

## ЗАНЯТИЕ №11 «ПОЛУЧЕНИЕ, ОЧИСТКА И УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ»

### Вопросы к занятию

1. Понятие о дисперсных системах и их классификация.
2. Методы получения коллоидных растворов.
3. Методы очистки дисперсных систем.
4. Строение коллоидных частиц, правила их записи.
5. Понятие о термодинамическом и электрокинетическом потенциале коллоидной частицы.
6. Молекулярнокинетические, оптические и электрокинетические свойства дисперсных систем.
7. Кинетическая и агрегативная устойчивость лиозолей. Факторы устойчивости.
8. Понятие о коагуляции. Основные положения теории коагуляции.
9. Влияние электролитов на способность к коагуляции. Правило Шульца-Гарди.
10. Кинетика коагуляции. Медленная и быстрая коагуляция.
11. Коллоидная защита, физический смысл явления.
12. Приложение понятия коагуляции к биосистемам
13. Применение дисперсных систем в биологии и медицине.

Своим названием **коллоидная химия** обязана коллоидам или коллоидным растворам. В истинных растворах вещество раздроблено до молекул, а между растворенными веществами и растворителем отсутствует граница раздела фаз. Мельчайшие частицы коллоидных растворов, которые нельзя увидеть в обычный микроскоп, составляют одну фазу, а среда, в которой они находятся, – другую.

Современная коллоидная химия существенно расширила свои границы. Ее объектами являются дисперсные системы, размеры частиц которых могут быть значительно больше размеров частиц коллоидных растворов, а сами коллоидные растворы составляют лишь один из видов дисперсных систем.

Дисперсные системы, как правило, многофазны; они состоят из двух и более фаз, т.е. гетерогенны. Раздробленную (прерывную) часть дисперсной системы принято называть дисперсной фазой, а нераздробленную (непрерывную) – дисперсионной средой. Между дисперсной фазой и дисперсионной средой образуется граница раздела. Необходимым условием образования дисперсных систем является растворимость или ограниченная растворимость дисперсной фазы и дисперсионной среды.

### § 1 Классификация коллоидных систем

Многочисленные дисперсные системы можно классифицировать по различным признакам. Существуют общие признаки, которые характерны для всех дисперсных систем, и частные, распространяющиеся лишь на отдельные виды этих систем.

Классифицировать дисперсные системы можно на основе следующих общих признаков: агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды; размер и распределение частиц дисперсной фазы по размерам; вид дисперсной фазы.

Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена в таблице 1.

Каждая система имеет свое обозначение и название: в числителе указывается агрегатное состояние дисперсной фазы, а в знаменателе – дисперсионной среды.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсионная среда	Дисперсные системы для дисперсных фаз		
	твердых	жидких	газовых
жидкая	т/ж естественные водоемы, краски, красители для тканей	ж/ж нефть, теплое молоко, майонез, краски, лаки	г/ж мыльная пена, игристые вина, газированная вода
твердая	т/т уголь, драгоценные камни, бетон, цемент, асфальт	ж/т древесина, растительный мир	г/т хлеб, сыр, пенопласт, пемза
газовая	т/г мука и сыпучие пищевые массы, пыль и дым в атмосфере	ж/г туман, облака, бытовые средства в аэрозольном состоянии	г/г маловероятны (образуются за счет флуктуации плотности)

Второй отличительный признак, по которому возможно осуществить классификацию всех дисперсных систем, является размер частиц дисперсной фазы.

Классификация дисперсных систем по этому признаку приведена в таблице 2.

Таблица 2

Классификация дисперсных систем по размер частиц дисперсной фазы

Класс	Размер частиц		дисперсность	представители
	мк	м	м <sup>-1</sup>	
высокодисперсные	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-7</sup>	10 <sup>9</sup> -10 <sup>7</sup>	рубиновое стекло, золь крем-ниевой кислота
среднедисперсные	0,1-10	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-5</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>5</sup>	растворимый кофе, сахарная пудра, сажа
грубодисперсные	>10	>10 <sup>-5</sup>	<10 <sup>5</sup>	крупка, капли дождя

Высокодисперсные системы типа Т/Ж образуют золи, которые часто называют коллоидными растворами. Именно с изучения коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений берет начало коллоидная химия, как самостоятельная наука. «Коллоид» - от греческого слова «колла» - клея, одного из представителей ВМС.

Существует еще и третий признак, по которому классифицируют все дисперсные системы. Этот признак обусловлен видом дисперсной фазы. Нельзя представлять дисперсную фазу, т.е. раздробленное вещество, только в качестве частиц определенного размера. Дисперсную фазу могут составлять пленки, мембраны, нити или капилляры (таблица 3).

Таблица 3

Классификация дисперсных систем по виду дисперсной фазы

Дисперсная система		Представители
вид	характеристика	
трехмерная	твердые частицы, капли, пузырьки	Почва, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, растворимый кофе
двухмерная	нити, волокна, капилляры, пора	Древесина, ткани, пористые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа
одномерная	пленки, мембраны	Жидкие пленки (в том числе пленки нефти на поверхностях), тонкие пленки (мембраны)

По кинетическим свойствам дисперсные фазы все дисперсные системы можно подразделить на два класса: **свободно-дисперсные**, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, аэрозоли, суспензии, эмульсии), и **связанно-дисперсные**, к которым одна

из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. К этому классу относятся гели и студни, пены и др.

Для характеристики взаимодействия между веществом дисперсной фазы и жидкой дисперсионной средой служат понятия «лиофильность» и «лиофобность». Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации), т. е. образованию сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы. Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем, называют **лиофильными** (по отношению к воде – гидрофильными). Если частицы дисперсной фазы состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются **лиофобными (по отношению к воде - гидрофобными)**.

## § 2 Методы получения коллоидных растворов

Размеры коллоидных частиц настолько велики по сравнению с молекулами дисперсионной среды, что между ними образуется поверхность раздела. Собственно коллоидные системы занимают промежуточное положение по размерам своих частиц между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами.

То или иное вещество может быть получено в коллоидном состоянии при следующих условиях:

- размеры частиц данного вещества должны быть доведены до коллоидных размеров, что осуществимо двумя методами:
  - а) раздроблением более или менее крупных тел до частиц коллоидных размеров (дисперсионные методы);
  - б) укрупнением молекул, атомов или ионов до частиц коллоидного размера (конденсационные методы);
- необходимо присутствие стабилизатора (ионов электролитов, которые на поверхности коллоидной частицы образуют ионно-гидратную оболочку, препятствующую слипанию частичек при их взаимном столкновении в растворе);
- коллоидные частицы (дисперсная фаза) должны обладать плохой растворимостью в дисперсионной среде, хотя бы в момент их получения.

При соблюдении этих условий коллоидные частицы приобретают электрический заряд и гидратную оболочку, что препятствует выпадению их в осадок.

### 2.1 Дисперсионные методы

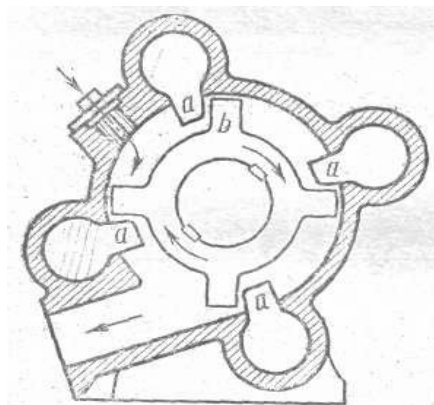
#### Механические методы

Сущность методов механического диспергирования заключается в энергичном и продолжительном растирании, размалывании и прочих механических приемах раздробления вещества. Для этих целей применяются специальные машины, работающие по принципу ударного измельчения и растирания диспергируемых веществ. Наиболее широкое распространение получили шаровые и коллоидные мельницы. Шаровая мельница представляет собой полый цилиндр, в котором находятся стальные или фарфоровые шарики различного диаметра. В цилиндр загружается вещество, подлежащее диспергированию, и он с помощью электромотора приводится в быстрое вращение. Измельчение вещества достигается за счет движения шаров, находящихся в цилиндре. Шаровые мельницы широко используются в технике для получения различных тонкодисперсных порошков: серы, графита, различных минеральных красок. Однако степень дисперсности, достигаемая на этих мельницах, остается сравнительно низкой – диаметр частиц составляет около 50-60 мк.

Если требуется более высокая степень дисперсности, используют специальные **коллоидные мельницы**. Сконструированная Плауссоном (1920), коллоидная мельница представляет собой полый цилиндр, внутри которого находится специальный ротор с лопастями, вращающийся со скоростью до 20000 об/мин. На рисунке 10.1 показана схема коллоидной мельницы.

Рисунок 10.1

Схема коллоидной мельницы



Измельчение вещества происходит в зазорах между лопастями ротора *b* и выступами *a* внутри корпуса в результате быстрого вращения вала. На этих мельницах может быть достигнута степень дисперсности от 0,1 до 1,0 мк.

Во всех случаях диспергирование обычно ведут, добавляя соответствующие вещества, препятствующие слипанию раздробленных частиц.

### **Ультразвуковой метод**

В последующие годы довольно широкое распространение получил метод измельчения веществ с помощью ультразвука. Механизм действия ультразвука очень сложен и в настоящее время еще сравнительно мало изучен. Можно лишь предполагать, что диспергирование взвешенных в жидкости веществ происходит под действием быстро сменяющихся сжатий и расширений системы, в результате чего появляются разрывающие силы, ведущие к раздроблению вещества.

### **Метод химического диспергирования**

Наиболее распространен метод пептизации. Это процесс перехода из геля в золь под влиянием диспергирующих веществ – пептизаторов. Сущность пептизации заключается в том, что к свежему приготовленному рыхлому осадку диспергируемого вещества прибавляют небольшое количество пептизатора (чаще всего электролита), который уменьшает взаимодействие между частицами осадка и облегчает их переход в состояние золя. Пептизаторами служат различные электролиты, которые способствуют дезагрегации аморфных осадков. В качестве примера можно назвать получение золя гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при действии на его осадок небольшим количеством соли  $\text{FeCl}_3$ , выполняющей роль пептизатора. Практически все рыхлые свежеприготовленные осадки гидроксидов металлов, например  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , подвергаются пептизации.

К химическим методам диспергирования относится и так называемый метод самопроизвольного диспергирования. Он заключается в получении коллоидных растворов веществ путем растворения их в соответствующих растворителях. Так, путем растворения в воде можно получить коллоидные растворы крахмала, желатина, агар-агара. Самопроизвольное диспергирование совершается без внешних механических воздействий. Этот метод широко применяется для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров.

Образование коллоидов в природе. В природе активно протекают процессы диспергирования. Приливно-отливные явления прибоев, резкие колебания температур, ветер и другие явления природы развивают колоссальные силы, которые дробят горные породы вплоть до частиц коллоидных размеров. Постоянное действие ледников и рек также приводит к интенсивным процессам измельчения слагающих пород.

Мощным фактором механического диспергирования твердых горных пород является расширение воды при ее замерзании. Проникая глубоко в трещины породы и замерзая там, вода вызывает дробление породы на частицы различного (вплоть до коллоидного) размера.

Громадные массы осадочных пород, глины, леса, которые мы встречаем в природе – все это результат диспергирования твердых осадочных пород, которое происходит не только под влиянием механических факторов, но и под влиянием химического воздействия (выветривание под действием углекислоты и воды), а также под влиянием биологических факторов. Животные, как и растения, разрыхляют горные породы и своими выделениями способствуют их изменению. Таким образом, в результате всех перечисленных выше способов горные породы, подвергаясь глубоким физическим и химическим изменениям, могут образовывать сложные коллоидные системы.

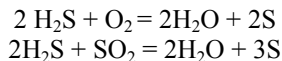
## **2.2 Конденсационные методы**

В основе большинства конденсационных методов получения коллоидных растворов лежат различные химические реакции: окисления, восстановления, реакции обменного разложения, гидролиза и

др. В результате всех этих реакций молекулярные или ионные растворы переходят в коллоидные путем перевода растворенных веществ в нерастворимое состояние. В основе методов конденсации, помимо химических процессов, могут лежать и процессы физические, главным образом явления конденсации паров.

#### **Метод окисления**

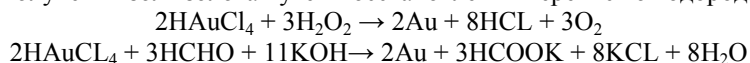
Он основан на реакциях окисления, в результате которых одно из веществ может быть получено в коллоидном состоянии. Так при окислении сероводорода кислородом воздуха или диоксидом серы можно получить золь серы:



Эти реакции, как показали исследования, протекают гораздо сложнее, так как наряду с коллоидной серой образуется ряд тионовых кислот.

#### **Метод восстановления**

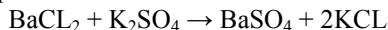
Наиболее распространенные химические методы получения коллоидных растворов различных металлов основаны на реакциях восстановления. Ионы, восстанавливаясь, т.е. присоединяя электроны и превращаясь в нейтральные атомы, концентрируются затем в коллоидные частицы. В качестве примера рассмотрим реакцию получения золя золота путем восстановления перекисью водорода или формалином:



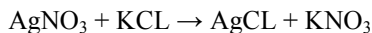
Реакцией восстановления были получены в коллоидном состоянии многие металлы Au, Ag, Pt, Rd, Ph, Os, Hg и многие другие.

#### **Метод обменного разложения**

Сущность его разложения заключается в том, что при взаимодействии двух веществ в результате реакции обменного разложения образуется новое труднорастворимое вещество, которое при наличии определенных условий способно находиться в коллоидном состоянии. В качестве примера можно назвать реакцию получения золя сульфата бария:

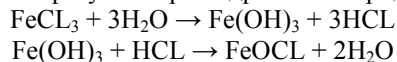


или золя хлорида серебра

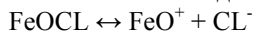


#### **Метод гидролиза**

Этим методом широко пользуются при получении золь различных металлов из их солей, если в результате реакции гидролиза образуется труднорастворимый гидроксид. Так, например, труднорастворимый гидроксид железа образуется при гидролизе хлорида железа по уравнениям реакций:



Образующаяся в результате этих реакций соль железа FeOCl диссоциирует частично на ионы:



Эти ионы и обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц Fe(OH)<sub>3</sub>, благодаря чему они удерживаются во взвешенном состоянии.

### **2.3 Замена растворителя**

Сущность метода заключается в том, что при замене растворителя вещество, ранее находившееся в растворенном состоянии, выделяется из раствора в виде высокодисперсной фазы, нерастворимой в данном растворителе. Так, если спиртовой раствор канифоли (который представляет собой истинный раствор) небольшими порциями прибавлять в воду, образуется коллоидный раствор канифоли в воде. В данном случае спирт хорошо смешивается с водой, а канифоль очень мало в ней растворяется и поэтому выделяется в виде высокодисперсной фазы. Кроме канифоли, этим методом можно готовить золи серы, фосфора, мастики и т.п. также путем вливания их спиртовых растворов в воду.

### **2.4 Электрический метод**

Этот метод, предложенный Бредигом еще в 1898г., используется преимущественно для приготовления коллоидных растворов благородных металлов. Сущность его заключается в получении электрической дуги между находящимися в воде электродами, состоящими из золота или платины, серебра, т.е. из металла, золь которого хотят получить. В дуге под воздействием высокой температуры металл электродов испаряется, а затем пары его конденсируются в частицы коллоидных размеров, образуя соответствующий золь. Весь процесс происходит при охлаждении.

## **§ 3 Методы очистки дисперсных систем**

Гидрофобные золи при их образовании почти всегда «загрязняются» различными примесями, чаще всего электролитами. Особенно загрязняются золи, в которых в избытке введен стабилизатор. Чаще в системе присутствует исходный электролит. Для получения коллоидных растворов с наибольшей устойчивостью необходимо удалять из них примеси. Рассмотрим различные методы очистки золь.

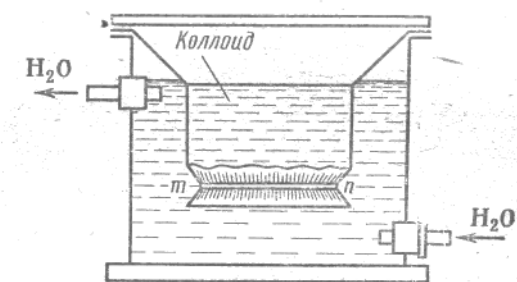
### 3.1 Диализ

Диализ – это процесс освобождения коллоидных растворов от примесей, способных проникать через полупроницаемые мембраны. Этот метод очистки, предложенный еще Грэмом, является наиболее простым и доступным. Процесс очистки основан на способности примесных ионов и молекул малых размеров свободно проникать через полупроницаемые мембраны, тогда как крупные коллоидные частицы такой способностью не обладают.

Полупроницаемыми являются различные растительные, животные и искусственные мембраны; их можно приготовить из пергамента, бычьего, свиного и рыбьего пузыря; из коллодия, целлофана и т.д. Приборы, в которых проводится диализ, называют диализаторами. На рисунок 10.2 изображен простейший диализатор Грэма.

Рисунок 10.2

Схема простейшего диализатора



*m* — полупроницаемая перепонка (мембрана)

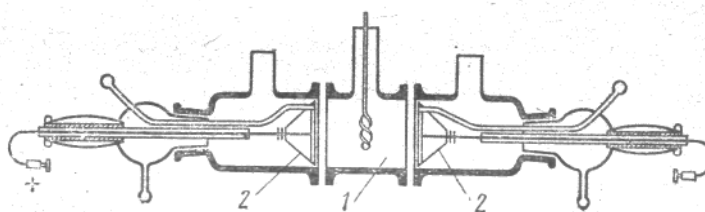
В нем очищаемый золь контактирует с проточной дистиллированной водой через полупроницаемую мембрану. Чем больше разность концентраций по обе стороны мембраны, тем эффективнее идет диализ. Вот почему очистка золя ускоряется, если во внешней камере диализатора вода проточная или часто сменяется. Однако даже при этих условиях диализ идет очень медленно, длится иногда недели и даже месяцы и требует огромного количества растворителя. Для ускорения процесса диализа было предложено использовать электрический ток.

### 3.2 Электродиализ

Этот метод представляет собой ускоренный процесс диализа с применением электрического тока. В электродиализаторах различных конструкций имеется три камеры (рисунок 10.3) с внутренними стенками из полупроницаемых мембран. В среднюю камеру наливают коллоидный раствор, подлежащий очистке, а во внешние камеры растворитель – проточную воду. Во внешних камерах находятся электроды, на которые подается напряжение постоянного тока. При падении потенциала 20-50 в/см и более образуется направленное движение ионов к соответствующим электродам. Поскольку ионы свободно проходят через полупроницаемую перегородку, а коллоидно-дисперсные частицы не проходят, коллоидный раствор постепенно очищается от электролитов.

Рисунок 10.3

Электродиализатор Паули



1 – коллоидный раствор; 2 – электроды

Продолжительность электролиза в отличие от простого диализа измеряется не днями, а лишь часами и минутами, причем затрата растворителя сведена до минимума. В настоящее время широкое применение метод электродиализа получил в биохимии и медицине, а также в народном хозяйстве.

### 1.3 Компенсационный диализ или вивидиализ

Для исследования биологических жидкостей Михаэлисом и Рона был предложен метод, позволяющий определять концентрацию тех или иных низкомолекулярных веществ, находящихся в свободном состоянии в коллоидных растворах.

Сущность компенсационного диализа заключается в том, что жидкость в диализаторе омывается не чистым растворителем, а растворами с различными концентрациями определяемого вещества. Так, например, сахар в сыворотке крови, не связанный с белками, определяется путем диализа сыворотки против изотонического раствора, к которому прибавляют различные количества сахара. Концентрация сахара в солевом растворе при диализе не меняется лишь в том случае, если оно равно концентрации свободного сахара в сыворотке. Этот метод позволяет судить об истинных концентрациях веществ в исследуемых коллоидных растворах. Таким путем, например, было выявлено наличие глюкозы и мочевины в крови в свободном состоянии.

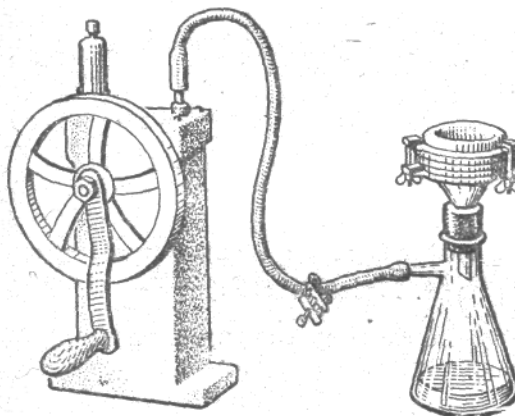
Примерно на том же принципе основано прижизненное определение низкомолекулярных составных частей крови методом вивидиализа (вивидиффузия по Абелю). В концы перерезанного кровеносного сосуда вставляют стеклянные канюли, разветвленные части которой соединяются между собой трубочками из коллодия и вся система погружается в сосуд, заполняемый физиологическим раствором NaCl или водой. Было установлено, что аммиакаты в крови, так же как и глюкоза, могут находиться в свободном состоянии. На принципе компенсационного вивидиализа был сконструирован аппарат, получивший название «искусственной почки», при помощи которого можно освобождать кровь от продуктов обмена веществ и, следовательно, временно замещать функцию больной почки. Показаниями к применению «искусственной почки» является острая почечная недостаточность, например, при отравлении сулемой, сульфаниламидными препаратами, при уремии после переливания крови, при тяжелых ожогах, токсикозе беременности и т.п.

### 3.4 Ультрафильтрация

Ультрафильтрацией называют фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемые мембраны, которые укрепляются в специальных ультрафильтрах на твердой пористой подкладке.

Рисунок 10.4

Ультрафильтрация под вакуумом

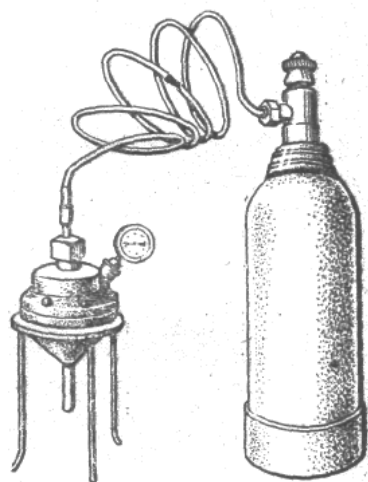


Поскольку через поры обычной фильтровальной бумаги (от 1,5 до 5 мк) коллоидно-дисперсные частицы проходят легко, при ультрафильтрации пользуются специальными фильтрами, например целлофаном или фильтровальной бумагой, пропитанной коллодием. При ультрафильтрации дисперсная фаза остается на фильтре. Обычно процесс ультрафильтрации проводят под разрежением или под повышенным давлением. На рисунках 4 и 5 показаны установки для обоих способов ультрафильтрации.

Рисунок 10.5

Ультрафильтрация под давлением





Применяя для ультрафильтров мембраны с определенной степенью пористости, можно в известной мере произвести разделение коллоидных частиц и одновременно приближенно определить их размеры. Этим методом впервые были определены размеры целого ряда вирусов и бактериофагов.

В настоящее время методы ультрафильтрации иногда применяют в сочетании с электродиализом. Этот комбинированный метод получил название метода **электроультрафильтрации**. В таблице 4 дано сопоставление относительных скоростей очистки по различным методам при сравнимых условиях.

Таблица 4

Относительные скорости очистки растворов

Метод	Удельное вещество	
	NaCL	сахар
Диализ	1	0,3
Электродиализ	163	2
Ультрафильтрация	14	14
электроультрафильтрация	182	14

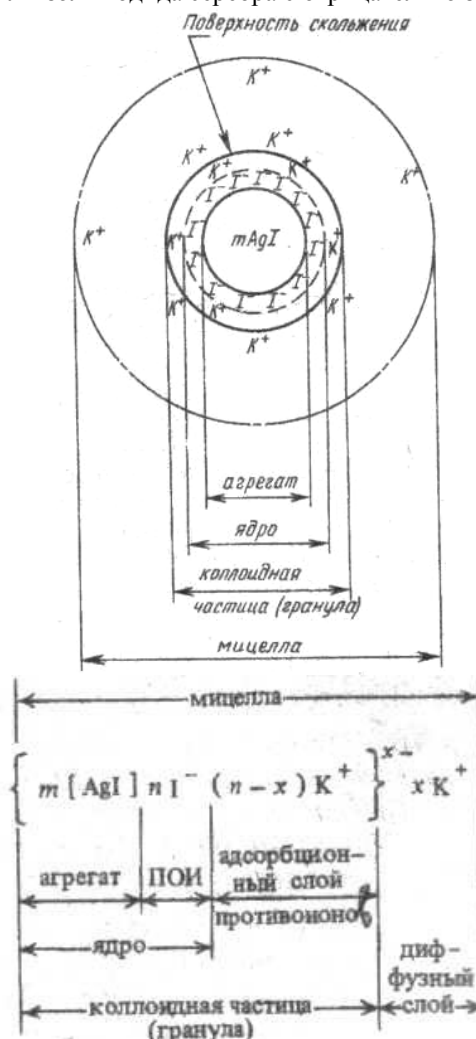
Как видим, метод электроультрафильтрации по скорости превосходит метод электродиализа. Идея этого метода впервые была высказана в 1913г. А.В.Думанским, который применил центрифугу для осаждения коллоидных частиц. За последние годы этот метод получил исключительно широкое применение в коллоидной химии. В ультрацентрифуге оседают не только коллоидные частицы гидрофобных коллоидов, но и молекулы белков и высокомолекулярных соединений. Данный метод используют для вычисления молекулярного веса высокомолекулярных соединений, для определения среднего радиуса коллоидных частиц.

#### § 4 Строение коллоидных частиц и правила их записи

Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов, золь состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. Мицелла – это структурная коллоидная единица, т.е. частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем. Интермицеллярной (т.е. межмицеллярной) жидкостью называют дисперсионную среду, разделяющую мицеллы, в которой растворены электролиты, неэлектролиты и ПАВ, являющиеся стабилизаторами коллоидной системы. Частицы дисперсной фазы лиофобных зольей имеют сложную структуру, которая зависит от условий получения зольей.

Предположим, что золь иодида серебра в ходе химической реакции между  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KI}$ . При этом основу коллоидных частиц составят микрокристаллы труднорастворимого  $\text{AgI}$ , включающие в себя  $m$  молекул  $\text{AgI}$  (а точнее,  $m$  пар ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$ ). Эти микрокристаллы называются **агрегатами**. Если реакция протекает в присутствии избытка иодида калия, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции  $n$  ионов  $\text{I}^-$ . Ионы иодида в таком случае являются потенциалообразующими (сокращенно ПОИ). Агрегат вместе с потенциалообразующими ионами является частицей твердой фазы и его называют **ядром**. Под действием электростатических сил к ядру притягивается число  $n$  ионов противоположного знака – противоионов, компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту роль выполняют ионы  $\text{K}^+$ . Часть противоионов ( $n-x$ ), наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающем поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают действие не только электростатических, но и Ван-дер-ваальсовых сил ядра, поэтому прочно удерживаются около него и образуют так называемый **адсорбционный слой противоионов**. Остальные  $x$  противоионов, слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно (т.е. размыто), почему и носят название **диффузного слоя**. Всё это образование вместе и является мицеллой. Мицеллы зольей электронейтральны. Структуру мицеллы можно изобразить схемой (рисунок 10.6) и записать в виде формулы:

Схема строения мицеллы золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами



Где  $m$ -число молекул, входящих в состав агрегата;  $n$ -число потенциалообразующих ионов;  $(n-x)$  – число протоионов, входящих в адсорбционный слой;  $x$ - число протоионов, образующих диффузный слой. Числа  $m$ ,  $n$ , и  $x$  могут меняться в широких пределах в зависимости от условий получения и хранения золь. Обычно  $m \gg n$ . Ядро вместе с адсорбционным слоем образует собственно коллоидную частицу или гранулу. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд, в данном случае отрицательный ( $x^{-}$ ). Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем носит название границы (или поверхности) скольжения. В формуле мицеллы этой границе соответствует фигурная скобка между адсорбционным и диффузным слоями. Граница разрыва обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение (разрыв) мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае её перемещения относительно дисперсионной среды (например, при участии мицеллы в броуновском движении или при движении под действием электрического поля).

## § 5 Понятие об электрокинетическом и термодинамическом потенциале частицы

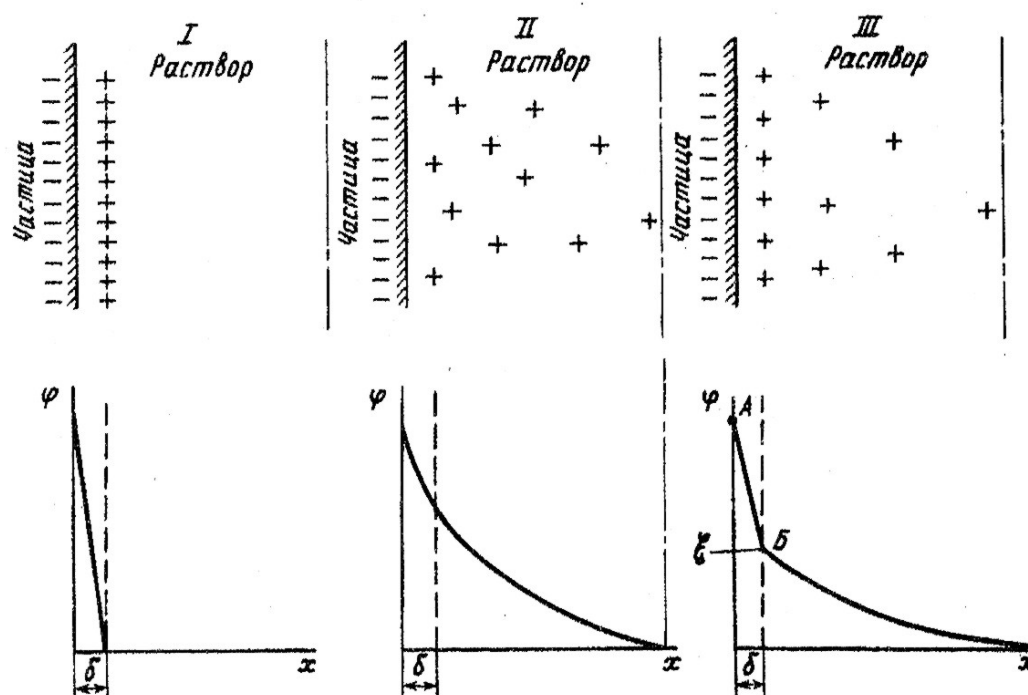
Согласно современным представлениям, двойной электрический слой – это образующийся на границе двух фаз тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака (потенциалообразующих ионов и протиоионов). ДЭС следует рассматривать как единую систему, в целом нейтральную, так как сумма зарядов протиоионов равна заряду твердой фазы (внутренней обкладки ДЭС). Внешняя обкладка ДЭС (слой протиоионов) состоит из двух частей: плотной и диффузной. Общая теория ДЭС отсутствует. Исторически в ходе изучения ДЭС был предложено несколько моделей, которым отвечает различный характер кривых падения потенциала и расположения протиоионов.

Согласно простейшей модели Гельмгольца, ДЭС состоит из двух плоских слоев зарядов, расположенных на молекулярном расстоянии один от другого и взаимодействующих между собой только за

счет электростатических сил притяжения. Такая структура подобно плоскому конденсатору, и падение потенциала между слоями происходит линейно.

Модель Гуи и Чепмена предполагает диффузное расположение противоионов. Находящихся под действием сил, действующих в противоположных направлениях: электростатических сил притяжения к поверхности (к внутренней обкладке) и сил теплового движения к поверхности ионов, приводящих к диффузии и размыванию внешнего слоя ионов. Недостатком теории Гуи – Чепмена явилось то, что она не учитывала размеры ионов, рассматривая их как точечные заряды, способных как угодно близко подходить к твердой поверхности. Теория также не принимала во внимание специфическое (неэлектростатическое) взаимодействие ионов с поверхностью.

Обобщающей теорией является – теория Штерна. Согласно этой теории, часть противоионов находится на молекулярном расстоянии от поверхности, образуя слой, подобный слою Гельмгольца. Другая часть противоионов имеет размытое расположение и образует диффузный слой. Штерн ввел в теорию ДЭС представление о конечных размерах ионов и учел их специфическую адсорбции.



Образование двойного слоя ионов приводит к появлению определенных электрических потенциалов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Ионы первого слоя (внутренней обкладки), фиксированные на твердой поверхности, придают этой поверхности свой знак заряда и создают на ней так называемый поверхностный или  $\phi$ -потенциал (фи-потенциал). Знак  $\phi$ -потенциала совпадает со знаком потенциалообразующих ионов. Величина  $\phi$ -потенциала пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности частиц.

С точки зрения термодинамики,  $\phi$ -потенциал равен работе переноса единичного (элементарного) заряда из бесконечно удаленной точки раствора на поверхность твердой фазы, т.е. это потенциал твердой поверхности.

Второй потенциал, характеризующий двойной слой ионов, называется электрокинетическим или  $\zeta$ -потенциалом (дзета-потенциалом). Он представляет собой электрический потенциал в двойном слое на границе между частицей, способной к движению в электрическом поле, и окружающей жидкостью.  $\zeta$ -

потенциал является потенциалом поверхности скольжения. Поверхность скольжения проходит между адсорбционным и диффузным слоями ионов.

Термодинамически  $\zeta$ -потенциал можно определить как работу, необходимую для переноса единичного заряда из бесконечно удаленного элемента объема раствора на поверхность скольжения. Знак  $\zeta$ -потенциала совпадает со знаком  $\phi$ -потенциала. Электрокинетический потенциал является частью термодинамического потенциала и всегда меньше, чем  $\phi$ -потенциал. Величина  $\zeta$ -потенциала непосредственно с числом противоионов в диффузном слое и изменяется пропорционально его числу.

Благодаря наличию  $\zeta$ -потенциала, на границах скольжения всех частиц дисперсной фазы возникают одноименные заряды и электрокинетические силы отталкивания противостоят процессам агрегации. Таким образом,  $\zeta$ -потенциал является одним из основных факторов агрегативной устойчивости гидрофобных золь.

## § 6 Молекулярные, оптические и электрокинетические свойства коллоидных систем

Как показали многочисленные исследования коллоидные системы по молекулярно-кинетическим свойствам ничем принципиально не отличаются от истинных растворов. Только эти свойства и них выражены значительно слабее (в сотни и тысячи раз) слабее.

### 6.1 Броуновское движение

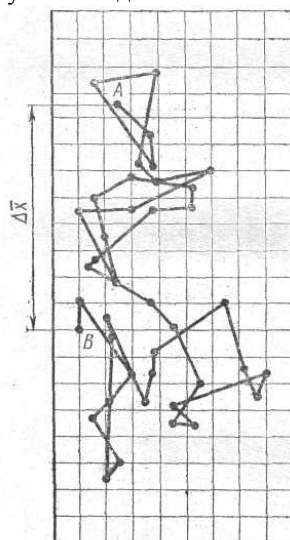
Частицы дисперсной фазы золя под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотичного движения. Так, если рассматривать какой-либо золь в ультрамикроскоп, можно заметить, что частицы золя всё время беспорядочно движутся.

Броуновское движение совершенно не зависит от природы вещества, оно изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц. Под действием беспорядочных ударов молекул растворителя частицы дисперсной фазы также совершают беспорядочные движения. Перемещение в пространстве этих частиц совершается за счёт ускоренного действия всей совокупности ударов за время наблюдения (в 1 сек частица испытывает около  $10^{20}$  ударов). Если размеры и масса частиц дисперсной фазы превышают определенные пределы, вероятность взаимной компенсации ударов оказывается выше. Вот почему частицы размером 4-5 мкм совершают только небольшие колебательные движения около некоторого центра. При более крупных размерах частиц броуновское движение прекращается вообще.

Траектория движения коллоидных частиц представляет собой ломаную линию совершенно неопределенной конфигурации (рисунок 10.8).

Рисунок 10.8

Броуновское движение частицы



Количественной мерой перемещения частиц при броуновском движении является величина среднего смещения (или сдвига) частицы за некоторый промежуток времени  $t$ . Смещением или сдвигом называют расстояние между начальной 1 и конечной 2 точек траектории на ось смещений (ось  $x$ ). Смещения одинаково вероятны как слева направо, так и в противоположном направлении.

Поэтому при вычислении среднего смещения за большой промежуток времени может быть равно нулю. В связи с этим вычисляют среднюю квадратичную всех смещений без учета направления движения:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}$$

где  $n$  – число смещений (число отрезков ломанной линии);  $\bar{\Delta}_i$  – отдельные проекции смещения на ось  $x$ .

А.Эйнштейном и М.Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время  $t$  равно:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{RT}{3\pi r \eta N_A} \cdot t$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\eta$  – вязкость среды;  $r$  – радиус взвешенных частиц;  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $t$  – время.

Из уравнения Эйнштейна-Смолуховского следует, что величина  $\overline{\Delta}^2$  обратно пропорциональна радиусу частицы  $r$ . Это означает, что чем крупнее частица, тем меньше величина её смещения. С увеличением размера частиц прежде всего поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается колебательное.

## 6.2 Диффузия

Вследствие молекулярно-кинетического движения частицы дисперсной фазы испытывают случайные смещения, например вверх и вниз. Однако если в каком-либо растворе частицы распределены неравномерно (содержание их у дна сосуда больше, чем в верхнем слое), общее число смещений частиц снизу вверх будет больше, сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций.

Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций ионов, молекул или коллоидно-дисперсных частиц за счет их беспорядочно-теплового движения (у коллоидных частиц – броуновского движения) получил название **диффузии**. Диффузия как самопроизвольный процесс для всех дисперсных систем подчиняется одним и тем же закономерностям, установленным Фиком для газов. Согласно первому закону Фика скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую проходит диффузия, и градиенту концентрации. Математически этот закон имеет следующее выражение:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}$$

где  $dm$  – масса вещества (в молях или граммах), продифференцированное за бесконечно малое время  $dt$

через площадь  $S$ ;  $\frac{dc}{dx}$  – падение концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути  $dx$ ,  $D$  –

коэффициент диффузии, индивидуально характеризующий диффузионную способность данной дисперсной системы. Этот коэффициент выражает количество вещества, диффундирующего в единицу времени (1 сек) через единицу площади (1 см<sup>2</sup>) при градиенте концентрации, равном единице.

## 6.3 Осмотическое давление коллоидных растворов

Явление осмоса присуще коллоидным растворам, хотя и в меньшей мере, чем истинным (молекулярным). Значение осмоса особенно велико в физиологических процессах, так как в любом организме каждая клетка снабжена полупроницаемой мембраной. Равновесное осмотическое давление для растворов не электролитов рассчитывают на основании закона Вант-Гоффа по уравнению:

$$\pi = cRT$$

где  $c$  – молярная концентрация.

В свою очередь  $c = \frac{v}{N_A}$ , где  $v$  – частичная концентрация;  $N_A$  – постоянная Авогадро. Под частичной

концентрацией понимают число частиц (ионов, молекул, коллоидных частиц) в единице объема раствора.

В связи с этим уравнение Вант-Гоффа можно записать так:

$$\pi = \frac{v}{N_A} RT$$

Следовательно, осмотическое давление пропорционально числу частиц растворенного или диспергированного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц.

## 6.4 Седиментационное равновесие

Частицы вещества, диспергированного в жидкой или газообразной среде, постоянно находятся под влиянием двух противоположно направленных сил-силы тяжести, под действием которой частицы данного вещества оседают, и сил диффузии, под влиянием которых частицы стремятся переместиться из области больших в область меньших концентраций, т.е. к равномерному распределению в объеме.

В зависимости от преобладания тех или иных сил в системе наблюдается осаждение частиц дисперсной фазы (под влиянием сил тяжести) или (в случае преобладания сил диффузии) выравнивание концентраций во всем объеме. Процесс оседания частиц под действием сил тяжести носит **название седиментации** (от лат. sedimentum-оседание). Скорость оседания частиц зависит от разности плотностей частиц ( $d - d_0$ ), а также от вязкости этой среды  $\eta$  и математически выражается следующим уравнением:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (d - d_0) \cdot g}{\eta}$$

где  $v$  – скорость оседания частиц,  $r$  – радиус частиц,  $d$  и  $d_0$  – плотности диспергированного вещества и растворителя,  $\eta$  – вязкость среды,  $g$  – ускорение силы тяжести.

Диффузия в случае более мелких частиц дисперсной фазы протекает с большей скоростью и замедляется с увеличением их размера. Если степень дисперсности вещества мала, то частицы не совершают броуновского движения, следовательно, их способность к диффузии равна нулю. В данном случае сила тяжести значительно преобладает над силами диффузии.

Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое седиментационное равновесие, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии.

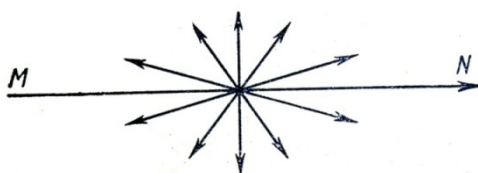
### 6.5 Оптические свойства коллоидных растворов

По оптическим свойствам коллоидные растворы существенно отличаются от истинных растворов низкомолекулярных веществ, а также от грубодисперсных систем. Наиболее характерными оптическими свойствами коллоидно-дисперсных систем являются опалесценция, эффект Фарадея-Тиндаля и окраска.

В зависимости от длины волны видимого света и относительных размеров частиц дисперсной фазы рассеяние света принимает различный характер. Если размер частиц превышает длину световых волн, то свет от них отражается по законам геометрической оптики. При этом часть светового излучения может проникать внутрь частиц, испытывать преломление, внутреннее отражение и поглощаться (рисунок 10.9).

Рисунок 10.9

Рассеивание света частицей, меньшей световой полуволны



MN-направление освещающего луча

Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света; свет как бы обходит (огibt) встречающиеся на пути частицы. При этом имеет место частичное рассеяние в виде волн, расходящихся во все стороны. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т.е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Явление рассеяния света мельчайшими частицами получило название **опалесценции**. Оно свойственно преимущественно золям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т.е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в появлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Окраска в отраженном свете, как правило, смещена в сторону большей частоты видимой части спектра. Так, белые золи (золь хлорида серебра, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

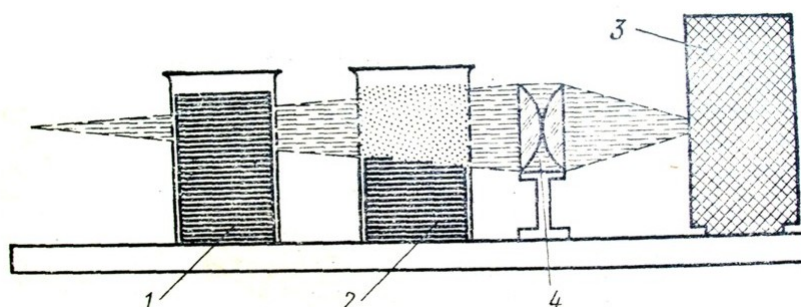
### 6.6 Эффект Фарадея-Тиндаля

Дифракционное рассеяние света впервые было замечено М.В.Ломоносовым. Позднее, в 1857 г. Это явление наблюдал Фарадей в золях золота. Наиболее детально явление дифракции (опалесценции) для жидких и газовых сред было изучено Тиндалем (1868).

Если взять один стакан с раствором хлорида натрия, а другой – с гидрозолем яичного белка, трудно установить, где коллоидный раствор, а где истинный, так как на вид обе жидкости бесцветны и прозрачны (рисунок 10.10). Однако эти легко различить, проделав следующий опыт. Наденем на источник света (настольную лампу) светонепроницаемый футляр с отверстием, перед которым в целях получения более узкого и яркого пучка света поставим линзу. Если на пути света поставить два стакана, в стакане с золем увидим световую дорожку (конус), ВТО время как в стакане с хлоридом натрия луч не заметен. По имени ученых, впервые наблюдавших это явление, светящийся конус в жидкости был назван конусом (или эффектом) Фарадея – Тиндаля. Этот эффект является характерным для всех коллоидных растворов.

Рисунок 10.10

Эффект Тиндаля





- 1-стакан с раствором NaCl;
- 2-стакан с гидрозолем яичного белка;
- 3-настольная лампа со светонепроницаемым футляром;
- 4-оптическая линза

Появление конуса Фарадея – Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами. Их размеры находятся в пределах 0,1 – 9,001 мкм, а длина волн видимой части спектра лежит в границах 0,76 – 0,38 мкм. Поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на неё свет. Он виден в конусе Фарадея – Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу.

Таким – образом, эффект Фарадея – Тиндаля – явление, совершенно идентичное опалесценции и отличается от последней только способом коллоидного состояния, т.е. микрогетерогенности системы.

Теория рассеяния света коллоидно–дисперсными системами была разработана Рэлеем в 1871 г. Она устанавливает зависимость интенсивности (количества энергии) рассеянного света ( $I$ ) при опалесценции и в конусе Фарадея-Тиндаля от внешних и внутренних факторов. Математически эта зависимость выражается в виде формулы, получившей название формулы Рэлея:

$$I = K \cdot \frac{nV^2}{\lambda^4}$$

где  $I$  – интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном к лучу падающего света,  $K$  – константа, зависящая от показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы,  $n$ –число частиц в единице объема золя,  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $V$  – объем каждой частицы.

Из формулы следует, что рассеяние коротких волн происходит более интенсивно. Поэтому бесцветные золи в проходящем свете кажутся красноватыми, а в рассеянном голубыми.

Явлением светорассеяния Рэлей объяснял голубой цвет неба, а индийский ученый Раман – цвет морской воды. Однако рассеяние света в этих случаях происходит не за счет присутствия высокодисперсных примесей (например пылинок, мельчайших капелек воды и т.п.). В 1907 г. Л.И.Мандельштам показал, что рассеянный свет возникает только в оптически не однородной среде, так как в этом случае показатель преломления меняется при переходе от одного участка к другому. Позднее Смолуховский (1908) доказал, что такое нарушение однородности среды может возникнуть в результате теплового движения молекул как местное изменение (флуктуация) плотности, т.е. совершенно самопроизвольно на короткое время могут возникать очень малые участки, отличающиеся от соседних своей плотностью. В силу этого возникает разность показателей преломления между отдельными участками атмосферы (или морской воды) и как следствие – рассеяние света.

## 6.7 Окраска коллоидных растворов

В результате избирательного поглощения света (абсорбции) в сочетании с дифракцией образуется та или иная окраска коллоидного раствора. Опыт показывает, что большинство коллоидных (особенно металлических) растворов ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра. Так, золи  $As_2S_3$  имеют ярко-желтый,  $Sb_2S_3$  – оранжевый,  $Fe(OH)_3$  – красновато-коричневый, золота – ярко-красный цвет и т.п.

Один и тот же золь имеет различную окраску в зависимости от того, в проходящем или отраженном свете она рассматривается. Многим зольм присуще также явление полихромии (многоцветности), т.е. свойство зольей одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления приобретать различную окраску. В данном случае окраска зольей зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную. Интересно отметить, что цвет металла в не дисперсном состоянии ничего не имеет общего с его цветом в коллоидном состоянии.

Необходимо отметить, что интенсивность окраски золя в десятки и сотни раз больше, чем молекулярных растворов. Так, желтая окраска золя  $As_2S_3$  в слое толщиной в 1 см хорошо заметна при весовой концентрации  $10^{-4}\%$ , а красный цвет золя золота замечен даже при концентрации  $10^{-6}\%$ .

Красивая и яркая окраска многих драгоценных камней (рубинов, изумрудов, сапфиров, топазов) обусловлена содержанием в них ничтожных (не определимых даже на лучших аналитических весах) количеств примесей тяжелых металлов и их оксидов, находящихся в коллоидном состоянии. Так для искусственного получения яркого рубинового стекла, употребляемого для автомобильных, велосипедных и прочих фонарей, достаточно на одну тонну стеклянной массы добавить всего лишь 100 грамм коллоидного золота.

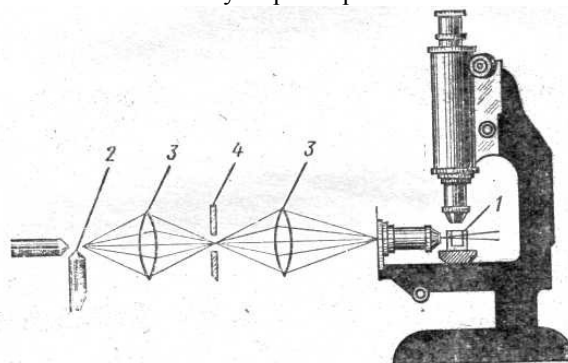
## 6.8 Ультрамикроскопия

Явление светорассеяния в конусе Фарадея-Тиндаля лежит в основе одного из важнейших методов исследования высокодисперсных систем – с помощью ультрамикроскопа. Ультрамикроскоп был изобретен в 1903 г. Зигмонди и Зидентопфом. Отличительной особенностью Ультрамикроскопа является осветительная система, которая состоит из мощной вольтовой дуги 2, щелевой диафрагмы 4 и системы линз

3. Объект исследования помещают в специальную кювету 1, которая крепится на предметном столике микроскопа(рисунок 10.11).

Рисунок 10.11

Схема ультрамикроскопа



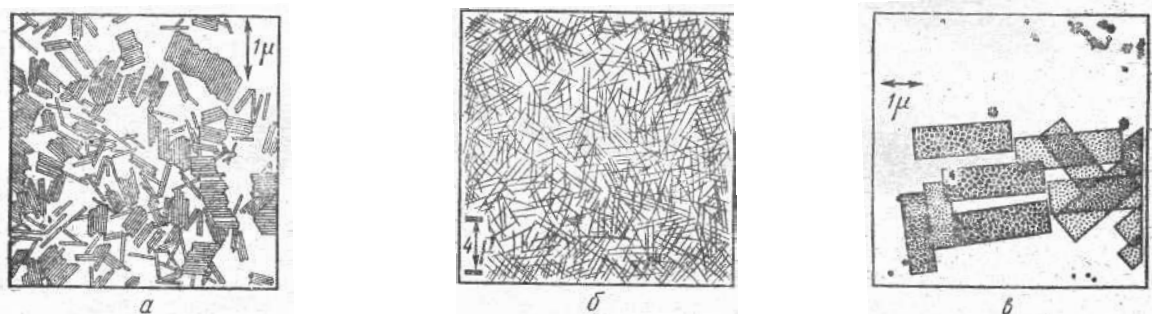
- 1 – кювета с исследуемым раствором;  
2 – источник света;  
3 – линзы;  
4 – щелевая диафрагма

В отличие от обычного микроскопа в ультрамикроскопе применяют боковое освещение. При этом свет от осветителя не попадает в объектив и в глаз наблюдателя, поэтому фон поля зрения микроскопа темный. При рассматривании в ультрамикроскоп коллоидного раствора (например, золота) можно видеть беспрерывно движущиеся, переливающиеся всеми цветами радуги, разного размера частицы, из которых наиболее мелкие представляют собой светящиеся точки. Интенсивность рассеяния света зависит от концентрации коллоидных частиц, от их размеров и формы.

Поскольку разрешающая сила ультрамикроскопа не велика (не превышает таковую обычных микроскопов, имеющих увеличение в 300-500 раз), то ни размеры, ни форма частиц в ультрамикроскоп непосредственно не различимы. И все же с помощью ультрамикроскопа можно косвенно судить о размерах и форме коллоидных частиц(рисунок 10.12).

Рисунок 10.12

Снимки коллоидных частиц, полученные с помощью электронного микроскопа



а – частицы золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; б – частицы золя пятиокси ванадия;  
в – частицы окиси вольфрама.

Размеры частиц можно определить приближенно путем следующего расчета.

При помощи окулярной шкалы ультрамикроскопа выделяют определенный объем золя, в котором визуальнo подсчитывают число находящихся в нем частиц. Зная общую массу диспергированного раствора и вычислив количество частиц во всем объеме, можно рассчитать массу одной частицы, и уже по ней, учитывая плотность диспергированного вещества, определить объем и размеры частицы. Пусть  $d$  – плотность частиц,  $C$  – весовая концентрация коллоидного раствора,  $V$  – выделенный оптический объем,  $n$  – число частиц в объеме  $V$ , тогда число частиц  $n$  в единице объема будет равно:

$$n = \frac{V}{V}$$

Соответственно этому вес отдельной частицы  $m$  и её объем  $\omega$  будут равны:

$$m = \frac{C}{n} \quad \omega = \frac{m}{d}$$

Принимая форму частицы за куб или сферу, можно вычислить размер коллоидной частицы по следующим формулам:

$$l = \sqrt{\frac{c \cdot V}{v \cdot d}}$$

где  $l$  – ребро куба, или

$$D = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot c \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot v \cdot d}}$$

где  $D$  – диаметр сферической частицы.

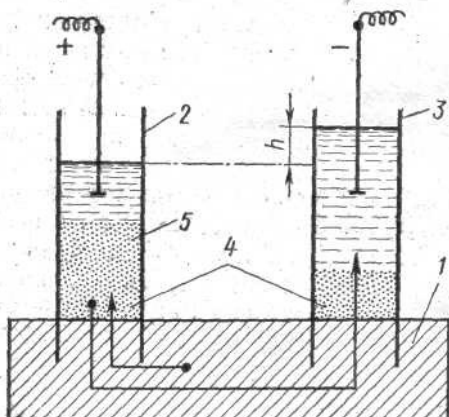
Ультрамикроскоп дает возможность косвенно судить о форме коллоидных частиц, хотя и весьма приблизительно. Так, ровная освещенность поля зрения в ультрамикроскопе свидетельствует о том, что коллоидные частицы имеют более или менее правильную (т.е. симметричную) форму частиц (октаэдр, шар, куб и т.п.). «Искрящееся» или «мерцающее» поле косвенно свидетельствует о том, что коллоидные частицы имеют неправильную (несимметричную) форму частиц – палочкообразную или пластинчатую. При своем хаотическом движении эти частицы неодинаково рассеивают свет в зависимости от того, какой стороной поворачиваются они к падающему лучу. Опыт показывает: если для освещения золя в ультрамикроскопе применять не обыкновенный, а поляризованный свет, можно отличить палочкообразные от пластинчатых.

### 6.9 Электрокинетические свойства коллоидных растворов

Электрокинетические явления в коллоидно-дисперсных системах и связанное с этими явлениями наличие электрических зарядов у коллоидов открыл Ф.Ф. Рейс (1808). В опытах Рейса в кусок влажной глины 1 (рисунок 10.13) были вставлены две стеклянные трубки 2,3. В полученные таким способом цилиндры с глиняным дном насыпали хорошо промытый кварцевый песок 4 и налили в них до одинакового уровня воду. Опустив в цилиндр электроды от вольтового столба – одного из немногих известных в то время источников электрической энергии, включали ток. Через некоторое время под влиянием электростатического поля частицы глины, отрываясь от поверхности, стали проходить сквозь песок и двигаться к противоположному полюсу (аноду). Следовательно, эти частицы имели отрицательный заряд. В цилиндре с положительным электродом образовалась хорошо заметная суспензия (муть) 5. Одновременно уровень воды в цилиндре с отрицательным электродом (катодом) поднялся, а в цилиндре с положительным электродом опустился, что свидетельствует о положительном заряде воды.

Рисунок 10.13

Схема установки для проведения электрофореза

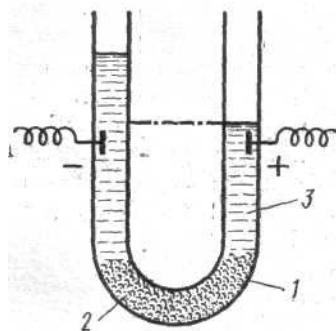


При дальнейшем изучении этих явлений обнаружилось, что они характерны для коллоидно-дисперсных систем. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду получило название **электрофореза**.

Пытаясь определить причины поднятия воды в цилиндре с отрицательно заряженным электродом, Рейс поставил другой опыт. Он пропускал постоянный ток через прибор, состоящий из U-образной трубки (рисунок 10.14), средняя часть которой заполнена кварцевым песком. В этом приборе кварцевый песок играл роль пористой диафрагмы.

Рисунок 10.14

Схема установки для проведения электроосмоса



1- U-образная трубка; 2- кварцевый песок; 3- вода

После включения электрического тока уровень воды с отрицательным электродом начал повышаться, а в колене с положительным электродом - понижаться. Это продолжалось до тех пор, пока разность уровней в обоих коленях не достигла определенной величины. Многочисленные опыты показали, что, как и при электрофорезе, этот процесс протекает с постоянной скоростью. Причем количество перенесенной жидкости находится в прямой зависимости от приложенной разности потенциалов и диэлектрической проницаемости и обратно пропорционально вязкости этой среды. Впоследствии явление переноса жидкости через пористые диафрагмы и узкие капилляры получило название **электроосмоса**.

Позднее были открыты еще два электрокинетических явления, противоположные (по движению фаз) электрофорезу и электроосмосу.

Так, Квинке (1859) обнаружил, что при механическом проталкивании воды через пористую диафрагму или через капилляр (что можно осуществить, применяя давление) на противоположных сторонах этой диафрагмы (или на концах капилляра) появляется разность потенциалов, препятствующая протеканию жидкости. Это явление получило название **эффекта протекания**, или эффекта истечения, а возникающая разность потенциалов – **потенциала протекания**.

В 1878 г. Дорн обнаружил другое электрокинетическое явление, которое заключалось в возникновении скачка потенциалов при механическом передвижении твердых частиц в жидкой фазе (в опытах Дорна – при оседании крупинок песка в воде). Указанное явление обратное электрофорезу и получило название **эффекта седиментации**, а возникающий скачок потенциала – **потенциал седиментации**.

Таким образом, приложенная извне э.д.с. вызывает движение фаз: 1) электрофорез, если в движение приходит твердая фаза по отношению к неподвижной (в целом) жидкой фазе; 2) электроосмос, если приходит в движение жидкая среда по отношению к неподвижной твердой фазе. С другой стороны, механическое передвижение фаз вызывает э.д.с.: 1) потенциал седиментации, если сообщается движение твердой дисперсной фазе по отношению к неподвижной жидкой; 2) потенциал протекания, если сообщается движение жидкой фазе по отношению к неподвижной твердой фазе (поверхности).

## § 7 Кинетическая и агрегативная устойчивость золей.

### Факторы устойчивости

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде и характера взаимодействия между частицами.

Н.П.Песков (1920) ввел понятие о двух видах устойчивости седиментационной (кинетической) и агрегативной. Седиментационная устойчивость позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объеме, т.е. противостоять действию сил тяжести и процессам оседания или всплытия частиц. Основными условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении. Агрегативная устойчивость дисперсных систем – это способность противостоять агрегации частиц. В этом отношении дисперсные системы делятся на два класса:

1) термодинамически устойчивые, или лиофильные, коллоиды, которые самопроизвольно диспергируют и существуют без дополнительной стабилизации (мицеллярные растворы ПАВ, растворы ВМВ и т.п.). При образовании этих систем свободная энергия Гиббса системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ );

2) термодинамически неустойчивые, или лиофобные, системы (золи, суспензии, эмульсии). Для них  $\Delta G > 0$ .

Агрегативная устойчивость дисперсных систем весьма различна. Одни системы могут существовать секунды после их образования, другие очень долговечны. Наиболее неустойчивыми по своей природе являются гидрофобные коллоидные системы, для которых характерно слабое взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. Для придания стабильности таким системам необходимо присутствие тех или иных факторов устойчивости.

Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем подразделяют на кинетические и термодинамические.

К термодинамическим факторам относятся следующие:

- 1) электростатический – способствует созданию электростатических сил отталкивания, возрастающих при увеличении потенциала поверхности частиц ( $\varphi$ ) и особенно электрокинетического ( $\zeta$ ) потенциала;
- 2) адсорбционно-сольватный – приводит к уменьшению межфазного натяжения и снижению энергии Гиббса поверхности раздела;
- 3) энтропийный – является дополнительным к двум первым факторам и действует в высокодисперсных системах, частицы дисперсной фазы которых участвуют в броуновском движении; способствует равномерному распределению частиц по объему системы.

К кинетическим факторам устойчивости, снижающим скорость агрегации частиц дисперсной фазы, относятся:

- 1) структурно-механический – связан с образованием на поверхности частиц защитных слоев (пленок), обладающих упругостью и механической прочностью, стойких к разрушению;
- 2) гидродинамический – снижает скорость агрегации вследствие изменения вязкости среды, плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В реальных системах агрегативная устойчивость обычно обуславливается одновременным действием нескольких факторов. При этом основную роль играют два фактора агрегативной устойчивости: электростатический барьер, создаваемый силами отталкивания, и адсорбционно-сольватный барьер, окружающий частицу и механически препятствующий ее сближению с другими частицами.

## **§ 8 Понятие о коагуляции. Основные положения теории коагуляции**

Коагуляция – процесс слипания частиц, образование более крупных агрегатов с потерей седиментационной и агрегативной устойчивости и последующим разделением фаз – разрушением дисперсной системы.

Едва ли существуют какие-либо внешние воздействия, которые при достаточной интенсивности не вызвали бы коагуляции. Действие теплоты и холода, электромагнитных полей, жестких излучений, механические воздействия, химические агенты приводят к нарушению агрегативной устойчивости и, следовательно, к коагуляции. Все эти воздействия столь различные по характеру, обладают общим свойством – они разрушают энергетический барьер, и метастабильная система самопроизвольно переходит в более устойчивое состояние в процессе коагуляции. Все без исключения электролиты вызывают коагуляцию при увеличении концентрации их в растворе до некоторого (различного для разных электролитов) критического значения  $C_K$ , называемого **порогом коагуляции**.

В ходе развития представлений об устойчивости и механизмах коагуляции гидрофобных коллоидов растворами электролитов возникало много теорий. Все они подразделяются на адсорбционные и электростатические.

**Адсорбционная теория коагуляции Г.Фрейндлиха.** Эта теория исходит из положения, что при коагуляции золь ионы-коагуляторы адсорбируются коллоидными частицами. Коагуляция наступает при одинаковом понижении  $\zeta$ -потенциала, которое достигается при адсорбции эквивалентных количеств различных ионов и уменьшении числа зарядов потенциалобразующих ионов вследствие нейтрализации их адсорбирующимися ионами-коагуляторами.

**Электростатическая теория коагуляции Г.Мюллера.** В отличие от адсорбционной теории эта теория исходила из того, что введение электролита в золь не изменяет общего заряда в двойном слое частицы, а вызывает сжатие диффузного слоя. Уменьшение толщины ионной атмосферы приводит к снижению  $\zeta$ -потенциала, которое может быть вычислено на основе теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Вследствие снижения  $\zeta$ -потенциала уменьшается стабильность золя.

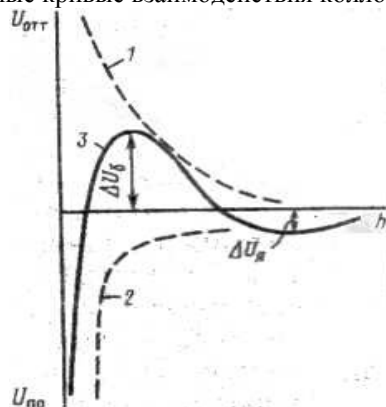
**Теория устойчивости гидрофобных дисперсных систем ДЛФО.** Адсорбционная, электростатическая и ряд других теорий устойчивости и коагуляции не объяснили всех экспериментальных фактов, но сыграли положительную роль в развитии науки об устойчивости коллоидных систем. Их важнейшие положения вошли составной частью в современную теорию устойчивости, которая хорошо согласуется с поведением типично гидрофобных дисперсных систем.

Современная физическая теория устойчивости коллоидных систем была разработана Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау (1937), Э.Фервеем и Я.Овербеком (1941). В соответствии с первыми буквами фамилий авторов теория носит название ДЛФО. Согласно этой теории, между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания. Состояние системы зависит от соотношения сил притяжения и отталкивания. Преобладание энергии отталкивания приводит к устойчивости системы. Преобладание энергии притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, т.е. коагуляции. Природа сил притяжения и отталкивания различна. Энергия притяжения обусловлена силами Ван-дер-Ваальса и изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между частицами. Силы отталкивания, согласно теории ДЛФО, носят электростатический характер. Они проявляются, если две одноименно заряженные частицы сближаются настолько, что их диффузные слои взаимно перекрываются.

Так как слагаемые расклинивающего давления имеют разные знаки ( $U_{\text{отт}} > 0$ ,  $U_{\text{пр}} < 0$ ), то знак суммарного давления зависит от преобладания какого-то из взаимодействий. Изменение энергии взаимодействия между двумя частицами при их сближении можно изобразить графически (рисунок 10.15):

Рисунок 10.15

Потенциальные кривые взаимодействия коллоидных частиц



1 — энергии отталкивания; 2 — энергии притяжения; 3 — результирующая кривая;

На оси абсцисс откладывают расстояние между частицами. Энергию отталкивания принимают за положительную и откладывают на оси ординат вверх от начала координат. Изменение этой энергии с расстоянием выражает кривая 1. Энергию притяжения, как отрицательную, откладывают вниз от оси абсцисс. Ее зависимость от расстояния выражается кривой 2. Суммарная энергия системы выражается суммой энергии притяжения и энергии отталкивания:

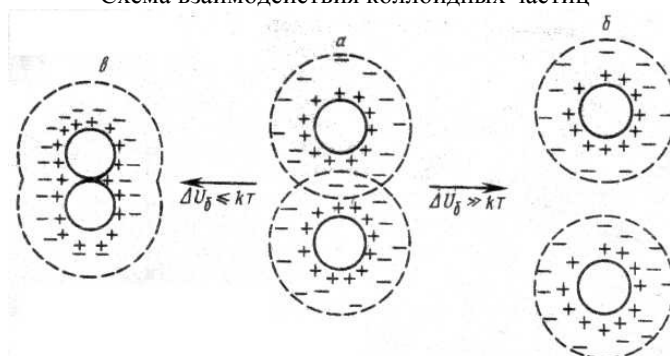
$$E = U_{\text{отт}} + U_{\text{пр}}$$

Анализ результирующей потенциальной кривой позволяет выделить на ней следующие характерные участки: в области малых расстояний на кривой имеется глубокий первичный минимум (потенциальная яма), что указывает на значительное преобладание энергии притяжения. В области больших расстояний, также может быть некоторое превосходство энергии притяжения, что отражается вторичным неглубоким минимумом (вторая потенциальная яма). В области средних расстояний на кривой имеется максимум, и если он расположен над осью абсцисс, то появляется потенциальный энергетический барьер сил отталкивания  $\Delta U_b$ . Величина  $\Delta U_b$  тесно связана с агрегативной устойчивостью системы.

Частицы дисперсной фазы обладают определенной кинетической энергией ( $kT$ ), за счет которой они могут сближаться на то или другое расстояние.

Рисунок 10.16

Схема взаимодействия коллоидных частиц



а — перекрывание диффузных слоев; б — агрегативно устойчивая система; в — коагуляция

Для коагуляции коллоидные частицы должны сблизиться на такое расстояние, при котором энергия их взаимного молекулярного притяжения, обусловленного Ван-дер-ваальсовыми силами, была бы больше энергии теплового (броуновского) движения. Выполнение этого условия для сферических частиц возможно, если расстояние между поверхностями частиц станет малым по сравнению с радиусами частиц.

Сближению коллоидных частиц на достаточно малые расстояния препятствует электростатическое отталкивание между их двойными электрическими слоями. Силы электростатического отталкивания возникают лишь при перекрытии диффузных слоев коллоидных частиц. Если же толщина двойного слоя уменьшается, то коллоидные частицы получают возможность более тесного сближения без возникновения сил отталкивания. При достаточно малых расстояниях силы притяжения преобладают над броуновским движением, и в этот момент происходит слипание, или коагуляция, частиц. На больших расстояниях, для крупных ассиметричных частичек, имеющих форму палочек или пластинок, энергия взаимодействия может быть в несколько раз больше энергии броуновского движения, что приводит к взаимному притяжению этих частиц. Создается возможность возникновения слабосвязанных структур с гелеобразным состоянием. Так как энергия взаимного притяжения довольно слаба, то эти структуры легко разрушаются при простом встряхивании, однако через некоторое время покоя образующийся золь снова превращается в гель.

Это явление изотермического обратимого перехода золь↔гель получило название **тиксотропии**.

Тиксотропные структуры возникают лишь при определенных концентрациях коллоидных частиц и электролитов, причем период их застудневания – величина постоянная для каждой системы.

### § 9 Влияние электролитов на способность к коагуляции. Правило Шульца-Гарди

Наблюдения Г.Шульца (1882) показали, что коагулирующей способностью обладает один из ионов добавляемого электролита (ион-коагулятор). Коагулирующая способность иона-коагулятора возрастает с увеличением его заряда (правило Шульца). Несколько позже М.Гарди (1900) нашел, что заряд коагулирующего иона всегда противоположен заряду коллоидной частицы (правило Гарди). Следовательно, коагуляцию отрицательного золя вызывают катионы добавленного электролита. Для золя с положительно заряженными частицами ионами-коагуляторами являются анионы.

Закономерности, найденные Шульце и Гарди и подтвержденные многочисленными исследованиями, известны как правило Шульца-Гарди:

*коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора (правило значности).*

Критическое значение концентрации, при которой данный электролит вызывает коагуляцию, называют **порогом коагуляции** ( $C_K$ ). Его выражают в моль/л или ммоль/л.

Величину обратную порогу коагуляции, называют коагулирующей способностью и обозначают  $V_K$

$$\left( V_K = \frac{1}{C_K} \right)$$
 Коагулирующая способность выражает число объемов золя, скоагулированных 1 молем иона-коагулятора.

Необходимо иметь в виду, что величина порога коагуляции зависит от ряда условий: от момента его фиксирования после введения электролита, от метода наблюдения, от концентрации исследуемого золя и др. – которые необходимо учитывать при определении  $C_K$ . Наиболее распространенные методы определения порога коагуляции состоят в наблюдении за изменением светорассеяния (через определенное время после смешивания золя с электролитом) или в титровании золя раствором электролита до начала явной коагуляции.

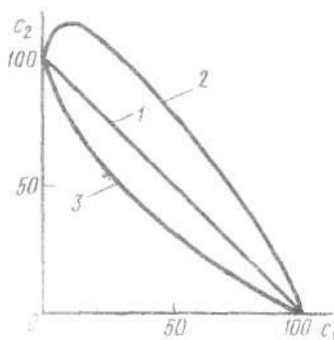
Процесс коагуляции осложняется, если применяют смесь электролитов. Происходит смещение адсорбционного равновесия, которое сопровождается перераспределением ионов двойного слоя и изменением порогов коагуляции.

Возможны три случая совместного действия смеси из двух или более электролитов на коллоидный раствор (рисунок 10.17):

- 1) суммирование коагулирующего действия электролитов (аддитивность);
- 2) один электролит ослабляет действие другого (антагонизм);
- 3) один электролит усиливает действие другого (синергизм).

Рисунок 10.17

Коагуляция смесями электролитов



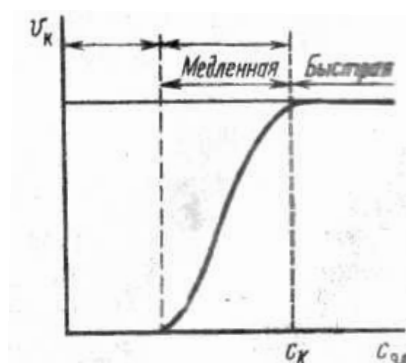
- 1 – аддитивность коагулирующего действия;  
 2 – антагонизм или пептизация;  
 3 – синергизм коагулирующего действия.

## § 10 Кинетика коагуляции. Медленная и быстрая коагуляция

Ход коагуляции в зависимости от концентрации коагулирующего электролита можно подразделить на две стадии (рисунок 10.18): **медленную и быструю**. При медленной коагуляции изменение концентрации коагулирующего электролита сопровождается резким изменением скорости коагуляции. В области быстрой коагуляции увеличение концентрации коагулирующего электролита не вызывает изменение скорости коагуляции, достигшей своего максимального значения. Концентрацию электролита, начиная с которой скорость коагуляции остается постоянной, называют **порогом быстрой коагуляции**.

Рисунок 10.18

Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита.



Теория быстрой коагуляции была разработана М.Смолуховским. Она основана на предположении, что в области быстрой коагуляции любое столкновение частиц приводит к их слипанию и что все мицеллы золя до коагуляции имеют одинаковый размер и сферическую форму. Число столкновений в единицу времени определяется интенсивностью броуновского движения частиц. Для количественного описания коагуляции М.Смолуховский использовал уравнения формальной химической кинетики. При этом были использованы следующие допущения:

- 1) при столкновении двух первичных частиц, из которых состоял золь до начала коагуляции, появляются более крупные частицы, называемые вторичными;
- 2) при столкновении вторичных частиц с первичными появляются третичные частицы;
- 3) частицы более высокого, четвертого, порядка образуются либо в результате слипания двух вторичных частиц, либо третичной частицы с первичной; подобные процессы приводят к образованию частиц большей кратности.

При увеличении концентрации электролита начинается образование частиц низших (I, II, III и т.п.) порядков, которое протекает незаметно для невооруженного взгляда и называется поэтому **скрытой коагуляцией**. Дальнейшее увеличение концентрации электролита ведет к прогрессивному развитию коагуляции, повышению её скорости и сопровождается появлением частиц более высоких порядков. Золь претерпевает видимые изменения: он мутнее или изменяется его окраска. Эта стадия процесса называется **явной коагуляцией**. Переход скрытой в явную называется порогом коагуляции.

Уравнение скорости быстрой коагуляции можно представить как реакцию второго порядка:

$$-\frac{d \sum_{i=1}^n m_i}{dt} = k \left( \sum_{i=1}^n m_i \right)^2$$



где  $k$  – константа скорости,  $m = \sum m_i = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_i$  – общая концентрация частиц всех порядков (кратности) в системе,  $m_1, m_2, m_3, \dots, m_i$  – соответственно концентрации первичных, вторичных, третичных,  $i$  – ой кратности частиц.

М. Смолуховский развил теорию медленной коагуляции частиц, сохраняющих некоторую стабильность, предполагая, что не каждое столкновение частиц приводит к их слипанию. Кинетика медленной коагуляции развита в работах Н.А.Фукса. Если эффективной является лишь часть столкновений  $\alpha$ , то константа скорости реакции равна:

$$k = 4\pi DR\alpha$$

При коагуляции вместе с уменьшением числа частиц и их укрупнением происходит изменение ряда свойств растворов: понижается скорость диффузии и фильтрации частиц, увеличивается скорость седиментации, меняется интенсивность рассеянного света, а вместе с тем и окраска растворов.

## § 11 Коллоидная защита, физический смысл явления

Коагуляция в ряде случаев зависит от способа прибавления электролита-коагулятора. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что если электролит добавлять к золю небольшими порциями, то в итоге коагуляция наступает при более высокой концентрации электролита, чем при внесении сразу большого его количества. Такое явление называется **привыканием золя**. Причиной привыкания золя может быть образование пептизатора или адсорбция ионов, заряженных одноименно с частицей, что приводит к повышению первоначального заряда частицы. Устойчивость лиофобных золь против коагуляции возрастает в присутствии ВМВ: белков, полисахаридов и т.п. Это проявляется в повышении значений порогов коагуляции у защищенного золя и неподчинению правилу Шульце-Гарди.

Механизм защитного действия можно объяснить тем, что макромолекулы ВМВ адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, создавая адсорбционные сольватные слои, которые повышают гидрофильность коллоидных частиц. Вследствие этого усиливается взаимодействие частица-растворитель. Сольватные слои обеспечивают большее расклинивающее давление при сближении двух частиц и препятствуют их слипанию. Защитное действие усиливается, если в адсорбционном слое ВМВ образуются гелеобразные структуры, обладающие повышенной прочностью и упругостью (это относится, например к желатину).

В то же время при малых добавках ВМВ в ряде случаев наблюдается не повышение, а снижение устойчивости коллоидов. Это явление называют **сенсibilизацией**. Объяснить механизм сенсibilизации можно тем, что при малой концентрации ВМВ на частицах образуется рыхлый адсорбционный слой, часть поверхности частиц остается свободной и возрастает вероятность адсорбции одной макромолекулы различными участками на двух частицах дисперсной фазы. Происходит коагуляция путем **«сшивания» частиц**.

Р.Зигмонди предложил количественное определение защитного действия того или иного защитного коллоида – так называемое **золотое число**. Известно, коллоидное золото, весьма чувствительное к прибавкам электролита, в высокодисперсном состоянии имеет красный цвет. При уменьшении степени дисперсности золь золота приобретает голубой цвет.

*Золотое число выражается количеством миллиграммов защитного коллоида, которое достаточно, чтобы предотвратить изменение цвета 10 мл красного золя золота в голубой при прибавлении 1 мл 10%-ого раствора хлорида натрия.*

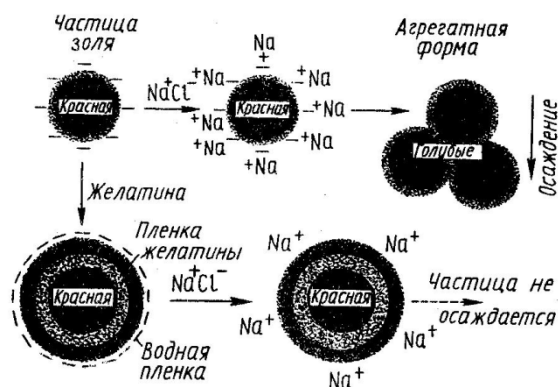
Чем меньше золотое число, тем больше защитное действие коллоида. Различные защитные коллоиды обладают отличающимся действием и, следовательно, характеризуются различным золотым числом.

Было определено также защитное действие в отношении золь серебра (серебряное число), конго рубинового (рубиновое число), серы и т.д.

На рисунке 10.19 схематично изображен процесс осаждения золя золота под действием электролита и защитное коллоидное действие желатина на золь. Частица золя золота в результате адсорбции анионов приобретает заряд. В отсутствие защитного коллоида эта частица не обладает защитной оболочкой из молекул растворителя и поэтому при добавлении в раствор хлорида натрия легко осаждается. Ионы натрия нейтрализуют заряд золя, частицы золя уже не отталкивают друг друга и агрегируют.

Рисунок 10.19

Защитное действие желатина на золь золота



Если к золю добавить желатин, белок прикрепляется к частицам золя и образует вокруг них защитную пленку. Ионная поверхность желатина сообщает частицам дополнительный заряд, как положительный, так и отрицательный. Поверхность белка адсорбирует молекулы воды, что обеспечивает частицам золя золота добавочную защиту. Добавление хлорида натрия уменьшает заряд золя, но не столь эффективно, как это наблюдалось в отсутствии защитного коллоида. В результате частица не осаждается.

## § 12 Приложение понятия коагуляции к биосистемам

Процессы коагуляции и пептизации имеют большое значение для жизнедеятельности организмов, так как коллоиды клеток и биологических жидкостей также подвержены коагуляции и постоянно испытывают воздействие со стороны электролитов. Согласно правилу Шульце-Гарди для сохранения постоянства физико-химических условий в организме и при экспериментах *in vitro* необходимо соблюдать постоянство не только концентрации электролитов, но и их качественного состава. Действительно, если приготовить изотонический раствор не из NaCl, а из равной концентрации многозарядных ионов, хотя бы  $Mg(OH)_2$ , то двухзарядные ионы будут обладать значительно более сильным коагулирующим действием на коллоиды, чем NaCl.

Значение коллоидной защиты для биологии и фармации чрезвычайно велико. Принцип коллоидной защиты используют при получении колларгола, золей серебра, золота и т.д. Частицы колларгола так хорошо защищены, что не коагулируют даже при высушивании. Белки крови защищают капельки жира, холестерин и другие гидрофобные вещества от коагуляции. Ослабление защитных функций белков крови приводит к отложению холестерина на стенках сосудов, образованию камней в почках, печени и т.п.