

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Могилевский государственный университет продовольствия»

Кафедра химии

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методические указания
к лабораторным работам по физической и коллоидной химии
для студентов технологических и химико-технологических специальностей
дневной и заочной форм обучения

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Могилев
МГУП
2017

УДК 544.7
ББК 24.6

Рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании кафедры химии
Протокол № 10 от 19 мая 2017 г.

Составитель
к.т.н., доцент Дудкина Е. Н.

Рецензент
д.х.н., профессор Поляченко О. Г.

В пособии представлены лабораторные работы по курсу физической и коллоидной химии по теме «Дисперсные и коллоидные системы» для студентов химико-технологических и технологических специальностей дневной и заочной форм обучения. Методическое пособие также включает в себя теоретический материал, предназначенный для самостоятельной подготовки студентов к лабораторному практикуму, лабораторные работы по теме, вопросы для защиты лабораторных работ и темы.

УДК 544.7
ББК 24.6

© Учреждение образования
«Могилевский государственный
университет продовольствия», 2017

Содержание

1	Введение.....	3
2	Теоретическая часть.....	4
	Понятие о коллоидных системах.....	4
	Методы получения коллоидных систем.....	6
	Строение мицеллы золя. Образование двойного электрического слоя при адсорбции электролитов.....	7
	Коагуляция лиофобных коллоидных систем.....	8
	Устойчивость дисперсных и коллоидных систем.....	10
3	Лабораторная работа № 1. Получение и коагуляция золь. Определение порога коагуляции.....	12
4	Лабораторная работа № 2. Коллоидная защита.....	17
5	Вопросы для защиты темы «Дисперсные и коллоидные системы».....	19
6	Список использованных источников.....	19

Введение

К коллоидным системам относят гетерогенные системы, в которых размер частиц одной или нескольких фаз находятся в пределах от 10^{-7} до 10^{-9} м. Системы, состоящие из таких частиц, характеризуются большими значениями поверхности границы раздела фаз, и их свойства в значительной степени отличаются от свойств объемных фаз, не имеющих развитой поверхности раздела. Поскольку реальные объекты живой и неживой природы, продукты и материалы, создаваемые и используемые человеком, практически всегда находятся в дисперсном состоянии, содержат в своем составе частицы малых размеров, тонкие пленки, мембраны, волокна с четко выраженными поверхностями раздела, коллоидная химия составляет научную основу производства пластических масс, синтетических волокон, резины, продуктов питания и т.д. Нет ни одной области промышленности, которая в той или иной степени не имела бы дела с дисперсными системами.

В данных методических указаниях рассматриваются вопросы получения, стабилизации и коагуляции лиофобных коллоидных растворов – золь, состоящих из жидкой дисперсионной среды и частиц твердой дисперсной фазы коллоидных размеров.

Методические указания включают в себя теоретические основы изучаемых явлений, методику выполнения лабораторных работ, вопросы к защите лабораторных работ и темы «Дисперсные и коллоидные системы».

Теоретическая часть

Понятие о коллоидных системах

Окружающие нас объекты внешнего мира имеют границы, отделяющие их от других объектов – поверхность раздела. Поверхность обладает особыми свойствами. Не задумываясь над этими свойствами мы замечаем, что капельки тумана конденсируются на поверхности листьев или оконного стекла, пузырьки воздуха накапливаются на стенках сосуда при нагревании воды, насыщенный раствор при охлаждении может оставаться пересыщенным до тех пор, пока в него не опустить стеклянную палочку, на поверхности которой тут же начнет кристаллизоваться вещество. Степень проявления особых свойств поверхности зависит от ее площади. Реакция между раствором соляной кислоты и металлическим цинком будет идти по разному в случае реакции с таблеткой цинка или цинковой пылью, полученной из той же таблетки. В первом случае скорость взаимодействия будет заметно ниже, но ведь сохраняется постоянство концентраций и температуры, значит на скорость реакции влияет величина поверхности.

Поверхность вещества обладает избыточной поверхностной энергией. Молекулы вещества, находящиеся в объеме фазы, находятся во взаимодействии с другими молекулами вещества и сила этих межмолекулярных взаимодействий одинакова во всех направлениях. Молекулы, находящиеся на поверхности, взаимодействуют только с молекулами нижних слоев вещества, что вызывает некомпенсированность таких взаимодействий и является причиной появления избыточной поверхностной энергии. Величина поверхностной энергии (G) является функцией площади поверхности (S) и зависит от силы взаимодействия между частицами вещества, которая определяется его природой и называется поверхностным натяжением (σ):

$$G = \sigma \cdot S \text{ (Дж/м}^2\text{)}.$$

Поверхностная энергия и является причиной особых явлений, которые называются поверхностными явлениями.

Системы, которые характеризуются большой поверхностью раздела фаз называют дисперсными системами, и как уже понятно их свойства будут отличаться от систем, которые состоят из так называемых объемных фаз, поверхность которых невелика. Обычно одна из фаз дисперсной системы образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме которой распределена дисперсная фаза (или несколько дисперсных фаз) в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков. Дисперсные системы очень многообразны и практически всякая реальная система является дисперсной. Это станет очевидным из приведенных ниже примеров. Для удобства изучения дисперсных систем их классифицируют отталкиваясь от того или иного признака.

1 По степени дисперсности или по размеру частиц дисперсной фазы дисперсные системы условно делят на:

– грубодисперсные – частицы имеют размеры от 1 мкм и выше;

– тонко- (высоко-) дисперсные, их также называют коллоидно-дисперсными или просто *коллоидными системами* – частицы имеют размер от 1 нм до 100 нм;

В рамках этой классификации истинные растворы можно отнести к молекулярно-дисперсным системам, размер частиц в которых до 1 нм.

2 По наличию связей между частицами дисперсионной фазы дисперсионные системы, согласно классификации Ребиндера, делят на:

– свободнодисперсные системы – сцепление между частицами дисперсной фазы отсутствует, каждая частица кинетически независима и может участвовать в броуновском движении. Механические свойства таких систем определяются свойствами дисперсионной среды.

– структурированные (связнодисперсные) системы – частицы дисперсной фазы образуют неупорядоченную пространственную сетку (каркас). Их механические свойства определяются не только свойствами дисперсионной среды, а также свойствами и числом контактов между частицами дисперсной фазы.

3 По агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы (классификация Оствальда) дисперсные системы классифицируют следующим образом:

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	газ	жидкость	твердое тело
газ (аэрозоли)	–	туманы	дым, пыль, порошки, войлок
жидкость (лиозоли и суспензии)	пены	грубодисперсные системы	
		эмульсии	суспензии и пасты
		высокодисперсные системы	
		микроэмульсии и латексы	золи, гели
твердое тело	стеклообразные или кристаллические тела с включениями мелких твердых частиц, капель жидкости или пузырьков газа, например, рубиновые стекла, минералы типа опала, разнообразные микропористые материалы, сплавы		

4 *Коллоидные системы* по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды (классификация Фрейндлиха) делят на:

– лиофобные коллоидные растворы, частицы дисперсной фазы которых не взаимодействуют с дисперсионной средой, не сольватируются и не растворяются в ней.

– лиофильные коллоидные растворы, частицы дисперсной фазы которых интенсивно взаимодействуют с дисперсионной средой.

К лиофобным (гидрофобным) системам относятся золи драгоценных металлов, золи металлоидов (серы, селена, теллура), дисперсии полимеров в воде (например, полистирола, фторолон), золи сульфидов мышьяка, сурьмы, кадмия, ртути, золи гидроксидов железа, алюминия и т.д. Леофобные дисперсные системы термодинамически неравновесны; большой избыток свободной поверхностной энергии вызывает протекание процессов, приводящих к укрупнению частиц и уменьшению удельной поверхности. Поэтому для

сохранения дисперсности такой системы ее необходимо стабилизировать. Получение таких систем всегда сопровождается затратой энергии.

К лиофильным (гидрофильным) коллоидным системам можно отнести растворы, образующиеся при растворении природных или синтетических ВМС. Это растворы белков, крахмала, пектинов. Лиофильные дисперсные системы термодинамически равновесны, они всегда высокодисперсны, образуются самопроизвольно и при сохранении условий их возникновения способны долго существовать и сохранять устойчивость без стабилизаторов.

Лиофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов единицей структуры является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – **мицелла**, для растворов ВМС – **макромолекула**.

Методы получения коллоидных систем

Как было сказано выше, размер коллоидных частиц лежит между молекулярными системами и грубодисперсными системами. Поэтому получить коллоидную систему можно двумя методами: *диспергационным* и *конденсационным*.

Диспергационный метод получения коллоидных систем

Диспергирование может быть самопроизвольным и не самопроизвольным.

Термодинамическая возможность самопроизвольного процесса, в том числе и диспергирования, определяется условием: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

Для диспергирования необходимо затратить определенную работу или эквивалентное ей количество тепла. Эти затраты определяются изменением энтальпии ΔH . Для разрушения существующих связей внутри тела необходимо преодолеть когезию (связь между атомами, молекулами, ионами) внутри тела в пределах одной фазы и затратить определенную работу, которая называется работой когезии W_K . После образования новых поверхностей раздела фаз на межфазной границе возникает адгезия (связь между атомами, молекулами, ионами разных конденсированных фаз). В результате адгезии поверхностная энергия уменьшается на величину, которая характеризует работу адгезии W_A . Поэтому изменение энтальпии при диспергировании можно представить в виде: $\Delta_{\text{дисп.}} H = W_K - W_A$.

При самопроизвольном диспергировании $W_A > W_K$; $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$; $\Delta G < 0$. Самопроизвольное диспергирование характерно для лиофильных систем. Для протекания этого процесса достаточно энергии теплового движения.

При образовании лиофобных дисперсных систем путем диспергирования $W_A < W_K$; $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$, $\Delta G > 0$. Такой процесс не может протекать самопроизвольно и для получения лиофобных дисперсных систем методом диспергирования требует значительных энергетических затрат.

Методы не самопроизвольного диспергирования основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера. Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества

в т.н. коллоидных мельницах, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

Однако, несмотря на широкое применение диспергационных методов, они не могут быть использованы для получения дисперсных систем максимальной дисперсности. Такие системы получают конденсационными методами, не требующими затраты внешней работы.

Конденсационный метод получения коллоидных систем

Различают физическую, физико-химическую и химическую конденсацию.

Примером физической конденсации может являться образование тумана, росы, золь металлов (с использованием электрического тока).

К физико-химической конденсации относится метод замены растворителя. Вещество, из которого предполагается получить золь, растворяют в соответствующем растворителе в присутствии стабилизатора (или без него) и затем раствор смешивают с избытком другой жидкости, в которой вещество нерастворимо. Так получают золи серы, канифоли. Канифоль не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

Метод химической конденсации основан на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д.

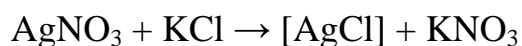
Строение мицеллы золя

Образование двойного электрического слоя при адсорбции электролитов

При сливании растворов электролитов, ионы которых образуют малорастворимые вещества, в зависимости от условий могут образовываться кристаллики, размеры которых позволяют отнести их к коллоидным системам.

Рассмотрим образование таких частиц на примере золя хлорида серебра.

При сливании очень разбавленных растворов нитрата серебра и нитрата калия, в результате протекающей реакции образуются микрокристаллики хлорида серебра:



На поверхности микрокристаллика AgCl могут адсорбироваться из раствора ионы серебра Ag^+ или хлорид-ионы Cl^- поскольку даже при стехиометрическом проведении реакции хоть один из электролитов будет находиться в незначительном избытке. Если реакция проводится в избытке хлорида калия, то кристалл будет адсорбировать сверхстехиометрическое количество хлорид-ионов и на поверхности кристалла AgCl появляется отрицательный потенциал. При избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ и приобретает положительный заряд. Таким образом, на поверхности возникает электрический потенциал по отношению к глубине раствора, где нет избытка

ионов. Этот потенциал называется термодинамическим и обозначается ψ_0 . Ионы, сообщаемые кристаллу этот заряд, называются потенциалопределяющими, а сам заряженный кристалл – ядром мицеллы.

Согласно правилу Фаянса–Панета потенциалопределяющими ионами могут быть:

- 1 ионы, входящие в состав кристаллической решетки;
- 2 ионы, образующие малорастворимые соединения с ионами кристаллической решетки.

Заряженная поверхность притягивает к себе противоположно заряженные ионы (противоионы), а одноименно заряженные ионы (коионы) отталкивает. Таким образом на поверхности образуется двойной электрический слой (ДЭС). Схема строения двойного электрического слоя, для случая, когда поверхность заряжена избытком ионов Ag^+ , представлена на рисунке 1.

Часть противоионов подходит на минимальное расстояние к заряженной поверхности d (рисунок 1).

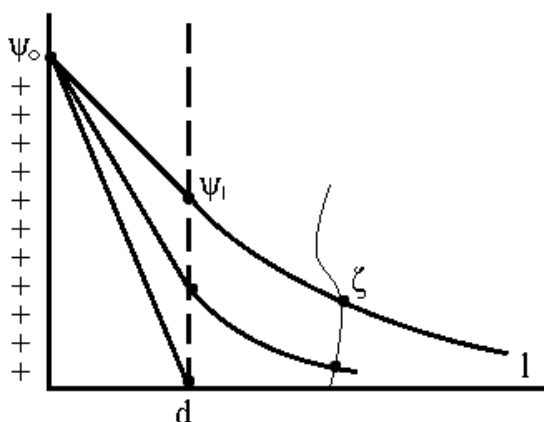


Рисунок 1 – Схема ДЭС

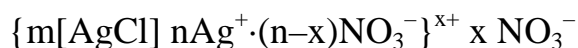
положительно заряженного золя хлорида серебра

Это расстояние определяется размером гидратированного иона. Эта часть ионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. адсорбционный слой противоионов; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют коллоидной частицей или гранулой и формируют плотную часть ДЭС.

Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, под действием теплового движения располагаются на некотором расстоянии и составляют диффузный слой противоионов (диффузная часть ДЭС).

Противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке нитрата серебра (потенциалопределяющие ионы – катионы Ag^+ , противоионы – ионы NO_3^-) может быть изображена следующим образом:



На границе плотной части ДЭС формируется пси–прим потенциал (ψ_1) или потенциал плотной части ДЭС. Толщина двойного электрического слоя сильно зависит от концентрации индифферентного электролита. Индифферентный электролит – это электролит, который не содержит потенциалопределяющих ионов. При увеличении концентрации наблюдается сжатие ДЭС и уменьшения потенциала пси–прим. При достаточно высокой концентрации снижение потенциала может достигнуть 0.

Волнистой линией обозначен дзета-потенциал (ζ), или электрокинетический потенциал. Этот потенциал является мерой электрокинетических явлений (электрофорез и электроосмос). При увеличении концентрации индифферентного электролита этот потенциал также уменьшается. Иногда его считают равным пси-прим потенциалу.

Коагуляция лиофобных коллоидных систем

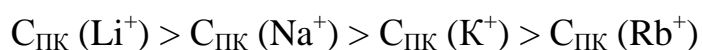
Как было сказано выше, лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами. Коагуляция золь (разделение фаз, образующих коллоидный раствор) может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т.д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидных растворов является воздействие на них растворов электролитов. При добавлении к золю раствора электролита имеющееся равновесие адсорбции – десорбции между противоионами адсорбционного и диффузного слоев смещается в сторону адсорбции вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации противоионов (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению пси-прим потенциала коллоидных частиц. При достижении некоторого предельного значения ψ , коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил – происходит коагуляция золя.

Для коагуляции золь электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1 Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая порогом коагуляции $C_{ПК}$.

2 Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц (ион-коагулятор). Коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце–Гарди). Согласно правилу Шульце–Гарди, для противоионов с отношением зарядов 3:2:1 отношение величин порогов коагуляции равно 1:20:500. Это правило имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной поляризуемостью и, как следствие, высокой адсорбируемостью.

3 В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами коагулирующее действие возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию:



Ряды, в которые сгруппированы по возрастанию либо по убыванию коагулирующего действия ионы с одинаковым зарядом, называют *лиотропными рядами*.

4 В осадках, получаемых при коагуляции зольей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

5 При коагуляции зольей смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое действие; обычно имеет место взаимное усиление (синергизм) либо ослабление (антагонизм) коагулирующего действия ионов.

Получение зольей и определение порога их коагуляции, а также применимость правила Шульце–Гарди исследуются в лабораторной работе № 1.

Устойчивость дисперсных и коллоидных систем

Очень часто в пищевой, фармацевтической, химической областях технологии стоит задача не разрушить, а сохранить во времени высокодисперсное состояние вещества.

Выделяют агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсных систем.

Агрегативная устойчивость (или устойчивость к коагуляции) характеризуется постоянством дисперсности (распределения частиц по размерам).

Седиментационная устойчивость (устойчивость к оседанию или всплыванию дисперсной фазы) характеризуется постоянством концентрации дисперсной фазы (числом частиц в единице объема).

Устойчивость зольей обусловлена наличием двойного электрического слоя. Образование ДЭС определяет следующие факторы устойчивости коллоидных систем:

1 *Электрический фактор*. Сближению и коагуляции коллоидных частиц препятствует оболочка на поверхности частиц, образованная адсорбированными ионами из раствора. При этом коллоидные частицы приобретают одинаковый заряд и при сближении отталкиваются, предотвращая рост частиц дисперсной фазы.

2 *Адсорбционно-сольватационный фактор*. Сближению и коагуляции коллоидных частиц препятствует оболочка на поверхности частиц образованная молекулами растворителя или крупными молекулами ПАВ, ВМС. Резкое повышение устойчивости коллоидных растворов при введении ПАВ или ВМС называется *коллоидной защитой*. Молекулы ПАВ и ВМС содержат полярные группы, благодаря чему могут образовывать гидратные (сольватные) оболочки. Возникновение развитых гидратных оболочек превращает адсорбционные пленки ПАВ и ВМС в пленочные студни, обладающие высокой вязкостью и сопротивлением к сдвигу. По этой причине, коллоидные частицы, покрытые такой пленкой, при столкновении не могут непосредственно контактировать друг с другом. Такая защита также называется структурно-механическим барьером, а вещества, которые его обуславливают, называют стабилизаторами коллоидных систем. Защитное действие вещества зависит от природы частиц зольей и ВМС, степени дисперсности коллоидов, рН среды и присутствия примесей. Наибольшие защитные свойства проявляются тогда,

когда знаки зарядов частиц золя и молекулы ВМС одинаковы. В результате адсорбции ВМС происходит увеличение заряда частицы, что приводит к дополнительному повышению устойчивости золя.

Способность вещества защищать золи от коагуляции количественно выражают защитным числом, равным числу миллиграммов сухого ВМС, защищающего 10 мл золя от коагуляции при приливании к золю 1 мл 10 %-го раствора NaCl.

В зависимости от природы золя защитное число называют «золотым», если оно относится к золю золота, «серебряным» – для золя серебра, «железным» – для золя $Fe(OH)_3$ и т.д. Чем больше величина защитного числа, тем слабее защитное действие данного ВМС. Наиболее сильным защитным действием обладают белки: желатин, казеинат натрия (защитные числа 0,01–0,1), а более слабым – крахмал, декстрин, сапонины (защитные числа 20–45).

Иногда при малых добавках ВМС наблюдается не повышение, а снижение устойчивости коллоидов. Это явление называется *сенсбилизацией*. Объяснить механизм сенсбилизации можно тем, что при малой концентрации ВМС на частицах образуется рыхлый адсорбционный слой, часть поверхности частиц остается свободной и возрастает вероятность адсорбции одной макромолекулы различными ее участками на двух частицах дисперсной фазы. Происходит коагуляция путем «сшивания» частиц.

Устойчивость коллоидных систем и защитное действие ВМС исследуются в лабораторной работе № 2.

Лабораторная работа № 1. Получение и коагуляция золь. Определение порога коагуляции

1 Цель работы:

А) Получить золь гидроксида железа (III); определить знак заряда коллоидных частиц; определить порог коагуляции золя различными электролитами.

Б) Получить золь берлинской лазури; определить знак заряда коллоидных частиц; определить порог коагуляции золя различными электролитами.

2 Приборы и реактивы: штатив для пробирок; набор пробирок 18 шт.; концентрированный раствор FeCl_3 ; насыщенный раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль); 3М раствор KCl ; 0,02М раствор K_2SO_4 ; 0,001М раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль); 0,03М раствор CaCl_2 ; 0,003М раствор AlCl_3 ; фильтровальная бумага; цилиндр на 10 мл, бюретка на 25 мл, пипетка на 5 мл; конические колбы на 500 и 250 мл.; плитка электрическая.

3 Методика работы

3.1 Получение золь методом химической конденсации

А. Получение золя гидроксида железа (III).

В конической колбе на 500 мл доводят до кипения на электроплитке 150 мл дистиллированной воды. Сняв колбу с электроплитки, вливают в нее пипеткой 3 мл концентрированного раствора хлорида железа (III). Затем содержимое колбы кипятят на плитке в течение 1,5–2 минут. Происходит гидролиз хлорида железа (III), в результате чего образуется золь гидроксида железа (III) интенсивного красно-коричневого цвета. Процесс гидролиза протекает ступенчато:

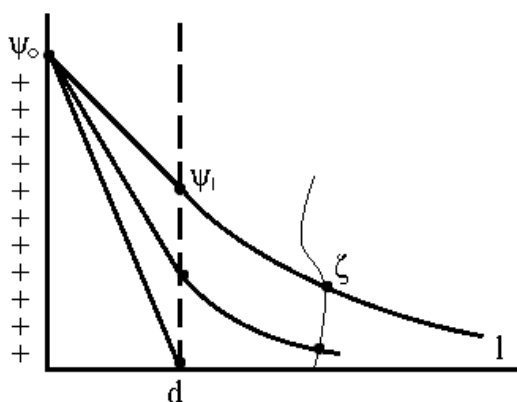
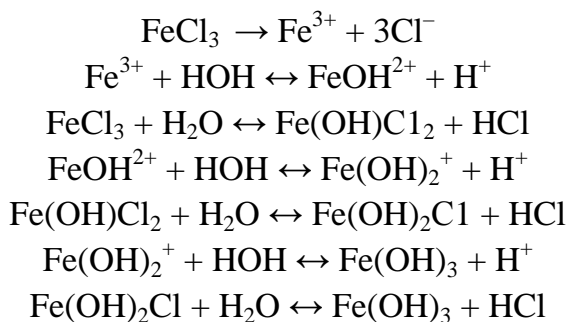


Рисунок 2 – Схема строения двойного электрического слоя (ДЭС) золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Большая часть FeCl_3 не подверглась гидролизу, т.к. равновесие сильно смещено влево. По этой причине при установившемся равновесии в растворе сохраняется значительная концентрация ионов Fe^{3+} . Эти ионы и будут потенциалопределяющими ионами в мицелле полученного золя. Полученный золь охлаждают под краном до комнатной температуры.

Схема двойного электрического слоя золя гидроксида железа представлена на рисунке 2.

Б. Получение золя берлинской лазури

В коническую колбу на 250 мл наливают 25 мл дистиллированной воды, добавляют микропипетками 0,2 мл концентрированного раствора хлорида железа (III) и при постоянном перемешивании 2 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли. К выпавшему осадку добавляют 150 мл дистиллированной воды, встряхивают и фильтруют через складчатый фильтр, смоченный дистиллированной водой. Золь должен быть прозрачным и иметь интенсивно синюю окраску.

Золь берлинской лазури образуется в результате протекания ионно-обменной реакции, протекающей в избытке гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли):

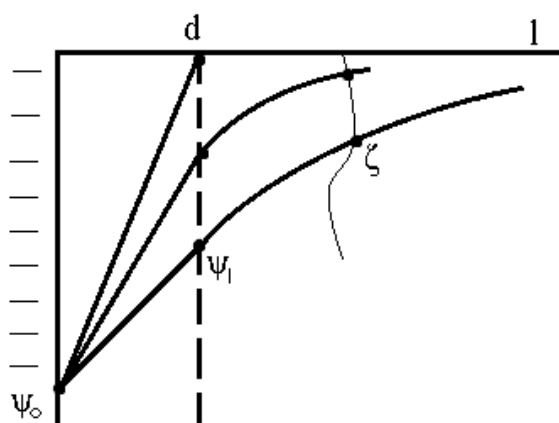
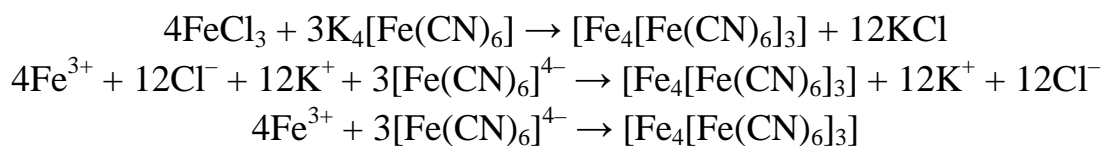


Рисунок 3 – Схема строения двойного электрического слоя (ДЭС) золя $[\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3]$

Так как в избытке находится гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то потенциалопределяющими ионами будут ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Они и определяют отрицательный заряд коллоидных частиц. Противоионами будут выступать ионы K^+ .

Схема двойного электрического слоя для полученного коллоидного раствора представлена на рисунке 3.

3.2 Определение знака заряда частиц золя методом капиллярного анализа

В окрашенных растворах зелей можно определить знак заряда коллоидных частиц, не прибегая к электрофорезу или электроосмосу. Для этого используют метод капиллярного анализа, в основе которого лежит зависимость адсорбируемости частиц золя от знака заряда поверхности адсорбента. В качестве такой заряженной поверхности адсорбента в условиях лаборатории может быть использована поверхность капилляров фильтровальной бумаги. При погружении в воду фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающая к ним вода – положительно. За счет сил поверхностного натяжения вода перемещается по капиллярам бумаги.

Если в воде находятся заряженные коллоидные частицы, то передвижение их по капиллярам возможно только тогда, когда они заряжены отрицательно и не притягиваются к стенкам капилляров. Если частицы заряжены положительно, то перемещение их невозможно, т.к. они будут оседать на стенках капилляров.

Каплю окрашенного золя наносят на фильтровальную бумагу. При этом вода перемещается по капиллярам во всех направлениях, образуя влажный

круг. Окрашенные частички дисперсной фазы в зависимости от знака их заряда перемещаются вместе с водой (знак заряда частиц – отрицательный) или оседают на стенках капилляров (знак заряда частиц – положительный).

В первом случае радиусы окрашенного и неокрашенного кругов почти одинаковы. Во втором – радиус неокрашенного влажного круга значительно больше радиуса окрашенного пятна. На основании этих результатов делают заключение о знаке заряда частиц этого золя.

3.3 Определение порога коагуляции золя

Самым простым и наиболее часто применяемым методом коагуляции является введение в золь электролита. После определения знака заряда коллоидных частиц золь гидроксидом железа или берлинской лазури делают вывод, какой ион электролита-коагулятора (катион или анион) будет оказывать коагулирующее действие на золь.

Сопоставление коагулирующей способности электролитов необходимо производить при одинаковом анионе, если ионом коагулятором является катион, и наоборот, при одинаковом катионе, если ион-коагулятор – анион. Поэтому, если частички золя имеют положительный заряд, то в качестве электролитов коагуляторов выбирают: KCl ; K_2SO_4 ; $K_3[Fe(CN)_6]$. У них при одном и том же катионе K^+ имеются анионы разной валентности. Если частицы золя заряжены отрицательно, то для коагуляции выбирают электролиты KCl , $CaCl_2$, $AlCl_3$. Здесь при одном и том же анионе Cl^- имеются катионы разной валентности.

Для определения порогов коагуляции золь готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией. Для этого берут три ряда пробирок по 6 штук. В определенную пробирку каждого ряда наливают из бюреток на 25 мл заданный объем дистиллированной воды и растворы электролитов заданной концентрации в порядке убывания объемов по 5; 4; 3; 2; 1; 0,5 мл в соответствии с таблицей 1 для золя $Fe(OH)_3$ и в соответствии с таблице 2 для золя $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Затем в пробирки каждого ряда пипеткой объемом 5 мл добавляют раствор исследуемого золя. После работы с растворами электролитов и золя бюретки и пипетки промывают вначале водопроводной, а затем дистиллированной водой, несколько раз.

Содержимое пробирок *сразу после сливания* перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 мин. для прохождения явной коагуляции. По истечении 30 мин. выдержки содержимое пробирок сравнивают с эталонным золем. Эталонный золь готовят сливанием 5 мл золя с 5 мл дистиллированной воды. Помутнение золя или осадок в пробирке свидетельствуют о наличии коагуляции. В таблицах 1 или 2 (в зависимости от приготовленного раствора золя) отмечают коагуляцию знаком плюс, отсутствие коагуляции – знаком минус.

4 Результаты работы

Таблица 1 – Коагуляция золя гидроксида железа (III) под влиянием электролитов

Ряды пробирок	Коагулятор		C _{пк} ммоль/л	Номера пробирок					
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1	3М КСl								
2	0,01М K ₂ SO ₄								
3	0,001М K ₃ [Fe(CN) ₆]								
Объем, мл	дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5
	раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	золя			5	5	5	5	5	5

Таблица 2 – Коагуляция золя гексацианоферрата (II) калия под влиянием электролитов

Ряды пробирок	Коагулятор		C _{пк} ммоль/л	Номера пробирок					
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1	1М КСl								
2	0,03М CaCl ₂								
3	0,003М AlCl ₃								
Объем, мл	дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5
	раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	золя			5	5	5	5	5	5

Порог коагуляции рассчитывается для каждого электролита-коагулятора по формуле:

$$C_{пк} = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{эл} + V_{золя} + V_{воды}} \cdot 1000 \text{ ммоль/л},$$

где C_{эл.} – концентрация введенного в золь электролита;

V_{эл.} – минимальный объем электролита, вызвавший коагуляцию золя;

V_{золя} – объем золя;

V(H₂O) – объем дистиллированной воды;

1000 – переводной коэффициент (от молей к ммольям).

Зная пороги коагуляции для трех электролитов, находят их соотношение, сравнивают его с правилом Шульце – Гарди и делают вывод: выполняется ли в данном случае это правило.

5 Вопросы для зачета лабораторной работы

1 Получение золь Fe(OH)₃ и Fe₄[Fe(CN)₆]₃. Какие ионы являются потенциалопределяющими? Каким должен быть заряд коллоидных частиц? Как определяется заряд коллоидных частиц экспериментально?

2 Изобразите схематически в координатах электрический потенциал – расстояние до твердой поверхности (ψ – l) строение двойного электрического

слоя (ДЭС) мицеллы золь Fe(OH)₃ или Fe₄[Fe(CN)₆]₃. Покажите на этой схеме точки, соответствующие потенциалам: ψ_0 (термодинамический потенциал), ψ' (потенциал плотной части ДЭС) и ζ (электрокинетический потенциал).

3 Поясните физический смысл этих потенциалов. Какие факторы влияют на величину этих потенциалов? Покажите на схеме, как будут изменяться эти потенциалы при увеличении или уменьшении концентрации индифферентного электролита в этом растворе.

4 Что такое порог коагуляции и как он определяется экспериментально. Правило Шульце-Гарди, соблюдается ли оно для полученных золь Fe(OH)₃ и Fe₄[Fe(CN)₆]₃.

5 Индивидуальное задание – задачи №15–16 [5].

Лабораторная работа № 2. Коллоидная защита

1 Цель работы:

Получить золь гидроксида железа (III) и провести его коагуляцию. Определить знак заряда коллоидных частиц. Подобрать ионы-коагуляторы. Изучить повышение агрегативной устойчивости золя с помощью стабилизатора – ВМС – желатина. Определить порог коагуляции золя и защитное число желатина.

2 Приборы и реактивы

Бюретка для раствора коагулятора; набор пробирок – 20 шт.; пипетка объемом 10 мл; колба объемом 500 мл; мерная колба объемом 100 мл для раствора желатина; 0,01 М раствор K_2SO_4 ; насыщенный раствор $FeCl_3$; желатин; микропипетка на 1 мл (градуированная).

3 Экспериментальная часть

3.1 Приготовление раствора защитного вещества

На технических весах берут 0,5 г желатина, заливают водой и оставляют на 20 минут для набухания и извлечения примесей. Затем воду сливают и растворяют желатин в 100 мл дистиллированной воды в мерной колбе, постепенно нагревая на водяной бане до температуры 90 °С.

3.2 Приготовление раствора золя гидроксида железа

В мерную колбу на 500 мл вносят 200 мл дистиллированной воды (отмеряют цилиндром) и доводят до кипения на электрической плитке. После закипания воды плитку отключают и добавляют в колбу 4 мл насыщенного раствора $FeCl_3$ (отмеряют мерным цилиндром). Смесь кипятят 2–3 минут, а затем охлаждают под струей водопроводной воды до комнатной температуры.

3.3 Определение порога коагуляции золя

Для коагуляции золя в качестве электролита–коагулятора используется 0,01М раствор K_2SO_4 . Для этого в пробирки, согласно таблице 3 наливают раствор электролита и дистиллированную воду. Указанные в таблице 3 объемы отмеряют бюреткой. Затем в пробирки добавляют по 10 мл золя и оставляют на 10 мин. После этого отмечают состояние золя в каждой пробирке (отсутствие или наличие мутности). Результаты заносят в таблицу 3, и отмечают наличие коагуляции знаком «+», а отсутствие ее – знаком «-».

3.4 Определение защитного числа желатина

Для определения защитного числа желатина в десять пробирок наливают по 10 мл исследуемого золя. Затем в первую пробирку вводят 0,1 мл раствора стабилизатора (желатина), а в каждую следующую на 0,1 мл больше. Через 10 мин встряхивания содержимого пробирок во все пробирки вводят раствор коагулятора в количестве, соответствующем порогу коагуляции (таблица 3). Раствор перемешивают. Через 10 минуты в таблице 4 отмечают состояние золя. Помутнение в пробирке означает, что данного количества стабилизатора недостаточно для защиты золя от коагуляции.

4 Результаты работы

Таблица 3 – Определение порога коагуляции

Номер пробирки	1	2	3	4	5
Объем коагулятора, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Объем дистиллированной воды, мл	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
Наличие коагуляции					

По полученным данным рассчитывают порог коагуляции ($C_{п.к.}$) по формуле:

$$C_{п.к.} = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл.}}{(V_{эл} + V_{золя} + V_{воды})} \cdot 1000,$$

где $C_{эл}$ – концентрация электролита коагулятора;

$V_{эл.}$, $V_{золя}$, $V_{воды}$ – объемы электролита, золя и воды, соответственно.

Таблица 4 – Определение защитного числа

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем стабилизатора, мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Наличие коагуляции										

Защитное число рассчитывают по формуле

$$З.Ч. = C_{жел.} \cdot \frac{V_1 + V_2}{2},$$

где $C_{жел.}$ – концентрация раствора желатина (5 мг/мл);

V_1 – объем раствора желатина, где уже нет коагуляции (мл);

V_2 – объем раствора желатина, где коагуляция еще наблюдается (мл).

5 Вопросы для зачета лабораторной работы

1 Что такое устойчивость коллоидных систем. Назовите виды устойчивости.

2 Причины агрегативной неустойчивости зольей.

3 Влияние электролитов на строение ДЭС.

4 Что называется порогом коагуляции? Какой ион в данной работе вызывал коагуляцию золя гидроксида железа и почему?

3 Факторы устойчивости коллоидных систем.

4 Что называется коллоидной защитой?

5 Как количественно характеризуется защитное действие ВМС?

Вопросы для защиты темы «Дисперсные и коллоидные системы»

1 Адсорбция ионов на твердой поверхности. Образование ДЭС и его строение. Потенциалопределяющие ионы (правило Фаянса-Панета).

2 Термодинамический потенциал поверхности, его зависимость от концентрации потенциалопределяющих ионов.

3 Пси-прим потенциал, дзета-потенциал, их зависимость от концентрации электролитов. Плотная и диффузная части ДЭС. Явление перезарядки.

4 Концентрация ионов в ДЭС. Зависимость концентрации противоионов и коионов от расстояния до заряженной поверхности.

5 Общие свойства дисперсных систем (классификация, размер частиц, удельная поверхность). Ультрацентрифугирование. Броуновское движение.

6 Седиментация, основы седиментационного анализа. Седиментационное равновесие.

7 Способы получения коллоидных систем (диспергационные, конденсационные). Свойства коллоидных систем: диффузия, диализ, коллигативные свойства.

8 Светорассеяние в коллоидных системах, зависимость от длины волны. Ультрамикроскоп.

9 Устойчивость коллоидных систем (седиментационная, агрегативная). Коагуляция, электрический и адсорбционно-сольватный факторы устойчивости коллоидных систем.

10 Электрокинетические свойства – электрофорез, электроосмос. Их зависимость от строения ДЭС.

11 Коагуляция коллоидных растворов электролитами, влияние величины заряда ионов (правило Шульце-Гарди). Зоны коагуляции. Пептизация и ее объяснение с позиций строения ДЭС.

Список использованных источников

1 Общие требования и правила оформления текстовых документов: СТП СМК 4.2.3-01-2011. – Могилев : МГУП, 2011. – 43 с.

2 Поляченко О.Г. Физическая и коллоидная химия. Практикум : учебное пособие / О.Г. Поляченко, Л.Д. Поляченко. – Минск: Лаб. полиграфии УО БГТУ, 2006. – 380 с.

4 Поляченко О.Г. Физическая и коллоидная химия : конспект лекций / О.Г. Поляченко, Л.Д. Поляченко. – Могилев: МГУП, 2008. – 196 с.

5 Методические указания и контрольные задания для студентов технологических специальностей заочной формы обучения. Физическая и коллоидная химия. Часть 2 / Поляченко О.Г., Дудкина Е.Н., Поляченко Л.Д. – Могилев, 2011.

6 Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – Изд. 2-е перераб. и доп. – М. : Химия, 1975. – 512 с.

Учебное издание

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ**

Методические указания

Составитель

Дудкина Елена Николаевна

Редактор *А. А. Щербакова*

Технический редактор *Н. Г. Тверская*

Подписано в печать 25.10.2017. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Ризография.
Уч.-изд. л. 0,94. Усл. печ. л. 1,16.
Тираж 46 экз. Заказ 132.

Учреждение образования

«Могилевский государственный университет продовольствия».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/272 от 04.04.2014.
Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев.

Отпечатано в учреждении образования

«Могилевский государственный университет продовольствия».
Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев.