



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ГИДРОХИМИЯ

Теоретический раздел

Лекция

**Виды сорбционных процессов.
Дисперсные системы и их свойства**



ЛЕКЦИЯ № 5

Виды сорбционных процессов. Дисперсные системы и их свойства.

План:

1. Признаки объектов коллоидной химии и характеристики дисперсных систем
2. Классификация дисперсных систем
3. Методы получения дисперсных систем
4. Строение коллоидных частиц (мицелл)
5. Свойства коллоидных растворов
6. Устойчивость коллоидных растворов
7. Коагуляция неорганических гидрозолей

1. Признаки объектов коллоидной химии и характеристики дисперсных систем

Дисциплина, к изучению которой мы приступаем, до настоящего времени не получила общепринятого наименования, но при этом имеет точную дату своего возникновения – 1861г.

Исторически первым было название - «коллоидная химия». Это было связано с тем, что в 1861г. английский химик Томас Грэм (1805-1869), один из основателей и первый президент Лондонского химического общества опубликовал работу, в которой сделал попытку классификации веществ по способности их растворов кристаллизоваться и диффундировать через полупроницаемые мембраны. Все вещества были им разделены на два класса: кристаллоиды (быстро диффундируют и способны к кристаллизации) и коллоиды (не диффундируют и не кристаллизуются). Согласно представлениям Грэма коллоиды, в отличие от кристаллоидов, не дают истинных растворов, имеют повышенную вязкость и неустойчивы во времени. К ним он отнес такие природные вещества как оксиды алюминия, железа, цинка, белки, танин, декстрины, крахмал, агар-агар, казеин и т.д. Большинство из приведенных веществ по своему физическому состоянию напоминают, либо используются для приготовления клеев, а клей по-гречески “colla”. Однако, уже в 1869 г. профессор Киевского университета Борщов сформулировал представления о коллоидах не как об особом классе веществ, а как о состоянии, присущем многим веществам, в том числе и кристаллоидам. В последствие это положение было подтверждено многими работами и показано, что даже такие кристаллические вещества как поваренная соль и металлы могут быть переведены в коллоидное состояние. Таким образом, термин “коллоид” означает особое состояние вещества, в котором могут находиться практически все известные тела. Это состояние характеризуется высокой степенью раздробленности (дисперсности) вещества, развитой удельной поверхностью с при-



сущими ей многочисленными поверхностными явлениями. В связи с этим более современным наименованием дисциплины является «Коллоидная химия». Этой дисциплиной заканчивается изучение общехимических курсов и начинается изучение прикладных, т.к. изучаемые в ней законы и принципы сопровождают биохимические процессы.

Поверхностные явления, как правило, происходят самопроизвольно, значит, присущи всем телам, имеющим реальные поверхности. Далее объектами изучения являются системы, в которых хотя бы один компонент находится в дисперсном, т.е. в раздробленном состоянии.

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем.

Представления «коллоидной химии» используются в:

Материаловедении – «нанохимия», порошковая металлургия, механохимия и т. д.

Строительные материалы – бетоны, пенопласты, краски

Экологии – аэрозоли, очистка вод, пыль

Медицина – биологические процессы, механизмы влияния на организм

Метеорология – облака, туманы

Почвоведение – капиллярные эффекты

Косметология, фармацевтика – изготовление средств и лекарств

Пищевая промышленность – изготовление шоколада, майонеза, сладостей, маргарина

Текстильная и бумажная промышленность – качество окрашивания, печатания

Ежегодно изготавливаются миллионы тонн веществ в коллоидном состоянии.

Выделившись из физической химии коллоидная химия во многом вобрала ее терминологию:

Вещество, распределенное в виде отдельных частиц (твердых частиц, капель жидкости, пузырьков газа и т. д.), называется **дисперсной фазой**. **Фаза** – совокупность частей системы тождественных по составу и термодинамическим свойствам.

Вещество, в котором распределена дисперсная фаза – **дисперсионной средой**. Дисперсная фаза нерастворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела. Дисперсные системы различаются степенью дробления дисперсной фазы.

Система, в которой одно вещество раздроблено и распределено в массе другого вещества, называется **дисперсной системой**.

Система, состоящая из двух и более фаз, называется **гетерогенной**. **Дисперсные системы** всегда **гетерогенные** (гетерофазные).

Граница фаз называется **межфазной поверхностью раздела**.

Вещество, находящееся в дисперсном состоянии, называется дисперсной фазой.



Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется дисперсионной средой.

Дисперсная система минимум двухфазна (фаза + среда). Отсюда объектом изучения коллоидной химии присущи два основных признака: гетерогенность (качественный признак) и дисперсность (количественный признак). Сюда можно отнести: сыпучие и пористые тела, полимеры, строительные материалы, почвы, сплавы, волокна, биологические ткани (человек – ходячий коллоид), продукты питания, лекарства, косметика, облака, туманы и т.д.

Количественные характеристики дисперсных систем

Степень измельчения (дробления) вещества называется степенью дисперсности.

Для характеристики дисперсных систем используют три основных величины:

1. Поперечный размер частиц (ϕ , ребро куба) – d ; $[d]=\text{см}, \text{м}$

2. Дисперсность (D) – величина, обратная поперечному размеру частиц: $D=1/d$; $[D]=\text{см}^{-1}, \text{м}^{-1}$

Физический смысл – число частиц, расположенных на длине 1см или 1м^3 . Физический смысл ($S_{уд}$) – это межфазная поверхность ($S_{1,2}$), приходящаяся на единицу объема (V) или единицу массы (m)

В зависимости от размера частиц системы могут быть моно- и полидисперсные. Реальные системы - полидисперсные.



Рис. 2. Классификация дисперсных систем

1. По степени дисперсности

- Грубодисперсные $d \geq 10^{-5}\text{м}$ (10 мкм) – пыли, пески.
- Микрогетерогенные $10^{-5} - 10^{-7}\text{м}$ – эмульсии, суспензии, пены.
- Коллоидно-дисперсные в жидкой среде (золи) $10^{-7} - 10^{-9}$ (истинно коллоидные) – гидрозоль, органозоль, аэрозоль
- Молекулярно или ионодисперсные (истинные растворы) $< 10^{-9}\text{м}$



Частицы зелей невидимы в оптический микроскоп, водные системы прозрачны, фильтруются через обычные фильтры.

Самую большую $S_{уд}$ имеют коллоидные растворы, в истинных растворах межфазные поверхности отсутствуют. Коллоидные системы реальные как правило полидисперсны.

2. По степени взаимодействия между частицами дисперсной фазы

Свободнодисперсные – частицы не связаны, это системы, обладающие текучестью, как обычные жидкости и растворы (коллоидные растворы, взвеси, суспензии)

Связнодисперсные – это структурированные системы, имеющие пространственную сетку, каркас и приобретающие свойства полутвердых тел (гели, пористые тела, аморфные осадки)

- при $d_{пор} < 2\text{нм}$ – микропористые
- 2 – 200нм – переходные
- > 200нм – макропористые

3. По взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой (для жидкой среды)

Системы с интенсивным взаимодействием фазы и среды с образованием, например в жидкостях, на поверхности дисперсной фазы сольватных слоев называются лиофильными (гидрофильными). При слабом взаимодействии дисперсной фазы и дисперсионной среды системы называются лиофобными (гидрофобными).

4. По топографическому признаку (учитывается различие в форме частиц)

- ✓ Корпускулярные (частицы малы во всех измерениях)
- ✓ Фибриллярные (волокнистые – частицы малы по двум измерениям)
- ✓ Ламинарные (пленочные – малой является только толщина)

Если минимальные размеры частиц в этих системах близки, то и удельные поверхности их близки

5. По агрегатному состоянию

И дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях (табл. 1). Комбинируя попарно эти агрегатные состояния можно получить **9** различных состояний. Отдельно, вне классификации стоят растворы высокомолекулярных соединений. Имея большие размеры молекул, они являются объектами изучения коллоидной химии. Занимая положение между истинными растворами и коллоидными, оно не являются гетерогенными системами (нет одного признака). В то же время изучение свойств высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес в биологии и медицине, т.к. к ним относят растворы белков, полисахаридов, нуклеотидов.



Таблица 1. Агрегатные состояния дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условные обозначения	Примеры
Газ	1.газ	г ₁ /г ₂	смеси некоторых газов при высоких давлениях
	2.жидкость	ж/г	туманы, облака, аэрозоли
	3.твердое	т/г	дымы, пыль, аэрозоли
жидкость	1.газ	г/ж	пены (пивная, противопожарная, пастила)
	2.жидкость	ж ₁ /ж ₂	эмульсии (молоко, нефть, кремы, латекс, майонез)
	3.твердое	т/ж	суспензии, взвеси, пасты, илы, шоколад, какао
Твердое	1.газ	г/т	гели, пемза, древесный уголь, пенопласт, пенобетон, силикагель
	2.жидкость	ж/т	почвы, грунты, жемчуг
	3.твердое	т ₁ /т ₂	металлические сплавы, бетоны, минералы, рубиновые стекла, аметисты, эмали, композиционные материалы

3. Методы получения дисперсных систем

Всякое вещество можно получить в дисперсной системе, если создать для этого необходимые условия. Т.к. коллоиды это не особый класс веществ, а состояние, присущее всем веществам, рассмотрим методы обеспечивающее достижение этого состояния. Все методы разделяются на 2 группы. Получить вещество в коллоидном состоянии можно двумя противоположными способами: *диспергированием (раздроблением)* макрочастиц или *конденсацией* атомов или молекул. Чтобы получившиеся коллоидные частицы не слипались, необходим стабилизатор в виде ионов, молекул неорганических веществ, поверхностно – активных органических соединений или высокомолекулярных соединений. Последние, адсорбируясь, на поверхности коллоидных частиц, снижают их свободную поверхностную энергию и делают частицу устойчивой.

Диспергационные (вещества тонко измельчаются – диспергируют в состав дисперсионной среды)



1. Механическое дробление (все природные коллоидные системы). Шаровые мельницы дают d от 2-3 до 50-70 мкм. Коллоидные мельницы – за счет высоких скоростей вращения ротора в пространстве между ротором и корпусом за счет трения достигается измельчение вещества до $d < 1$ мкм.

2. Ультразвуковое дробление – за счет захлопывания возникающих в жидкости полостей, возникают ударные микроволны (кавитация). Частота колебания до 800 тыс./сек.

3. Электрическое дробление (в вольтовой дуге или высокочастотным разрядом) (Сведберг)

4. Химическое дробление – пептизация $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{NaOH}$

Для диспергирования можно применять механическое дробление или ультразвуковые колебания. Так, твёрдые и жидкие тела измельчают на коллоидных мельницах, действующих по принципу удара, трения или вибрации.

Если распылять металлы в электрической дуге од водой или в органических жидкостях, то вначале металл испаряется до атомов, а затем происходит конденсация атомов до коллоидных частиц. Такой метод их получения называется дисперсионно – конденсационным.

При конденсационных методах создаются условия для соединения атомов, молекул или ионов в коллоидные частицы. Этого можно достичь охлаждением паров, пересыщением растворов или химическими реакциями получения нерастворимых веществ. Примерами конденсации могут служить: образование водного тумана в воздухе или получение золя хлорида натрия при прибавлении спиртового раствора хлористого натрия к эфиру, в котором хлорид натрия не растворяется.

Конденсационные (коллоидное состояние возникает в результате объединения молекул или ионов вещества)

Конденсационные

А. Физические

1. Конденсация пара в газовой среде (туман).

2. Конденсация пара в жидкости (ртуть в холодной воде), золи металлов в электродуге

3. Конденсация частиц при замене растворителя (канифоль – замена спирта на воду)

4. Совместная конденсация веществ не растворимых друг в друге (золи металлов Al, Na, K в органических растворителях) – испарение и совместная конденсация в вакууме.

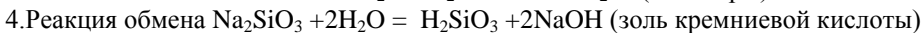
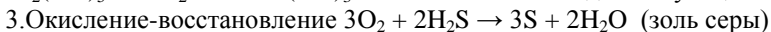
Б. Химические (называются по типу химической реакции)

1. Восстановление $2\text{HAuCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au} + 8\text{HCl} + 3\text{O}_2$ (метод Зигмунди)

↓ золь

золи Ag, Pt, Hg, Bi, Cu

2. Гидролиз $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ (золь гидроксида железа)



Для получения высокодисперсных систем в жидких средах пользуются также методом пептизации. Это один из дисперсионных методов. При пептизации свежесформированный осадок слипшихся коллоидных частиц под действием стабилизатора снова переходит в коллоидный раствор. Если взять, например, свежесозданную и быстро промытый осадок гидроксида железа, прибавить к нему раствор хлорного железа или соляной кислоты, то при перемещении осадок перейдет в раствор, т. е. образуется золь.

Для повышения степени дисперсности системы:

1. Смешивают очень разбавленные растворы $C < 10^{-4}$ моль/л
2. Введение специальных веществ (стабилизаторов), которые уменьшают слипание, создавая защитную прослойку (мыло, желатин)

4. Строение коллоидных частиц (мицелл)

Коллоидные системы представляют собой вид дисперсных систем с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм. Диспергирование (дробление) растворенного вещества в истинных растворах происходит до молекул и ионов. В коллоидных системах частицы дисперсной фазы представляют собой относительно крупные агрегаты, состоящие из сотен и тысяч молекул, ионов и атомов.

Жидкие коллоидно-дисперсные системы называются коллоидными растворами или золями. От истинных растворов коллоидные растворы отличаются рядом специфических свойств: они относительно неустойчивые, частицы дисперсной фазы не проходят через мембрану, обладают малой скоростью диффузии, способны рассеивать свет.

Частица дисперсной фазы в коллоидном растворе называется мицеллой. Мицелла в целом электронейтральна. В центре мицеллы находится ядро. Ядро мицеллы представляет собой совокупность кристаллически или аморфно упакованных молекул труднорастворимого соединения. Ядро коллоидной частицы прочно адсорбирует на своей поверхности ионы определенного заряда электролита-стабилизатора, которые называются потенциалопределяющими ионами. Ионы противоположного знака, компенсирующие заряд частицы, называются противоионами. Одна часть противоионов располагается за счет электростатического взаимодействия в адсорбционном слое в непосредственной близости к ядру и удерживается частицей при ее передвижении по раствору, а вторая часть противоионов находится в диффузном слое и слабо связана с частицей. Ядро вместе с адсорбционным слоем (потенциалопределяющие ионы совместно с частью противоионов) называется гранулой. Гра-



нула имеет заряд. Знак заряда гранулы определяется потенциалопределяющими ионами, прочно адсорбированными на поверхности ядра коллоидной частицы. Мицелла в целом электронейтральна за счет диффузного слоя.

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает отрицательное ориентирование полярных молекул, ионов, электронов в поверхностном слое, вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Так возникает на поверхности двойной электрический слой. Он имеет свой ϕ , q , ёмкость.

Образование коллоидных частиц рассмотрим на примере реакции образования золя йодистого серебра: $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$. AgI - нерастворимое вещество, поэтому может образовывать золь. Ядро коллоидной частицы образуют микрокристаллики, состоящие из m ионов Ag^+ и m ионов I^- , т.е. $m\text{AgI}$.

Поверхностная ионизация – переход ионов, электронов из одной фазы в другую, например с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны, образуя со стороны газовой фазы электронное облако. Количественная характеристика процесса – работа выхода. В результате поверхность металла приобретает заряд (+), а газовая фаза (-) – возникает ДЭС.

В воде на поверхности AgI может образовываться ДЭС по следующему механизму: при растворении AgI в воду преимущественно переходят Ag^+ , т.к. они сильнее гидратируются. В результате поверхность AgI будет иметь избыточный отрицательный заряд за счёт I^- (потенциал определяющий ион), который будет нейтрализован избытком ионов Ag^+ (противоионов). При добавлении в раствор соли AgNO_3 возрастает электрохимический потенциал Ag определяющий ион и противоион меняются местами. Для определения заряда поверхности используют **правило Фаянса-Панета**, согласно которому структуры кристаллической решётки могут достраивать только те ионы, которые входят в её состав

2. адсорбция ДЭС может образовываться за счёт избирательной адсорбции в межфазном слое ионов, электронов, не входящих в состав вещества, т.е. соединения примесей. Так добавка в систему металл-вода раствора NaCl приводит к избирательной адсорбции Cl^- – ионов на поверхности металлов. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла, который компенсируется положительным Na^+ в близлежащем слое раствора, т.е. на межфазной поверхности образования ДЭС.

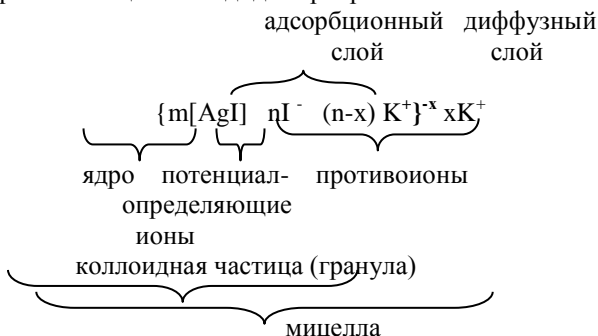
3. Если межфазная поверхность образованная веществами не способными обмениваться зарядами, то ДЭС может образовываться в результате ориентирования полярных молекул сопряжённых фаз в результате их взаимодействия поэтому механизму образуется ДЭС при адсорбции не диссоциируемых полярных молекул из раствора. Для определения знака заряда на поверхности без электролитном растворе работает правило Кёна: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую ϵ (диэлектрическая проницаемость). Поэтому все не диссо-



цируемые вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей большую ϵ заряжаются отрицательно. Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой; она является нейтральной.



В случае избытка иодистого калия на поверхности ядра будут адсорбироваться ионы Γ , которые могли бы увеличить размер ядра и которые имеются в избытке (ионов Ag^+ в растворе не остаётся). На ядре адсорбируются n ионов Γ и некоторое количество $(n - x)$ катионов K^+ из раствора, уменьшающих большой отрицательный заряд ионов йода. Этот слой ионов $n\Gamma(n-x)\text{K}^+$ называется адсорбционным. Недостающие для ионной электрической компенсации ионы калия ($x\text{K}^+$) могут легко диффундировать от коллоидной частицы в раствор (это диффузный слой). Итак, формула мицеллы: $\{m\text{AgI} \times n\Gamma^{x-}(n-x)\text{K}^+\}^{x-} \times x\text{K}^+$. Устойчивая частица в фигурных скобках – гранула, имеющая в данном случае заряд “-x”. Ионы йода в данном случае обеспечивают отрицательный заряд гранулы и называются, поэтому потенциалопределяющими: ионы калия называются противоионами. Если взять избыток AgNO_3 , то формула мицеллы будет другой: $\{m\text{AgI} \times n\text{Ag}^+ \times (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \times x\text{XNO}_3^-$. Здесь гранула имеет положительный заряд. Эти заряды гранул препятствуют слипанию коллоидных частиц, что придаёт золям агрегативную устойчивость. В качестве примера рассмотрим строение мицеллы иодида серебра в избытке KI .



Коллоидная частица имеет отрицательный заряд, поэтому гранула при электрофорезе будет двигаться к аноду.



ния. Так, если рассматривать какой-либо золь в ультрамикроскоп, можно заметить, что частицы золя все время беспорядочно движутся.

Броуновское движение является следствием теплового движения. Оно совершенно не зависит от природы вещества, но 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 в результате усредненного действия всей совокупности ударов за время наблюдения (в 1с частица испытывает около 10^{20} ударов). Число ударов, приходящихся с разных сторон, при малых размерах частиц обычно неодинаково и они передвигаются в пространстве по сложной траектории. Если размеры и масса частиц дисперсной фазы превышают определенные пределы, вероятность взаимной компенсации ударов оказывается значительно выше. Вот почему частицы размером, например, 4–5 мкм совершают только небольшие колебательные движения около некоторого центра. При более крупных размерах частиц броуновское движение не наблюдается.

- Диффузия и флуктуация. 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, чем сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться вверх до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций.

Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций коллоидно-дисперсных частиц за счет броуновского движения получил название диффузии. Согласно первому закону Фика, скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую происходит диффузия, и падению концентрации на бесконечном малом отрезке диффузионного пути, называемому градиентом концентрации.

Флуктуация представляет собой самопроизвольное отклонение плотности, концентрации или параметра от среднего равновесного значения в микрообъемах системы. Отклонения можно объяснить тем, что хаотическое движение частиц приводит к случайному попаданию в выделенный микрообъем то большего, то меньшего числа частиц.

- Осмотическое равновесие. Осмотическое давление, подобно газовому давлению, является коллигативным свойством растворов, т. е. зависящим только от числа свободно движущихся коллоидных частиц. Если учесть, что объем и масса коллоидной частицы значительно больше, чем объем и масса молекул низкомолекулярных веществ, то при одной и той же весовой концентрации коллоидного и истинного растворов в единице объема содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Вот почему по сравнению с последними коллоидные растворы обладают ничтожно малым осмотическим давлением.

- Седиментационное равновесие. Частицы вещества, диспергированного в жидкой или газообразной среде, постоянно находятся под влиянием двух противопо-



ложно 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. Процесс оседания частиц под действием силы тяжести носит название *седиментации* (от лат. *sedimentum* – оседание). Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое седиментационное равновесие, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии. При этом через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком. Седиментационное равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним.

2. Оптические свойства.

- Опалесценция. 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 проявлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Так, белые золи (золь серебра хлорида, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

- Эффект Фарадея-Тиндаля. Если на пути луча света поставить один стакан с раствором натрия хлорида, а другой – с гидрозолем яичного белка, то в стакане с золем можно увидеть световую дорожку (конус), в то время как в стакане с натрий хлоридом луч почти не заметен. Светящийся конус в жидкостях был назван конусом (или эффектом) Фарадея-Тиндаля, по имени ученых, впервые наблюдавших это явление.

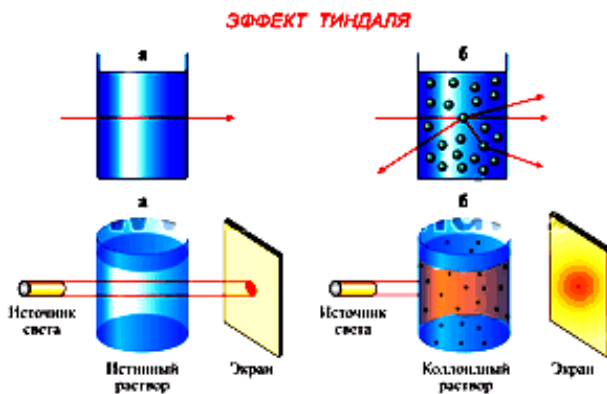
Появление конуса Фарадея-Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами размером 0,1–0,001 мкм. Длина волн видимой части спектра 0,76 – 0,38 мкм, поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на нее свет. Он виден в конусе Фарадея – Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу.

Эффект Фарадея – Тиндаля – явление, идентичное опалесценции, и отличается от последней только видом коллоидного состояния, т. е. микрогетерогенности системы, характерен только для коллоидных систем.

При рассмотрении пути светового луча, проходящего через совершенно прозрачный коллоидный раствор, сбоку на темном фоне, он становится видимым. Этот



оптический эффект называется конусом Тиндала. Причиной рассеяния света является оптическая неоднородность коллоидных систем, т. е. разные оптические свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды. Из этих свойств, прежде всего, следует указать показатель преломления, значение которого для дисперсной фазы и дисперсионной среды различны. Вследствие этого луч света, проходя через дисперсионную среду и попадая на частицу дисперсной фазы, обязательно изменяет свое направление, причем тем резче, чем больше показатель преломления дисперсной фазы отличается от показателя преломления дисперсионной среды (рис. 1).



- а) истинный раствор (наблюдатель не видит света);
- б) коллоидный раствор (наблюдатель видит свет).

Рис. 3. Эффект светорассеяния при прохождении луча света через коллоидный раствор

- 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 растворов ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра.

Один и тот же золь имеет различную окраску в зависимости от того, в проходящем или отраженном свете она рассматривается. Золи одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления могут приобретать различную окраску – явление *полихромии* (многоцветности). Окраска зольей в данном случае зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную.



3. Электрические свойства.

• φ – полный термодинамический потенциал возникает между потенциалопределяющими ионами и противоионами, т. е. на границе твердой и жидкой фазами золя.

• **Электрокинетический или дзета-потенциал (ξ -потенциал)** возникает между гранулой и диффузным слоем, т. е. между неподвижной и подвижной частями коллоидной частицы. Чем больше толщина диффузного слоя, тем больше ξ -потенциал и тем устойчивее коллоидный раствор. Дзета-потенциал определяется толщиной диффузного слоя противоионов, следовательно, его величина находится в обратной зависимости от концентрации электролитов, присутствующих в растворе. Увеличение концентрации электролитов влечет за собой уменьшение толщины диффузного слоя и, как следствие, уменьшение дзета-потенциала. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного слоя. Таким образом, дзета-потенциал очень чувствителен к посторонним электролитам. Причем влияние на него оказывают и ионы, имеющие заряд обратного знака.

Влияние постороннего иона на величину дзета-потенциала тем сильнее, чем больше заряд иона.

Знак электрокинетического потенциала зависит от химической природы твердой фазы. Кислые вещества (кремниевая кислота, мастика, таннин, сульфиды металлов, сера) в водном растворе имеют отрицательный заряд. Особенно ясно выступает зависимость знака дзета-потенциала твердой фазы от ее химического характера при рассмотрении групп кислотного (карбоксильные) и основного (амины) характера.

4. Электрокинетические явления.

• **Электрофорез** – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле противоположно заряженному электроду.

• **Электроосмос** – это направленное движение дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану при наложении постоянного электрического поля.

Детальное исследование электрокинетических явлений коллоидно-дисперсных систем позволило сделать ряд общих выводов.

1. Все золи по знаку заряда их дисперсной фазы при явлениях электрофореза и электроосмоса могут быть разделены на положительно и отрицательно заряженные. Положительный заряд имеют гидрозолы таких гидроксидов, как $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также водные растворы основных красителей (метиленовый синий, метиленовый зеленый) и др. Отрицательный заряд частиц дисперсной фазы имеют гидрозолы золота, серебра, платины, а также водные растворы кислых красителей (флуоресцеин, кислы фуксин).

2. Электрофорез и электроосмос в золях не являются процессами односторонними. Оба они представляют собой единство двух противоположных процессов.

3. При наличии определенных условий во многих случаях коллоидные частицы в золях могут перезарядаться, т. е. менять свой знак заряда на обратный.



4. Величина и знак заряда, которые несет на себе коллоидная частица, также меняется в зависимости от концентрации самого золя и от концентрации (а также от природы) посторонних ионов, присутствующих в золях.

Устойчивость коллоидных растворов

Кинетическая устойчивость – это способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения.

Факторами кинетической устойчивости, кроме броуновского движения, являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть кинетически устойчивыми.

Агрегативная устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности. Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Фактором агрегативной устойчивости является наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединиться в более крупные частицы, а также наличием вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя.

Коагуляция неорганических гидрозолей

Коллоидные частицы, потеряв заряд, сталкиваясь друг с другом, укрупняются и выпадают в виде осадка. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется **коагуляцией**. Практически коагуляция может быть вызвана добавлением электролитов и повышением температуры. Один из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, вызывает ее нейтрализацию. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность. Коллоидное состояние вещества является одним из наиболее распространенных в природе. Важнейшие составные части растворов биологических организмов: кровь, лимфа, протоплазма и т. д. – находятся в коллоидном состоянии.

Коллоидные частицы, совершая броуновское движение, могут при столкновении приближаться настолько, что между ними начинают проявлять себя силы Ван-дер-Ваальса. В результате мицеллы начинают слипаться, частицы дисперсной фазы укрупняются, и происходит коагуляция. При этом большей частью образуются настолько крупные хлопья, что они выпадают в осадок (процесс седиментации). В результате этого коллоидный раствор «разрушается». Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших



количеством электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля и др.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов).

Коагуляция проявляется в процессе свертывания крови. Свертывание крови играет в организме две противоположные роли: с одной стороны, уменьшает потерю крови при повреждении ткани, с другой – вызывает образование тромбов в кровеносной системе. Свертывание крови – очень сложный ферментативный процесс. Одновременно в крови действует антисвертывающая система, основой которой является гепарин – антикоагулянт крови.

Природу крови необходимо учитывать при ее консервировании. Так как свертыванию крови способствуют катионы кальция, то их удаляют из крови, предназначенной для консервирования, используя различные физико-химические способы. Например, добавка цитрата натрия переводит кальций в осадок, после чего кровь сохраняется в охлажденном состоянии, оставаясь пригодной для переливания в течение 30 суток. Цельную кровь можно декальцинировать также методом ионообмена, используя для этого Na-катиониты.

Коагуляция под действием электролитов. В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролита, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами. Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции ($c_{пк}$). **Порогом коагуляции** называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски.

Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$c_{пк} = c_{эл} \cdot V_{эл} / (V_{кр} + V_{эл}),$$

где $c_{эл}$ – исходная концентрация раствора электролита;

$V_{эл}$ – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору;

$V_{кр}$ – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием (γ). Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце-Гарди. Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов (γ) тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.



Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени: $\gamma = f(z^6)$. Например, коагуляция золя AgI с отрицательно заряженными гранулами (потенциалоопределяющие ионы–анионы I⁻) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов NaCl, CaCl₂, AlCl₃ коагулирующее действие катионов Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺ будет резко возрастать:

$$\gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Ca}^{2+}) : \gamma(\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729.$$

Коагуляция золя AgI с положительно заряженными гранулами (потенциалоопределяющие ионы–катионы Ag⁺), наоборот, идет за счет отрицательно заряженных ионов. Добавление к золю растворов KCl, K₂SO₄, K₃[Fe(CN)₆] вызовет увеличение коагулирующего действия анионов в следующем порядке:

$$\gamma(\text{Cl}^-) : \gamma(\text{SO}_4^{2-}) : \gamma[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 : 64 : 729.$$

От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg²⁺ и SO₄²⁻, обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na⁺ и Cl⁻.

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь необходимо вводить его постепенно, медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному (местному) превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается, и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется “привыканием”.

От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg²⁺ и SO₄²⁻, обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na⁺ и Cl⁻. Коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, который несет заряд, про-



твиположный заряду коллоидной частицы. Такой ион называется коагулирующим ионом. Его коагулирующая способность зависит от заряда: чем выше заряд коагулирующего иона, тем больше выражена его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции (табл. 2).

Как видно из табл. 2, пороги коагуляции электролитов, у которых валентность коагулирующих ионов одинакова, очень мало различаются. Примером могут служить NaNO_3 и KNO_3 . Коагулирующими ионами для отрицательно заряженного золь иодистого серебра являются катионы. Различие в свойствах коагулирующих ионов Na^+ и K^+ , обусловленное их размерами и степенью гидратации, мало сказывается на значении порогов коагуляции.

Т а б л и ц а 2. Пороги коагуляции зольей

Отрицательно заряженный золь AgI			Положительно заряженный золь Fe(OH)_3		
Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л	Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л
NaNO_3	Na^+	140	NaCl	Cl^-	9,25
KNO_3	K^+	136	KBr	Br^-	12,5
$\text{Mg(NO}_3)_2$	Mg^{2+}	2,60	K_2SO_4	SO_4^{2-}	0,205
$\text{Ba(NO}_3)_2$	Ba^{2+}	2,40	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0,195

Коагуляцию можно наблюдать и в том случае, если к одному золью добавить другой золь с противоположным зарядом (взаимная коагуляция). В этом случае, каждый золь по отношению к другому выполняет роль электролита-коагулятора. При взаимной коагуляции в осадок выпадают частицы обоих зольей. Этим приемом пользуются при осветлении питьевой воды: очистке ее от взвешенных высокодисперсных частиц песка, глины и других веществ (отрицательно заряженные золи). К воде добавляют небольшое количество сульфата алюминия, который, гидролизуясь, образует положительно заряженный золь гидроксида алюминия вследствие адсорбции ядром Al(OH)_3 ионов Al^{3+} : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$

Вследствие взаимной коагуляции зольей частицы взвеси оседают на дно совместно с осадком Al(OH)_3 .

Результатом взаимной коагуляции является и образование осадка при сливании различных виноградных вин. В данном случае, вероятно, коллоидные частицы разных вин несут разные заряды. Устойчивость коллоидного раствора можно увеличить, добавляя к нему небольшое количество раствора высокомолекулярного вещества. Это явление называется коллоидной защитой. Так, например, красный золь золота быстро коагулирует от прибавления небольшого количества электролита.



Если же к золю золота предварительно добавить небольшое количество раствора желатина, то устойчивость золя к действию коагулирующих ионов резко возрастает. Чтобы вызвать коагуляцию такого защищенного золя золота, требуется значительное количество электролита.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества. Макромолекулы полимера, адсорбируясь на поверхности мицеллы, образуют прочную оболочку, препятствующую слипанию коллоидных частиц.

Часто наблюдается процесс, обратный коагуляции, = переход коагулята в золь, называемый пептизацией или дезагрегацией. Если при коагуляции частицы золя укрупняются и выпадают в осадок, то при пептизации частицы осадка переходят в раствор, образуя золь. При этом роль ядер выполняют частицы осадка. Например, пептизацию осадка гидроксида железа (III) можно вызвать добавкой небольших количеств хлорида железа (III). При этом в растворе появятся потенциалопределяющие ионы Fe^{3+} , адсорбирующиеся частицами осадка и повышающие их электрический заряд, что приводит к образованию двойного электрического слоя достаточной толщины.

На пептизацию влияет механическое воздействие. Так, перемешивание способствует пептизации. Скорость пептизации увеличивается и с повышением температуры. С пептизацией, например, связана очистка поверхностей от загрязнений. Частицы грязи при помощи мыла (пептизатор) отрываются от поверхности (пептизируют), переходя в состояние золя.



ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Алекин, О. А. Основы гидрохимии: учеб. пособие / О. А. Алекин. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 296 с.
2. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник. А. М. Никаноров. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: уч. для вузов/ Ю.А. Ершов и др. 6-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.
4. Привезенцев Ю. А. Практикум по прудовому рыбоводству.- М.: Высшая школа, 1982. – 258 с.

Дополнительная:

5. Баранов И. В. Основы биопродукционной гидрохимии. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 277 с.
6. Власов Б.П. Антропогенная трансформация озер Беларуси. Минск, 2004. . – 78 с.
7. Зенин А. А., Белоусова И. В. Гидрохимический словарь/ Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 240 с.
8. Логинов В.Ф., Волчек А.А. Водный баланс речных водосборов Беларуси. Минск: Тонпик, 2006. . – 146 с.
9. Логинов В.Ф. Управление гидрометеорологическими данными. Минск: БГУ, 2002. . – 38 с.
10. Прожорина Т.И. Практикум по курсу "Гидрохимия". Ч.1: Учебно-методическое пособие. - Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2007. - 27 с.
11. Прожорина Т.И. Экологическая гидрохимия: Методические указания к лабораторному практикуму. Часть 2. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 2007. - 20 с.
12. Слесарев В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
13. Федоров А.А. и др. Методы химического анализа объектов природной среды/ А.А. Федоров, Г.З. Казиев, Г.Д.Казаков. – М.: КолосС, 2008. – 118 с.
14. www.waterandecology.ru

Справочники:

15. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р. Лидина. – М.: КолосС, 2008. – 480 с.
16. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю. Ю. Лурье. – М.:Химия, 1971. – 454 с.
17. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 392 с.
18. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
19. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Автор:

Поддубная Ольга Владимировна