100 мл дистиллированной воды. В полученный раствор по каплям при непрерывном перемешивании вводят раствор сероводорода (операцию проводят в вытяжном шкафу). Прибавление сероводородной воды продолжают до тех пор, пока увеличивается интенсивность окраски. Создается небольшой избыток  $\text{H}_2\text{S}$  (до слабого запаха). Избыток  $\text{H}_2\text{S}$  удаляется нагреванием золя или пропусканием через него водорода из аппарата Киппа. Только после удаления избытка  $\text{H}_2\text{S}$  можно выносить золь из вытяжного шкафа в общую лабораторию. Полученный золь окрашен в яркий оранжевый цвет.

## Приложение II. Электролиты для качественных реакций

Золь	Обнаружи- ваемый ион	Добавляемый электролит	Изменения в системе
Гексацианоферрата- (II) железа (III)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{FeCl}_3$	Посинение раствора
Гексацианоферрата- (II) меди			
Гексацианоферрата- (II) цинка			
Гексацианоферрата- (II) кобальта			
Хромата свинца	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{AgNO}_3$	Выпадение осадка желтого цвета
Гидроксида железа(III)	$\text{Cl}^-$	$\text{AgNO}_3$	Выпадение осадка белого цвета
Оксида марганца(IV)	$\text{MnO}_4^-$	–	Ион $\text{MnO}_4^-$ вызывает ок- рашивание диализата в ро- зовый цвет

**Приложение III. Таблица растворимости различных соединений**

<b>Ионы</b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>Ag<sup>+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>
<b>OH<sup>-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>-</b>	<b>P</b>	<b>M</b>	<b>H</b>							
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
<b>F<sup>-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>M</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>M</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>M</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
<b>I<sup>-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>-</b>	<b>H</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
<b>S<sup>2-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>-</b>
<b>SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>H</b>	<b>-</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>M</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>M</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>-</b>	<b>H</b>	<b>-</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>-</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>-</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>H</b>
<b>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
<b>Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup></b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>M</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>H</b>	<b>P</b>

P – растворимое; M – малорастворимое; H – нерастворимое

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
I. Основные понятия и определения химии дисперсных систем.....	4
I.1. Методы получения дисперсных систем.....	4
I.2. Строение и стабилизация мицеллы лиофобного золя.....	7
II. Основные свойства дисперсных систем.....	8
II.1. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем.....	9
II.2. Электрокинетический потенциал лиофобных зольей.....	12
II.2.1. Влияние внешних условий на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем.....	13
II.2.2. Влияние добавок электролитов на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем.....	14
II.3. Закономерности электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем.....	19
II.4. Оптические свойства дисперсных систем.....	21
II.5. Электрофорез.....	22
III. Экспериментальное исследование основных свойств лиофобных дисперсных систем.....	25
Лабораторная работа №1. Исследование свойств дисперсных систем.....	25
Лабораторная работа №2. Электрофоретическое определение электрокинетического потенциала методом движущейся границы.....	26
Лабораторная работа №3. Исследование электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем и экспериментальная проверка правила Шульце-Гарди.....	27
Лабораторная работа №4. Определение изоэлектрической точки золя методом электрофореза.....	28
Вопросы для самоподготовки.....	30
Список литературы.....	31
Приложения.....	32

Составители:

Улитин Михаил Валерьевич

Филиппов Дмитрий Вячеславович

Лукин Михаил Викторович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, УСТОЙЧИВОСТЬ И  
КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к лабораторному практикуму  
по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и  
«Коллоидная химия»

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 21.12.2007. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.  
Усл. печ. л. 2,33. Уч.-изд. л. 2,58. Тираж 200 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный  
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов  
ГОУ ВПО «ИГХТУ»  
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7