

54
К12



МИНИСТЕРСТВО ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ РФ
СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ

Л.Ф. КАБАНОВА

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к лабораторному практикуму
для студентов технических специальностей, изучающих
дисциплины «Химия», «Химия воды и микробиология»,
«Коллоидная химия»

НОВОСИБИРСК 2004

Кабанова Л.Ф. **Получение и изучение свойств коллоидных систем: Метод. указ. к лабораторному практикуму для студентов технических специальностей, изучающих дисциплины «Химия», «Химия воды и микробиология», «Коллоидная химия».** – Новосибирск: Изд-во СГУПСа, 2004. – 48 с.

Методические указания содержат краткое описание различных методов получения коллоидных систем, исследования строения образующихся мицелл, определения знака заряда коллоидных частиц, порога коагуляции, хода взаимной коагуляции. Приведены методы расчета экспериментальных данных и порядок оформления лабораторных работ. Описание лабораторных работ предшествуют краткое теоретическое введение, контрольные вопросы и задачи.

Указания соответствуют программам курсов «Химия», «Химия воды и микробиология», «Коллоидная химия» высших учебных заведений и предназначены для студентов технических специальностей дневного отделения.

Рассмотрены и утверждены к печати на заседании кафедры химии.

Ответственный редактор д-р хим. наук, проф. С.А. Кутюлин

Рецензенты:

Канд. хим. наук, доц. кафедры технической электроники
СибГУТИ И.Г. Домахин

Канд. геол.-минер. наук, доц. кафедры химической технологии
ИТИ МГУДТ Н.И. Ларичкина

© Кабанова Л.Ф., 2004

© Сибирский государственный университет
путей сообщения, 2004

1. ДИСПЕРСИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. Общее понятие о дисперсных системах

Коллоидная химия – химия реальных тел. В природе идут естественные процессы образования коллоидных растворов при взаимодействии воды с глиной, органическими, например гумусовыми, кислотами и другими веществами. Природные воды, особенно в периоды половодья, содержат заметное количество веществ в коллоидном состоянии. Вся природа – гидросфера и атмосфера, земная кора, ее недра, организмы растений и животных – сложная совокупность грубодисперсных и коллоидно-дисперсных систем.

Дисперсная система (ДС) – это система, в которой хотя бы одно вещество находится в раздробленном состоянии. ДС имеет два характерных признака:

а) *гетерогенность* – система состоит как минимум из двух фаз;

б) *дисперсность* – одна из фаз обязательно должна быть раздробленной, ее называют *дисперсной фазой*. Сплошная среда, в которой раздроблена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*.

Фаза считается дисперсной, если вещество раздроблено хотя бы в одном направлении. Если вещество раздроблено только по высоте, образуются пленки; если по высоте и по ширине – волокна, нити, капилляры; если по всем трем направлениям – дискретные частицы.

Характерным свойством ДС является наличие большой *межфазной поверхности*. В связи с этим определяющими являются свойства поверхности в целом, а не частиц. Определяющими являются процессы, протекающие на поверхности, а не внутри фазы.

1.2. Классификация дисперсных систем

Классификация ДС может быть проведена на основе различных свойств.

1. Классификация по дисперсности.

В зависимости от размера частиц (d) дисперсные системы подразделяют на группы:

- а) грубодисперсные системы, $d \geq 10^{-3}$ см;
- б) микрогетерогенные системы, $10^{-5} \leq d \leq 10^{-3}$ см;
- в) коллоидно-дисперсные системы или коллоидные растворы, $10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$ см;
- г) истинные растворы, $d \leq 10^{-7}$ см.

Необходимо подчеркнуть, что самую большую удельную поверхность имеют частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах. Легко показать, что суммарная поверхность этих частиц огромна. Если предположить, что частицы имеют форму шара с диаметром 10 нм, то при общем объеме этих частиц 1 см^3 они будут иметь площадь поверхности порядка 10^2 м^2 .

2. Классификация по агрегатному состоянию фаз.

Дисперсные системы также классифицируются по агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсионной среды, как это было предложено Вольфгангом Оствальдом (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Типы дисперсных систем

Тип дисперсной системы	Фазовое состояние		Примеры
	дисперсной фазы	дисперсионной среды	
Аэрозоли	Газ	Газ	Атмосфера Земли
	Жидкая	Газ	Туман, слоистые облака
	Твердая	Газ	Дым, перистые облака, пыль
Пены, газовые эмульсии	Газ	Жидкая	Взбитые сливки, газированная вода, пивная пена, мыльная пена
Эмульсии	Жидкая	Жидкая	Молоко, майонез, нефть
Золи, суспензии	Твердая	Жидкая	Краски, пасты
Твердые пены	Газ	Твердая	Пемза, пенопласт, хлеб
Твердые эмульсии, гели	Жидкая	Твердая	Масло, желе
Твердые золи	Твердая	Твердая	Сталь, чугун, цветные стекла, драгоценные камни

3. Классификация по межфазному взаимодействию.

Эта классификация пригодна только для систем с жидкой дисперсионной средой. Г.Фрейндлих предложил подразделить ДС на два вида:

- а) *лиофобные*, в них дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой, а следовательно, и растворяться в ней;
- б) *лиофильные*, в которых дисперсная фаза взаимодействует с дисперсионной средой и при определенных условиях способна в ней раствориться.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие системы называются дисперсными?
2. Каковы наиболее характерные признаки дисперсных систем?
3. Чем дисперсионная среда отличается от дисперсной фазы?
4. Даны дисперсные системы (табл. 1.2). Классифицируйте их по агрегатному состоянию фаз и по размерам частиц дисперсной фазы.

Таблица 1.2

Примеры дисперсных систем

№	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Размер частиц дисперсной фазы, м
1	Вода	Сера	10^{-7}
2	Воздух	Мука	10^{-4}
3	Вода	Глина	10^{-5}
4	Вода	ZnO	$5 \cdot 10^{-7}$
5	Воздух	Капельки воды	$7 \cdot 10^{-4}$
6	Воздух	Сажа	$3 \cdot 10^{-7}$
7	Вода	Масло	10^{-6}
8	Вода	Гумус	10^{-8}
9	Воздух	Масло	10^{-5}
10	Бензол	NaCl	10^{-8}

2. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. *Коллоидными растворами* называют такие дисперсные системы, кинетической единицей которых являются не ион и не молекула, а крупные агрегаты, состоящие из такого множества

молекул или ионов, что им присущи свойства отдельной термодинамической фазы — *дисперсной фазы*.

Коллоидный раствор, в отличие от истинного, гомогенного раствора, называют *золем*. Дисперсионная среда и дисперсная фаза могут быть по агрегатному состоянию и жидкими, и газообразными, и твердыми. Размер коллоидных частиц — от 10^{-7} до 10^{-5} см в поперечнике, т.е. это высокодисперсные гетерогенные системы.

Нет коллоидных веществ, существует лишь коллоидное состояние, возможное для любого вещества; все зависит от условий его получения.

Методы получения коллоидных растворов

Для приготовления коллоидных растворов следует получить частицы размером от 10^{-7} до 10^{-5} см (1–100 мкм), подобрать дисперсионную среду, в которой не растворяется или очень мало растворяется вещество частиц, и обеспечить устойчивость частиц (например, введением *стабилизатора*, препятствующего укрупнению частиц). В качестве вещества коллоидных частиц в водных средах служат металлы Ag, Au и др., оксиды MnO_2 , TiO_2 и др., гидроксиды $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и др., галогениды AgI, AgCl и другие малорастворимые соединения металлов и неметаллов. Частицы соответствующих размеров получают либо измельчением крупных частиц до коллоидных размеров (*диспергационные методы*), либо объединением атомов, молекул или ионов в агрегаты коллоидных размеров (*конденсационные методы*).

В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, *диспергационные методы* подразделяются на механическое, ультразвуковое и электрическое диспергирование. *Механическое дробление* грубодисперсных систем осуществляется с помощью, например, шаровой мельницы — полового цилиндрического сосуда, частично (на 30–40 % от общего объема сосуда) заполненного шарами из того же материала, что и сам цилиндр (сталь, фарфор и др.). При медленном вращении цилиндра шары перекатываются, истирая и дробя материал. *Диспергирование ультразвуком* происходит за счет разрывающих усилий, которые возникают в жидкости или твердом теле при прохождении через них ульт-

развуковых колебаний с частотой более 20 000 Гц в секунду. Этот метод эффективен только при диспергировании малопрочных веществ (серы, графита, крахмала, красок и т.д.). Методом *электрического диспергирования* получают коллоидные растворы металлов путем распыления в вольтовой дуге металлических электродов, погруженных в воду, а также конденсацией паров металла, образующихся при высокой температуре.

Конденсационные методы подразделяют на *физические* и *химические*. Эти методы способствуют превращению гомогенной системы в гетерогенную, т.е. возникновению новой фазы (дисперсной фазы). Обязательным условием является *пересыщенность* исходной системы.

Физическая конденсация может осуществляться из паров или путем замены растворителя.

Конденсация из паров. Исходное вещество находится в паре. При понижении температуры пар становится пересыщенным и частично конденсируется, образуя дисперсную фазу. Таким путем получают гидрозолы ртути и некоторых других металлов.

Метод замены растворителя. Метод основан на изменении состава и свойств дисперсионной среды. Если, например, спиртовой раствор серы влить в воду, вследствие понижения растворимости вещества в новом растворителе раствор становится пересыщенным и часть вещества конденсируется, образуя частицы дисперсной фазы.

Химическая конденсация. В этих случаях вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате химической реакции. Чтобы в ходе реакции образовался коллоидный раствор, а не истинный раствор или осадок, необходимо соблюдение, по крайней мере, следующих условий:

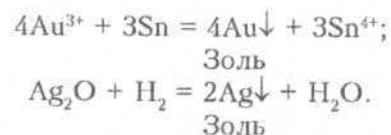
а) чтобы вещество дисперсной фазы было нерастворимо или малорастворимо в дисперсионной среде;

б) чтобы скорость образования зародышей кристаллов дисперсной фазы была гораздо больше, чем скорость роста кристаллов, — это условие выполняется обычно тогда, когда концентрированный раствор одного компонента вливается в сильно разбавленный раствор другого компонента при интенсивном перемешивании;

в) чтобы одно из исходных веществ было взято в избытке, именно оно является *стабилизатором* коллоидной системы, обеспечивая устойчивость частиц дисперсной фазы.

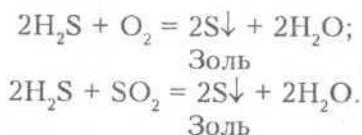
Методы химической конденсации разнообразны. Практически любая химическая реакция, приводящая к образованию новой фазы, может служить способом получения коллоидного раствора. Обычно используют следующие методы осаждения: восстановление, окисление, гидролиз, обмен.

Реакция восстановления. Этими реакциями пользуются, главным образом, для получения зольей золота, серебра и других неактивных металлов. Примеры образования гидрозолей металлов:

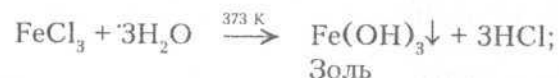


Эти реакции проводят в присутствии стабилизатора (танин, крахмал, желатин).

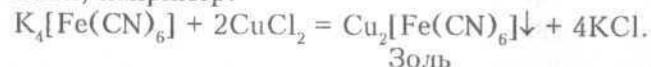
Реакция окисления. Таким методом можно получить, к примеру, золь серы. В данном случае исходят обычно из сероводорода, окисляя его кислородом воздуха или сернистым ангидридом:



Реакция гидролиза. Такими методами пользуются нередко для получения гидрозолей оснований и кислот:



Реакция обмена. Этими реакциями получают обычно гидрозоли нерастворимых в воде сульфидов, галогенидов и других солей, например:



Пептизация. Метод пептизации заключается в следующем. Измельченный материал (сажа, графит, глина) или осадок вещества, полученный в результате реакции осаждения, промывают небольшим количеством раствора пептизатора, в результате образуется высокодисперсная система. Пептизировать можно не все осадки, а только рыхлые, студенистые, особенно свежеприготовленные. Пептизируемый осадок — это уже диспергированный материал, в котором частицы в результате слипания образовали очень крупные агрегаты. Пептизация заключается в нарушении связей между слипшимися частицами. Чем слабее связи, тем легче происходит пептизация.

Для повышения устойчивости коллоидов в раствор вводят стабилизаторы, например ПАВ (поверхностно-активные вещества), или ионы вещества, из которого состоит частица.

При любом способе получения коллоидные растворы оказываются загрязненными примесями истинно растворенных веществ (примеси в исходных материалах, избыток стабилизаторов, продукты химической конденсации). Примеси электролитов сильно понижают устойчивость зольей. Поэтому после получения их очищают методами *дialиза*, *электроdialиза*, *ультрафилтрации*. Указанные методы основаны на применении полупроницаемых мембран (пергамент, целлофан, керамические фильтры и другие тонкопористые материалы), легко пропускающих молекулы и ионы и задерживающих коллоидные частицы.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие дисперсные системы называют коллоидными растворами?
2. Как можно классифицировать методы получения коллоидных растворов?
3. В чем состоит сущность методов диспергирования?
4. Какие методы конденсации Вам известны? В чем заключается сущность этих методов?
5. Какие условия должны соблюдаться для осуществления химической конденсации?
6. С помощью каких реакций можно получить гидрозоли следующих веществ: AgBr , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NiS ?
7. Какие методы очистки ДС вам известны?

3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

В коллоидных растворах на границах раздела фаз возникают электрические заряды. Это явление играет важную роль, так как именно с ним связана агрегативная устойчивость лиофобных систем. Для понимания электрических свойств коллоидно-дисперсных систем необходимо изучение электрокинетических явлений, обусловленных взаимодействием коллоидов с электролитами и наблюдаемых при движении одной фазы относительно другой.

3.1. Строение коллоидных частиц и электрокинетические явления

Как уже говорилось выше, практически любая химическая реакция, приводящая к образованию новой фазы, может служить способом получения коллоидного раствора. Еще раз вернемся к одной из них: например, реакции обмена, протекающей при добавлении к раствору нитрата серебра AgNO_3 нескольких капель разбавленного раствора иодида калия KI . После достижения некоторой критической концентрации ионов йода из раствора начнет выделяться твердая фаза AgI . Поскольку концентрация ионов йода мала, то в некотором микрообъеме их не хватает для образования крупных кристаллов, но вполне достаточно для возникновения коллоидных частиц AgI , что заметно по появлению опалесценции раствора. *Опалесценция — рассеяние света частицами коллоидных растворов. Раствор еще остается прозрачным на просвет, но рассеяние света заметно, если смотреть на раствор под углом 90° к падающему свету.*

Рассмотрим состояние такой отдельной частицы в толще раствора. На образующихся ультрамикроскопических кристалликах иодида серебра, являющихся агрегатом (ядром) коллоидной системы, будут адсорбироваться, по правилу Фаянса, те ионы стабилизатора, которые имеют сродство с агрегатом (способны достраивать кристаллическую решетку) или могут образовывать с ним труднорастворимое соединение. Все ионы I^- , находящиеся вблизи частицы AgI , использованы для построения самой частицы. Но ионов Ag^+ еще очень много, и они «достраивают» поверхностный слой, т. е. адсорбируются

на поверхности, создавая на ней избыточный положительный заряд (рис. 3.1). Остальные ионы раствора взаимодействуют теперь с заряженной частицей — ионы противоположного знака (NO_3^-) притягиваются к ней, одноименные ионы (Ag^+) отталкиваются. В результате вокруг частицы образуется двойной электрический слой (ДЭС): одна часть его — это ионы непосредственно на поверхности частицы (потенциалобразующие частицы), вторая — противоions, находящиеся в растворе и создающие вокруг частицы «ионную атмосферу».

Таким образом, любая коллоидная система состоит из дисперсионной среды и нерастворимой дисперсной фазы. Если дисперсионная среда — вода, а дисперсная фаза — твердое вещество, то такую систему называют *гидрозоле*. Основу дисперсной фазы составляет нерастворимый агрегат, состоящий из сотен и тысяч молекул нерастворимого в воде вещества и стабилизатора. Объединение агрегата и стабилизатора получило название *мицеллы*.

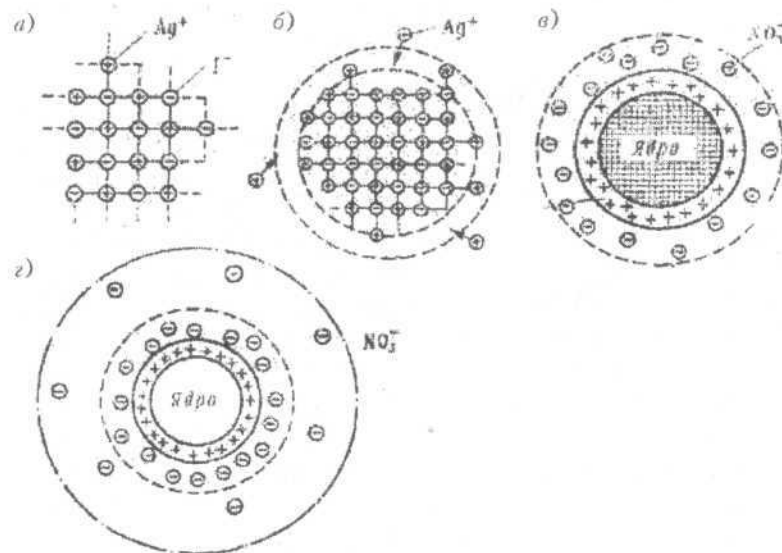


Рис. 3.1. Схема постепенного образования мицеллы AgI : а — ультрамикрочастица AgI ; б — стадия образования адсорбционного слоя; в — образование гранулы (завершение образования адсорбционного слоя); г — образование мицеллы

Строение мицелл принято выражать особыми мицеллярными формулами, в которых состав ядра заключен в квадратные скобки, в фигурные — состав заряженного комплекса (гранулы). Формула золя иодида серебра имеет следующий вид: $\{m[\text{AgI}] \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$, где m — число нейтральных молекул в ядре; n — число потенциалоопределяющих ионов; x — число ионов, находящихся в диффузном слое.

Если же концентрация нитрата серебра меньше концентрации иодида калия, то на поверхности ядра адсорбируется только анион Γ^- , который и определяет знак заряда частицы. Мицеллярная формула в этом случае: $\{m[\text{AgI}] \cdot n\Gamma^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$.

Очевидно, что если концентрации нитрата серебра и иодида калия равны, золь находится в изоэлектрическом состоянии: $\{m[\text{AgI}] \cdot n\text{Ag}^+ \cdot n\text{NO}_3^-\}^0$, т.е. в этом случае гранула лишена заряда.

В зависимости от условий получения зелей коэффициенты m , n , x , определяющие число частиц, составляющих мицеллу, могут принимать различные значения, но, как правило, $m \gg n$. Легкость получения коллоидных частиц и их устойчивость возрастают в ряду: $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$.

Итак, образование ДЭС обусловлено избирательной адсорбцией поверхностью твердой частицы ионов из дисперсионной среды. Возможен еще один принципиально отличающийся путь образования ДЭС — *ионизация поверхностных молекул* твердой частицы. В случае некоторых оксидов, кислот, белков и т. д. с твердой поверхности в дисперсионную среду переходят ионы одного заряда, ионы с противоположным зарядом остаются на твердой частице и являются потенциалоопределяющими.

Пример: гидрозоль диоксида кремния SiO_2 .

В 1808 г. профессор Московского университета Ф.Ф.Рейсс, изучая процесс электролиза воды, попытался разделить продукты электролиза. С этой целью он заполнил среднюю часть U-образной трубки электролизера толченым кварцем (т.е. создал капиллярно-пористую перегородку) и подал на электроды постоянное внешнее напряжение порядка 100 В (рис. 3.2). Он обнаружил, что одновременно уровень воды в колене с катодом (отрицательным электродом) поднялся, а в колене с анодом повысился. Разница уровней воды в коленах трубки

составляла ~20 см. Явление переноса молекул дисперсионной среды через пористые диафрагмы и узкие капилляры под действием приложенного напряжения получило название *электроосмоса*. Так как в отсутствие капиллярно-пористой перегородки движения воды не наблюдалось, был сделан вывод, что вода при контакте с кварцем приобретает положительный заряд и поэтому перемещается к отрицательному электроду.

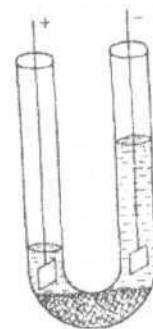
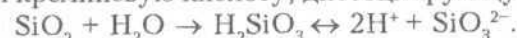


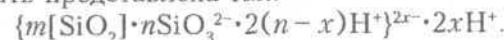
Рис. 3.2. Схема установки для проведения электроосмоса

Золь кремниевой кислоты относится к группе отрицательных зелей.

Ядро мицеллы состоит из скопления молекул SiO_2 . Молекулы, расположенные на поверхности ядра, взаимодействуют с водой, образуя кремниевую кислоту, диссоциирующую на ионы:



Ионы SiO_3^{2-} остаются связанными с ядром, являясь, таким образом, потенциалоопределяющими ионами. Противоионы водорода распределяются частично в адсорбционном, частично в диффузном слое. Формула мицеллы золя кремниевой кислоты может быть представлена так:



Как видим, твердая частица при этом заряжается отрицательно, а среда — положительно (рис. 3.3). Поэтому образованием гидрозоля на поверхности толченого кварца можно объяснить перемещение воды к отрицательному электроду.

Можно считать, что потенциалоопределяющие ионы закреплены на поверхности достаточно жестко, тогда как противоионы подвижны, непре-

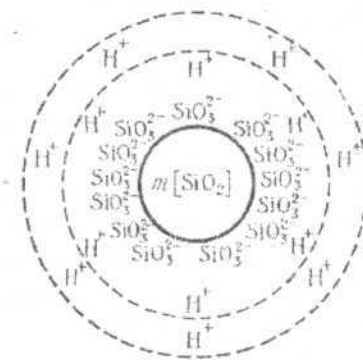


Рис. 3.3. Схема строения мицеллы гидрозоля диоксида кремния

равно диффундируют из раствора в раствор, образуя диффузный слой. Если теперь в полученную систему ввести электроды и приложить к ним разность потенциалов, то заряженные коллоидные частицы начнут двигаться к соответствующему электроду и осаждаться на нем. *Явление переноса коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля получило название электрофореза.*

В 1859 г. Квинке обнаружил, что при механическом проталкивании воды и водных растворов через разнообразные пористые материалы (глина, дерево, песок, графит и др.) возникает разность потенциалов, препятствующая протеканию жидкости. Это явление, противоположное электроосмосу, названо *эффектом протекания.*

В 1878 г. Дорн открыл явление, обратное электрофорезу, названное *эффектом седиментации (осаждения).* Эффект седиментации — это явление возникновения потенциалов на электродах, расположенных на разной высоте в сосуде, в котором происходит оседание частиц дисперсной фазы.

Эти явления находят широкое применение: *электроосмос* — для понижения уровня грунтовых вод, а также для ускорения сушки грунтов, древесины и пр., дубления кожи, очистки дисперсионной среды зелей, а также воды, пропитки материалов различными композициями, в электрохимических приборах и т. д.; *электрофорез* — для борьбы с топочными дымами и производственными пылями по методу инженера Коттреля, для получения чистого каолина из глинистой суспензии, нанесения покрытий на поверхности сложных конфигураций, например, грунтовок кузовов автомобилей, и т. д.

С явлениями возникновения *потенциалов течения* и *седиментации* приходится считаться в производствах, в которых осуществляется транспортировка жидкостей (перекачка технологических растворов, жидкого топлива), осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз и т. д. На концах трубопроводов и аппаратов могут возникать высокие разности потенциалов, которые являются причиной искровых разрядов, вызывающих пожары и взрывы.

Рассмотренные явления — электроосмос, электрофорез, эффекты протекания и седиментации — объединяют под об-

щим названием *электрокинетические явления*, поскольку они связаны с электрическим полем и полем скоростей (кинетическим полем). В целом коллоидный раствор (золь) электронейтрален. Очевидно, что причина электрокинетических явлений заключена в образовании на поверхности раздела дисперсной и дисперсионной фаз двойного электрического слоя (ДЭС).

3.2. Строение двойного электрического слоя

Итак, в результате избирательной адсорбции ионов из раствора или поверхностной диссоциации молекул веществ дисперсной фазы на границе твердая фаза / раствор возникает двойной электрический слой, характеризующийся скачком потенциала. Он называется полным *термодинамическим потенциалом* ϕ . Его величина определяется плотностью зарядов потенциалопределяющих ионов на единице поверхности и описывается уравнением Нернста: $\phi = (2,3RT/nF) \cdot \lg(C_o/C_p)$, где C_o — молярная концентрация (или активность) ионов на поверхности твердой фазы, C_p — молярная концентрация (или активность) ионов в растворе. По мере удаления от поверхности твердой фазы величина ϕ снижается и постепенно становится равной нулю (рис. 3.4).

В свою очередь, противоions распределяются вокруг твердой фазы в виде двух слоев: часть противоions под влиянием электрических и адсорбционных сил образует слой небольшой толщины, прочно связанный с поверхностью твердой фазы (*адсорбционный слой противоions*). Другая часть противоions под влиянием теплового движения, стремящегося оторвать их от поверхности и распределить равномерно по всему объему жидкости, приобретает структуру диффузного слоя (этот слой и называют *диффузным*). Диффузный слой препятствует сближению и агрегированию (сцеплению) частиц в процессе броуновского движения. На границе адсорбционного и диффузионного слоев часть потенциала сохраняется и называется он электрокинетическим или дзета-потенциалом (ζ). Его величина существенно зависит от толщины диффузного слоя. Чем меньше концентрация электролитов, тем больше толщина диффузного слоя и тем большее значение имеет ζ -потенциал. Это означает, что в разбавленных растворах

коллоидные частицы несут на себе большой заряд и именно он препятствует их объединению в более крупные агрегаты и выпадению в осадок.

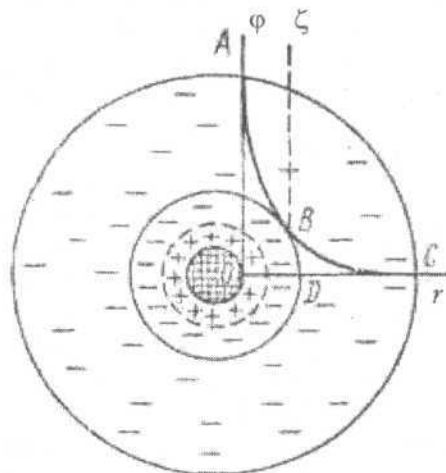


Рис. 3.4. Схема строения двойного электрического слоя и график падения потенциала ϕ

ζ -потенциал обнаруживается при относительном перемещении фаз. При движении частицы *двойной электрический слой разрывается*. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз относительно друг друга называется *плоскостью скольжения* или *границей скольжения*. Плоскость скольжения лежит или на границе между диффузным слоем и адсорбционным слоем, либо в диффузном слое, но вблизи этой границы.

ζ -потенциал является важнейшей характеристикой ДЭС: он определяет скорость относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений, устойчивость золь и т. д.

На величину ζ -потенциала влияют: добавка электролита, pH среды и другие факторы.

Влияние электролитов. В соответствии с правилом Фаянса на поверхности твердой частицы избирательно адсорбируются только те ионы, которые способны достроить ее кристаллическую решетку или изоморфны с ней.

Индифферентным электролитом называется электролит, ионы которого не способны достроить кристаллическую решетку частицы дисперсной фазы, т. е. электролит, не содержащий потенциалопределяющих ионов.

Если в лиофобный золь вводится индифферентный электролит, один ион которого *одинаков* с противоионом ДЭС, происходит сжатие диффузного слоя, тем более сильное, чем больше

концентрация индифферентного электролита. Сжатие диффузного слоя вызывает переход некоторой части ионов из этого слоя в адсорбционный, что соответствует уменьшению заряда на границе раздела слоев и падению ζ -потенциала по абсолютной величине. Может быть достигнуто такое состояние, когда все необходимое число противоионов находится в адсорбционном слое, диффузного слоя нет, ζ -потенциал равен нулю, золь находится в *изоэлектрическом состоянии*.

При введении в дисперсионную среду индифферентного электролита, не имеющего общего иона с ионами диффузного слоя, происходит ионный обмен — замещение противоионов одноименными по знаку ионами электролита. Влияние иона-конкурента на строение ДЭС зависит от его способности сжимать ДЭС. Ионы одинакового заряда обладают неодинаковой способностью сжимать диффузный слой и понижать ζ -потенциал. Она усиливается от Li^+ к Cs^+ , от F^- к Br^- : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, и объясняется возрастанием способности иона к гидратации с увеличением кристаллического радиуса ионов (и их массы). Менее гидратированные ионы, обладая меньшими размерами, ближе подходят к противоположно заряженной поверхности, поэтому вызывают большее сжатие диффузного слоя и большее падение ζ -потенциала.

Адсорбционная способность иона увеличивается также с увеличением его заряда: $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$. Если адсорбционные способности противоиона и иона-конкурента близки, то будет происходить *сжатие ДЭС* и уменьшение ζ -потенциала вплоть до нуля.

Если же адсорбционная способность иона-конкурента значительно больше, чем данного противоиона (например, больше заряд), то может произойти *перезарядка* коллоидной частицы, т. е. ζ -потенциал изменит свой знак, сохраняя постоянным термодинамический потенциал.

Неиндифферентным называется электролит, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку твердой фазы, т. е. специфически адсорбироваться на поверхности твердой частицы, придавая ей свой заряд. Добавление к золю электролита, в составе которого есть потенциалопределяющий

ион, оказывает влияние как на электрокинетический, так и на термодинамический потенциалы. Добавление небольшого количества стабилизирующего электролита вызывает адсорбцию потенциалопределяющих ионов, в результате увеличиваются оба потенциала. После того, как поверхность частиц заполнится потенциалопределяющими ионами, дальнейшее прибавление стабилизирующего электролита вызывает сжатие диффузного слоя и в связи с этим падение ζ -потенциала.

Влияние других факторов. Введение в золь ионов H^+ и OH^- (изменение pH) может сильно сказаться на величине ζ -потенциала, так как эти ионы обладают высокой сорбционной способностью: ионы H^+ — из-за малых размеров и, следовательно, большой плотности заряда, ионы OH^- — из-за большой поляризуемости.

При разбавлении золя уменьшается концентрация противоионов, что приводит к расширению ДЭС и, следовательно, к увеличению абсолютной величины ζ -потенциала. Одновременно усиливается десорбция потенциалопределяющих ионов, что приводит к уменьшению абсолютной величины ϕ и, следовательно, ζ -потенциала.

Влияние температуры на величину ζ -потенциала аналогично влиянию концентрации золя.

ζ -потенциал золя тем больше, чем больше диэлектрическая проницаемость среды.

Влияние вязкости сказывается, главным образом, на положении границы скольжения АВ (см. рис. 3.4). Чем больше вязкость, тем толще слой дисперсионной среды, который «прилипает» к частице при разрыве мицеллы, и, следовательно, тем меньше численное значение ζ -потенциала.

Контрольные вопросы и задачи

1. Как возникает потенциал на границах раздела фаз в дисперсных системах?
2. В чем состоит отличие электрокинетического потенциала от термодинамического?
3. Каково строение мицеллы лиофобного золя?
4. Смешано 12 мл 0,02 н. раствора KI и 100 мл 0,005 н. раствора $AgNO_3$. Написать формулу мицеллы образовавшегося золя.

5. Какой объем 0,005 н. раствора $AgNO_3$ надо прибавить к 25 мл 0,016 н. раствора KI, чтобы получить отрицательный золь? Написать формулу мицеллы золя.

6. В чем состоит различие индифферентного и неиндифферентного электролитов?

7. В каких случаях при добавлении электролитов к коллоидной системе происходит перезарядка коллоидной частицы?

8. Напишите формулы мицелл следующих золей:

а) золь карбоната бария $BaCO_3$, стабилизированного хлоридом бария;

б) золь сульфида свинца PbS , стабилизированного сульфидом натрия;

в) золь бромида серебра $AgBr$, стабилизированного нитратом серебра;

г) золь гидроксида железа $Fe(OH)_3$, стабилизированного $Fe(NO_3)_3$;

д) золь хлорида свинца $PbCl_2$, стабилизированного хлоридом калия;

е) золь сульфата бария $BaSO_4$, стабилизированного сульфатом калия.

9. Как изменятся строение ДЭС и величина ζ -потенциала, если к золю, указанному в пункте 8д), прибавить: а) нитрат натрия; б) эквивалентное количество $Pb(NO_3)_2$; в) избыток $Pb(NO_3)_2$; г) иодид натрия; д) избыток $Al(NO_3)_3$.

4. УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим силы, действующие на частицу дисперсной фазы, находящуюся в дисперсионной среде. Размеры и масса коллоидных частиц таковы, что наряду с молекулами дисперсионной среды они участвуют в броуновском движении. При отсутствии других сил броуновское движение приводит к диффузии коллоидных частиц в объеме раствора и выравниванию их концентрации по всему объему. В реальных условиях на систему всегда действует сила тяжести, заставляющая коллоидные частицы двигаться вниз или вверх, если плотность дисперсной фазы меньше, чем плотность дисперсионной среды. Свободное движение частиц под действием гравитационного поля называется *седиментацией*.

Таким образом, коллоидные частицы под действием силы тяжести стремятся осесть на дно сосуда (или всплыть), тогда как броуновское движение способствует распределению частиц по всему объему. В результате совместного действия этих факторов в системе устанавливается *седиментационно-диффузионное равновесие* — градиент числа частиц по высоте. Характеристической величиной градиента седиментационно-диффузионного равновесия является разность высот, на которых концентрация отличается в два раза ($h_{1/2}$). Для газов в атмосфере $h_{1/2} \approx 5,5$ мкм, для коллоидных систем — доли миллиметра. Например, для водного золя золота с диаметром частиц 50 нм $h_{1/2} \approx 300$ мкм, а для частиц с диаметром 63 нм — всего около 80 мкм.

В системе с установившимся седиментационно-диффузионным равновесием частицы в броуновском движении должны непременно сталкиваться друг с другом. Система окажется устойчивой только в том случае, если эти столкновения будут упругими, — иначе частицы начнут слипаться, укрупняться, равновесие нарушится и дисперсная фаза выделится из раствора.

Процесс слипания частиц, сопровождающийся потерей седиментационной устойчивости, разрушением дисперсной системы и полным разделением фаз, называется коагуляцией. Внешне явление коагуляции выражается в том, что гидрозоль мутнеет, появляются видимые невооруженным глазом хлопья, постепенно система начинает расслаиваться на два слоя: жидкость и рыхлый осадок.

Рассмотрим, что происходит при сближении двух коллоидных частиц, одинаковых по природе и потому имеющих поверхностный заряд одного и того же знака (рис. 4.1). Современная теория рассматривает коагуляцию как результат действия ван-дер-ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания. Суммарное действие этих сил приводит к немонокотному изменению энергии взаимодействия как функции расстояния между частицами (рис. 4.2). Если расстояние между сближившимися мицеллами таково, что их диффузные слои касаются, но не перекрывают друг друга, то между мицеллами отсутствуют силы отталкивания. При сближении мицелл на более близкие расстояния диффузные слои перекры-

вают друг друга, что вызывает перераспределение ионов (зарядов) в этих слоях. Между мицеллами возникают силы отталкивания, возрастающие с уменьшением расстояния между ними. Чем больше ζ -потенциал на поверхности частиц, тем больше силы электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц и тем, при прочих равных условиях, выше энергетический барьер E_0 на кривой суммарной энергии. В такой ситуации частицы отталкиваются друг от друга и при ζ -потенциале, равном или большем 30–40 мВ, коллоидный раствор устойчив. *Устойчивость частиц дисперсной фазы к агрегации, к укрупнению называют агрегативной устойчивостью.*

Коагуляция может быть обусловлена различными причинами. Наиболее эффективно действие электролитов (*электролитическая коагуляция*), так как значение ζ -потенциала в значительной степени зависит от количества и заряда ионов, находящихся в растворе. Введение в коллоидную систему индифферентного электролита всегда приводит к уменьшению толщины диффузного слоя мицелл и уменьшению ζ -потенциала. На значениях энергии взаимодействия это сказывается таким образом, что E_0 уменьшается и равновесное расстояние между частицами (r_0) также уменьшается. Уменьшение ζ -потенциала

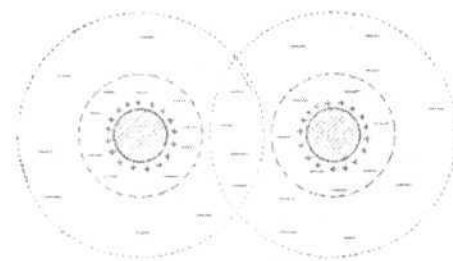


Рис. 4.1. Сферы перекрывания ионных атмосфер двух коллоидных частиц

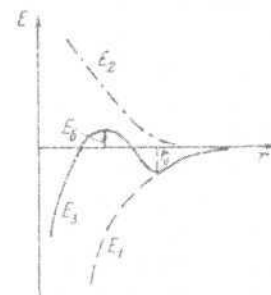


Рис. 4.2. Энергия взаимодействия коллоидных частиц в зависимости от расстояния между ними:

E_1 — энергия притяжения; E_2 — энергия электростатического отталкивания; E_3 — результирующая энергия; E_0 — энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц; r_0 — минимальное расстояние между частицами

до ≈ 15 мВ приводит к тому, что E_0 практически исчезает. И тогда любое столкновение приводит к слипанию частиц — наступает коагуляция.

Минимальная концентрация электролита в растворе, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции или критической концентрацией* C_K . Иногда вместо порога коагуляции используют величину V_K , называемую *коагулирующей способностью*. Это объем золя, который коагулирует под действием 1 моль электролита: $V_K = 1/C_K$. Значит, чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность электролита.

Коагулирующее действие оказывает не весь электролит, а его ион, заряд которого по знаку противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион называется ионом-коагулянт. По отношению к отрицательно заряженным частицам золь коагулирующая способность катионов (при любом одинаковом анионе) возрастает с увеличением их массы (увеличением их кристаллического радиуса): $Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+$. Этот ряд называется *лиотропным*.

Коагулирующая способность анионов в зависимости от их массы по отношению к положительно заряженным частицам золь изменяется в противоположном направлении: $Cl^- > Br^- > I^-$.

Чем выше заряд иона, тем сильнее его коагулирующее действие и тем ниже порог коагуляции. Эмпирически было обнаружено, что коагулирующее действие примерно пропорционально шестой степени заряда иона, т. е. отношение порогов коагуляции для ионов M^+ , M^{2+} , M^{3+} составляет

$$C_K^I : C_K^{II} : C_K^{III} = 1 : (1/2^6) : (1/3^6) = \\ = 1 : (1/64) : (1/729) \approx 730 : 11 : 1 \text{ или } C_K = \alpha(1/Z^6),$$

где α — постоянная для данной системы величина; Z — заряд иона-коагулянта. Увеличение коагулирующего действия иона с повышением его заряда (правило Шульце-Гарди) объясняется более сильным эффектом сжатия двойного электрического слоя ионами с большим зарядом.

Если к системе, в которой произошла коагуляция, продолжать добавлять электролит, то во многих случаях происходит перезарядка ДЭС. Отталкивание между частицами вновь увеличивается и выпавший осадок дисперсной фазы опять перехо-

дит в золь. *Самопроизвольное образование коллоидной системы при добавлении к разделенным фазам каких-либо веществ называется пептизацией*. В роли таких добавок могут выступать не только электролиты, но и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, молекулы ПАВ создают механический барьер, который препятствует сближению частиц и стабилизирует тем самым коллоидную систему.

Явления коагуляции и пептизации связаны с разрушением и образованием двойного электрического слоя. Адсорбция того или иного иона может привести к перемене знака заряда коллоидной частицы. Это состояние системы называют *изоэлектрической точкой*. Изоэлектрическая точка может быть охарактеризована концентрацией иона, pH раствора, ионной силой раствора.

Вследствие перезарядки частиц многие коллоидные растворы, которые легко коагулируют от прибавления небольшого количества электролита, при его высокой концентрации вновь приобретают устойчивость и не коагулируют.

Коагуляция, наступающая в результате смешения двух золь, частицы которых несут заряды противоположного знака, называется *взаимной коагуляцией*. В этом случае силы отталкивания отсутствуют и коагуляция неизбежна.

В тех случаях, когда при смешивании двух противоположно заряженных золь один взят в большом избытке по сравнению с другим, взаимная коагуляция отсутствует и наблюдается перезарядка золь.

Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение агрегативной устойчивости.
2. Что происходит при коагуляции?
3. Как изменяется энергия взаимодействия при сближении коллоидных частиц?
4. Что происходит при перекрывании ионных атмосфер коллоидных частиц?
5. Какова роль энергетического барьера между коллоидными частицами?

6. Какой фактор оказывает наибольшее влияние на коагуляцию?
7. Что называют порогом коагуляции?
8. Как формулируется правило Шульце-Гарди?
9. Какие ряды называют лиотропными?
10. От чего зависит последовательность в лиотропном ряду?
11. Что такое пептизация?
12. Что такое взаимная коагуляция?
13. В каких случаях происходит перезарядка золя?

5. ПРАКТИКУМ «ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ»

Задача практикума: приготовление коллоидных растворов методами конденсации и пептизации, исследование их электрокинетических свойств (определение знака заряда коллоидных частиц и определение знака заряда на границе раздела «твердое тело — жидкость») и агрегативной устойчивости (определение порогов коагуляции зольей действием электролитов, изучение перезарядки зольей и их взаимной коагуляции).

Цель практикума: получение новых для студента знаний, приобретение навыков экспериментальной работы, составление отчетов и объяснения результатов.

Порядок выполнения практикума. Перед проведением работы студенту необходимо выяснить у преподавателя, какие именно золи он будет получать и исследовать.

Накануне занятия следует ознакомиться с содержанием предстоящей лабораторной работы и составить план выполнения задания, сформулировать цели и ожидаемые результаты, выполнить предварительные расчеты и заготовить эскизы будущих таблиц. Такая подготовка позволит работать сознательно и, кроме того, сэкономит время.

При работе в химической лаборатории необходимо строго придерживаться основных правил техники безопасности.

В отчете следует подробно и последовательно описать ход выполнения, наблюдения и результаты всех этапов работы, в том числе: расчеты концентраций исходных растворов; метод приготовления коллоидного раствора; реакцию получения труднорастворимого соединения и формулу мицеллы, учитывая

экспериментально найденный знак заряда коллоидных частиц; обсуждение результатов и выводов последующих исследований.

Все полученные вещества нужно сохранять до тех пор, пока преподаватель не подтвердит окончание работы. Эти вещества понадобятся в последующих экспериментах, а также для повторения тех, которые не дали ожидаемых результатов.

В конце занятия необходимо убрать рабочее место и показать преподавателю отчет о выполнении задания для проверки.

Приборы и реактивы: аналитические весы, бюксы, ареометры, колбы на 100 мл, химические стаканы на 50 мл, мерные цилиндры, пипетки обыкновенные и градуированные, фильтровальная бумага (толстая, рыхлая), штатив, деревянная планка, воронки химические и капельные, фильтры, электролизер, электроплитка закрытого типа; спирт, сера, канифоль, парафин, ацетон, AlCl_3 , BaCl_2 , CaCl_2 , CuCl_2 , HCl , FeCl_3 , KCl , NaCl , NH_4Cl , MgCl_2 , ZnCl_2 , KI , KBr , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaOH , Na_2SiO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_3PO_4 , Na_3PO_4 , AgNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , KMnO_4 , танин, желатин, крахмал и др.

Лабораторная работа 1. Приготовление растворов заданной концентрации

Задание: Приготовить определенные объемы растворов заданной концентрации.

Цель работы: научиться выполнять расчеты количества веществ, необходимых для приготовления растворов заданной концентрации, и готовить растворы; получить навыки работы с аналитическими весами, ареометрами, мерной посудой.

Методические рекомендации

I. Для количественного выражения состава раствора наиболее часто применяют *массовую* ω (%) *долю вещества в растворе*, *молярную концентрацию* C_M и *нормальную концентрацию* C_N .

Массовая ω (%) *доля вещества в растворе* показывает, сколько процентов масса растворенного вещества составляет от массы раствора; если это отношение выражено в процентах, оно называется *процентной концентрацией* (по массе):

$$\omega(X) = [m(X) / m_{\text{раствора}}] \cdot 100\% \quad (1.1)$$

где $m(X)$ — масса растворенного вещества, $m_{\text{раствора}}$ — масса раствора, $m_{\text{раствора}} = m(X) + m_{\text{растворителя}}$.

Например, в 400 г раствора содержится 80 г растворенного вещества X; следовательно, $\omega(X) = (80/400) \cdot 100 = 20\%$.

Приготовление раствора с заданной массовой долей из твердого вещества и воды

Для приготовления определенной массы раствора с заданной массовой долей рассчитывают массу растворяемого вещества и воды. Затем берут навеску растворяемого вещества, отмеривают мерным цилиндром воду, помещают их в стакан или колбу и перемешивают стеклянной палочкой до полной однородной жидкости.

Пример 1. Требуется приготовить 100 г 15 %-го раствора карбоната натрия.

Решение:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot m_{\text{раствора}} / 100 = 15 \cdot 100 / 100 = 15 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{раствора}} - m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100 - 15 = 85 \text{ г};$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}) = 85 \text{ г} / (1 \text{ г} / \text{см}^3) = 85 \text{ см}^3 = 85 \text{ мл}.$$

Пример 2. Требуется приготовить 50 г 10 %-го раствора сульфата натрия из глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) и воды.

Решение:

Если растворяемое вещество берут в виде кристаллогидрата, то вначале рассчитывают массу безводной соли, а затем пересчитывают ее на массу кристаллогидрата. Находим массу Na_2SO_4 в 50 г раствора:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{раствора}} / 100 = 10 \cdot 50 / 100 = 5 \text{ г}.$$

Далее находим, в какой массе $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ содержится 5 г Na_2SO_4 . Молярные массы Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ соответственно равны 142 и 322 г/моль. Отсюда

$$\frac{142}{5} = \frac{322}{x}; \quad x = 11,34 \text{ г}.$$

Следовательно, 11,34 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ растворяют в $(50 - 11,34) = 38,66$ г воды (или ~ 39,0 мл).

II. Молярную концентрацию $C_M(X)$ выражают числом молей растворенного вещества X в 1 л раствора.

$$C_M(X) = n(X) / V_{\text{раствора}} = m(X) / [M(X) \cdot V_{\text{раствора}}], \quad (1.2)$$

где $n(X)$ — количество растворенного вещества, моль; $M(X)$ — его молярная масса, г/моль; $V_{\text{раствора}}$ — объем раствора, л.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 л растворенного вещества, называют одномолярным или молярным и обозначают 1 М. Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль растворенного вещества, то его называют децимолярным и обозначают 0,1 М и т. д.

Пример 3. Определить молярную концентрацию раствора, в 500 мл которого содержится 5,0 г гидроксида натрия.

Решение. $M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$ г/моль;

$$C_M(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH}) / [M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{раствора}}] = 5 / [40 \cdot 0,5] = 0,25 \text{ моль/л}.$$

Растворами определенной молярной концентрации удобно пользоваться, потому что при одинаковой концентрации равные объемы молекул содержат одно и то же число молекул растворенного вещества. Следовательно, очень просто рассчитать, какие объемы растворов необходимо смешать при проведении указанной реакции, чтобы ни одно из веществ не осталось в избытке.

Приготовление раствора заданной молярной концентрации

Для приготовления определенного объема раствора заданной концентрации рассчитывают только массу растворяемого вещества и отвешивают ее на весах. Затем это вещество помещают в мерную колбу соответствующего объема, вливают в нее небольшой объем воды, в которой при взбалтывании растворяют взятую навеску. После этого в колбу доливают воду до метки, закрывают пробкой и раствор перемешивают, наклоняя горло колбы в разные стороны.

Пример 4. Приготовить 100 мл 0,1 М раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Решение. $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 39 \cdot 2 + 52 \cdot 2 + 16 \cdot 7 = 294$ г/моль.

Рассчитаем по формуле массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора.

$$C_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / [M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{раствора}}];$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{раствора}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 294 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 2,94 \text{ г}.$$

Навеску 2,94 г $K_2Cr_2O_7$ поместить в мерную колбу емкостью 100 мл, растворить соль в небольшом количестве воды, затем наполнить колбу водой до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать раствор.

Пример 5. Приготовить 100 мл 0,5 М раствора $CuSO_4$ из медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и воды.

Решение. $M(CuSO_4) = 64 + 32 + 16 \cdot 4 = 160$ г/моль. Рассчитаем массу $CuSO_4$, необходимую для приготовления 100 мл 0,5 М раствора: $m(CuSO_4) = C_M(CuSO_4) \cdot M(CuSO_4) \cdot V_{\text{раствора}} = 0,5 \cdot 160 \cdot 0,1 = 8$ г. Далее находим, в какой массе $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ содержится 8 г $CuSO_4$: $M(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 160 + 90 = 250$ г/моль. Составим пропорцию: $160/8 = 250/x$; $x = 250 \cdot 8/160 = 12,5$ г. Следовательно, навеску 12,5 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ необходимо поместить в мерную колбу емкостью 100 мл, растворить в небольшом количестве воды, затем долить в колбу воды до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать.

III. *Нормальную концентрацию раствора (C_N) выражают числом эквивалентов (или эквивалентных масс растворенного вещества), содержащихся в 1 л раствора.*

Раствор, в 1 л которого содержится одна эквивалентная масса растворенного вещества, называют однонормальным и обозначают 1 н. Растворы, в 1 л которых содержится 0,1; 0,01 и 0,001 эквивалентных масс, называют соответственно деци-, санти- и миллинормальными.

$$C_N(X) = m(X) / [m_{\text{э}}(X) \cdot V_{\text{раствора}}] = m(X) / [M(X) \cdot \mathcal{E}(X) \cdot V_{\text{раствора}}], \quad (1.3)$$

где $m_{\text{э}}(X)$ — эквивалентная масса растворенного вещества, г; $\mathcal{E}(X)$ — его эквивалент, моль.

Сравнение формул для определения молярной и нормальной концентраций показывает, что в случае, когда эквивалент растворенного вещества $\mathcal{E} = 1$ моль, молярная и нормальная концентрации раствора имеют одну и ту же величину. Это относится, например, к растворам одноосновных кислот (HCl , HNO_3 и т. д.), однокислотных оснований ($NaOH$, KOH и т. д.), солей, катион и анион которых однозарядны (KCl , $NaNO_3$ и т. д.).

Если же эквивалент растворенного вещества не равен 1 моль, то молярная концентрация его раствора во столько раз меньше нормальной, во сколько раз эквивалент этого вещества

меньше 1 моль. Например, одномолярный раствор H_2SO_4 ($\mathcal{E} = 1/2$ моль) является дунормальным и т. д.

Нормальную концентрацию раствора рассчитывают аналогично молярной.

Пример 6. Определить нормальную концентрацию раствора, содержащего в 200 мл 1,96 г серной кислоты.

Решение: $M(H_2SO_4) = 1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98$ г/моль;

$$\mathcal{E}(H_2SO_4) = 1/2 \text{ моль};$$

$$C_N(H_2SO_4) = m(H_2SO_4) / [M(H_2SO_4) \cdot \mathcal{E}(H_2SO_4) \cdot V_{\text{раствора}}] = 1,96 / [98 \cdot (1/2) \cdot 0,2] = 0,2.$$

Применение растворов определенной нормальной концентрации при проведении химических реакций имеет то преимущество, что в одинаковых объемах растворов одной и той же нормальной концентрации содержатся эквивалентные количества веществ, которые реагируют между собой без остатка. Поэтому, например, для нейтрализации 20 мл 1 н. раствора любой кислоты нужно затратить 20 мл 1 н. раствора любой щелочи.

Если концентрации не равны, то объемы растворов веществ, вступающих в реакцию, обратно пропорциональны их нормальной концентрации, т.е.

$$V(1) : V(2) = C_N(2) : C_N(1) \quad (1.4)$$

или $V(1) \cdot C_N(1) = V(2) \cdot C_N(2)$, где $V(1)$, $C_N(1)$ — объем и нормальная концентрация первого раствора; $V(2)$, $C_N(2)$ — объем и нормальная концентрация второго раствора.

Приготовление растворов заданной нормальной концентрации

Готовят растворы заданной нормальной концентрации аналогично молярным, с той лишь разницей, что при определении массы растворяемого вещества нужно брать для расчетов не молярную массу, а эквивалентную.

Пример 7. Приготовить 100 мл 0,1 н. раствора K_2SO_4 .

Решение: $M(K_2SO_4) = 39 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 174$ г/моль; $\mathcal{E}(K_2SO_4) = 1/2$ моль. Рассчитаем по формуле массу $m(K_2SO_4)$, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора:

$$m(K_2SO_4) = C_N(K_2SO_4) \cdot M(K_2SO_4) \cdot \mathcal{E}(K_2SO_4) \cdot V_{\text{раствора}} = 0,1 \cdot 174 \cdot 1/2 \cdot 0,1 = 0,87 \text{ г.}$$

Навеску 0,87 г K_2SO_4 необходимо поместить в мерную колбу емкостью 100 мл, растворить в небольшом количестве воды, затем долить в колбу воды до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать.

На практике часто осуществляется переход от одного количественного выражения состава раствора к другому.

Так как массовая доля растворов относится к определенной массе раствора и растворителя, а молярная и нормальная концентрации — к объему раствора, то для перехода от одного количественного выражения состава к другому нужно знать *плотность растворов*. Для быстрого, но приближенного определения плотности жидкости служит *ареометр* (см. рисунок). Он представляет собой поплавков с дробью или ртутью и узким отростком — трубкой, в которой находится шкала с делениями. Раствор наливают в высокий цилиндр и опускают ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда. Ареометр погружается в различных жидкостях на различную глубину. При этом он вытесняет объемы жидкостей массой, равной массе ареометра, обратно пропорциональные их плотности. То деление шкалы, которое совпадает с уровнем жидкости в цилиндре, показывает плотность этой жидкости (отсчет производить по шкале сверху вниз).

Пересчет одного количественного выражения состава раствора в другое можно произвести, пользуясь формулами связи этих физических величин между собой:

$$C_M(X) = 10\rho\omega(X)/M(X); \quad (1.5)$$

$$C_N(X) = 10\rho\omega(X)/m_3(X), \quad (1.6)$$

где ρ — плотность раствора, г/см³.

Пример 8. Имеется 20 %-й раствор H_2SO_4 с плотностью 1,14 г/см³. Определить C_M , C_N этого раствора.

Решение. Для определения C_M и C_N нужно знать массу 1 л раствора.

$$m_{\text{раствора}} = V_{\text{раствора}} \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,14 \text{ г/мл} = 1140 \text{ г.}$$

В 1 л 20 %-го раствора $m(H_2SO_4) = \omega(X) \cdot m_{\text{раствора}} = 0,2 \cdot 1140 = 228 \text{ г}$. Далее для определения C_M надо найти количество вещества H_2SO_4 в 228 г, а для определения C_N — число эквивалентных масс. $M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$; $m_3(H_2SO_4) = 98 \cdot 1/2 = 49 \text{ г}$.

Таким образом, $C_M(H_2SO_4) = 228/98 = 2,33$; $C_N(H_2SO_4) = 228/49 = 4,66$.

Контрольные задачи

1. Какую массу $AgNO_3$ надо растворить в 250 г H_2O для получения 2 %-го раствора?
2. Сколько граммов H_3PO_4 нужно для приготовления 100 мл 0,02 н. раствора?
3. Сколько граммов тиосульфита натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ нужно для приготовления 250 мл 0,1 М раствора?
4. 66,8 г H_2SO_4 растворено в 133,2 г воды. Плотность полученного раствора равна 1,25 г/мл. Определить: а) $\omega(\%)$; б) молярную и в) нормальную концентрации раствора.
5. Какую реакцию имеет раствор, полученный при смешении 100 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 с 50 мл 0,5 М раствора KOH ? Сколько образуется K_2SO_4 ?

Лабораторная работа 2. Приготовление дисперсных систем методами конденсации и пептизации

Цель работы: приобретение навыков экспериментальной работы и умения составлять формулы мицелл лиофобных зольей.

Выполнение работы

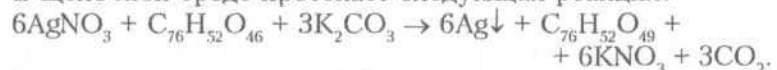
Химическая конденсация

Реакции восстановления

Опыт 1. Получение золь металлического серебра.

Соль серебра восстанавливают танином в щелочной среде до металла. Для этого 2 мл 1,7 %-го раствора нитрата серебра $AgNO_3$ разбавляют до 100 мл водой, вводят 1 мл 0,1 %-го раствора танина, а затем 3–4 капли 1 %-го раствора K_2CO_3 . Получается красно-коричневый отрицательный золь металлического серебра. При меньшем количестве танина золь окрашен в оранжево-желтый цвет.

В щелочной среде протекает следующая реакция:

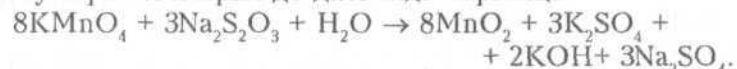


Внутреннюю обкладку ДЭС образуют, вероятно, ионы OH^- , адсорбирующиеся на частицах серебра.

Получение золя диоксида марганца

Опыт 2.

Выполнение опыта. Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до диоксида марганца:



В коническую колбу пипеткой вносят 5 мл 1,5 %-го раствора перманганата калия и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Затем в колбу добавляют по каплям 1,5–2,0 мл 1 %-го раствора тиосульфата натрия. Получается вишнево-красный золь диоксида марганца.

Напишите формулу мицеллы (стабилизатор KMnO_4).

Опыт 3.

Восстановление соли марганца ведут при помощи аммиака. 5 мл 1,5 %-го раствора KMnO_4 разбавляют водой до 100 мл и нагревают до кипения. В течение примерно 15 мин вводят небольшими порциями (приблизительно по 0,5 мл) 5 мл концентрированного раствора аммиака. Образуется красно-коричневый золь диоксида марганца.

Опыт 4.

К 1 мл 0,5 %-го раствора H_2O_2 в пробирке прибавьте 1 мл 0,2 %-го раствора KMnO_4 . Образуется темно-коричневый прозрачный золь оксида марганца. Напишите формулу мицеллы (реакция проводится в нейтральной среде).

Реакции обмена

Получение золя берлинской лазури

Опыт 5.

0,1 мл насыщенного на холоде (47 %-го) раствора FeCl_3 разводят в 100 (300) мл воды. В разбавленный раствор вводят при взбалтывании 1 каплю 20 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется золь берлинской лазури синего цвета $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ — гексацианоферрата (II) железа (III).

Опыт 6.

0,5 мл 20 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 (300) мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании каплю насыщенного раствора FeCl_3 . Образуется прозрачный, синего цвета золь берлинской лазури. От двух капель раствора FeCl_3 золь еще больше синее.

Опыт 7.

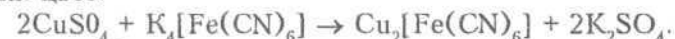
А) К 2 мл 0,1 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавьте при взбалтывании 5–6 капель 2 %-го раствора FeCl_3 . Получают темно-синий золь.

Б) К 2 мл 2 %-го раствора FeCl_3 добавьте при взбалтывании 5–6 капель 0,1 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Получится зеленый золь.

Для синего и зеленого золь берлинской лазури напишите формулы мицелл с (+) и (–) заряженными гранулами.

Опыт 8. Получение золя железисто-синеродистой меди — гексацианоферрата (II) меди (реакция двойного обмена).

А) К 20 мл 0,1 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ приливают 1 мл 1 %-го раствора CuSO_4 . Полученный золь имеет коричнево-красный цвет:



Напишите формулы мицелл, если в избытке: а) CuSO_4 ; б) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Б) 0,5 мл 20 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл. В разбавленный раствор прибавляют 3–4 капли 10 %-го раствора CuSO_4 при взбалтывании. Образуется красно-бурый золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Опыт 9. Получение золя железисто-синеродистого кобальта — гексацианоферрата (II) кобальта.

2 мл 20 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл. В этот раствор медленно, при взбалтывании, вводят 6–7 мл 0,1 %-го раствора CoSO_4 . Образуется зеленого цвета золь гексацианоферрата (II) кобальта.

Опыт 10. Получение золя гексацианоферрата (II) серебра.

2 мл 20 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 20 мл. К этому раствору добавляют каплями, при взбалтывании, 1 мл 1,7 %-го раствора AgNO_3 . Образуется опалесцирующий

ций, с зеленоватой окраской золь гексацианоферрата (II) серебра.

Получение золя иодида серебра

Опыт 11.

10 капель 1,7 %-го раствора AgNO_3 разбавляют водой до 100 мл и добавляют по каплям, при взбалтывании, 1 мл 1,7 %-го раствора KI . Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра.

Опыт 12.

10 капель 1,7 %-го раствора KI разбавляют водой до 100 мл и добавляют по каплям, при взбалтывании, 1 мл 1,7 %-го раствора AgNO_3 . Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра.

Получение золя бромида серебра

Опыт 13.

15 капель 1,7 %-го раствора AgNO_3 разбавляют водой до 100 мл. К полученному раствору добавляют по каплям, при взбалтывании, 0,5 мл 1,2 %-го раствора KBr . Образуется голубоватый опалесцирующий золь AgBr .

Опыт 14.

20 мл 1,2 %-го раствора KBr разбавляют водой до 100 мл. В приготовленный раствор вводят по каплям, при взбалтывании, 2 мл 1,7 %-го раствора AgNO_3 . Образуется голубоватый опалесцирующий золь AgBr .

Реакции гидролиза

Опыт 15. Получение золя гидроксида железа.

А) В конической колбе нагревают до кипения 95 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы, выключают обогрев и небольшой струей вливают пипеткой в кипящую воду 5 мл 2 %-го раствора хлорида железа.

Образуется гидрозоль гидроксида железа интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированный хлоридом железа. Золь должен быть совершенно прозрачным в проходящем свете. Сравните цвет золя с цветом исходного раствора хлорида железа. Напишите формулу мицеллы.

Б) К 100 мл кипящей воды прибавляют 3–4 капли насыщенного раствора FeCl_3 . При этом энергично протекает гидролиз железа (III) и появляющиеся молекулы гидроксида железа

(III) конденсируются в коллоидные частицы. Образуется золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вишнево-красного цвета.

Физическая конденсация (замена растворителя)

Получение золя серы

Опыт 16.

Предварительно готовят насыщенный спиртовой раствор серы. Нерастворившуюся серу отфильтровывают.

В пробирку наливают 10–15 мл воды и добавляют по каплям (не больше 1 мл) спиртовой раствор серы. Образуется голубоватый опалесцирующий золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами. Опишите свойства полученного гидрозоль (его цвет в проходящем и боковом освещении). Роль стабилизирующего вещества выполняют, по видимому, ничтожные примеси, имеющиеся в сере. Напишите возможную формулу мицеллы, если стабилизатором является сернистая кислота.

Опыт 17.

Предварительно готовят насыщенный (без нагревания) раствор серы в ацетоне. Нерастворившуюся серу отфильтровывают.

К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 1 мл приготовленного раствора серы в ацетоне (из капельницы). Образуется голубовато-белый опалесцирующий золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Опыт 18. Получение золя канифоли.

Предварительно готовят 10 %-й раствор канифоли в спирте. Затем к 50 мл воды добавляют при энергичном помешивании 10–15 капель 10 %-го раствора канифоли в этиловом спирте (из капельницы). Образуется золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Опыт 19. Получение золя антрацена.

Предварительно готовят насыщенный спиртовой раствор антрацена. Нерастворившийся антрацен отфильтровывают.

К 50 мл воды добавляют (из капельницы) при перемешивании 0,5 мл насыщенного раствора антрацена в этиловом спирте. Образуется бело-голубой опалесцирующий золь антрацена в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Опыт 20. Получение золь парафина.

Предварительно готовят 2 %-й раствор парафина в спирте, затем по каплям (не больше 0,5 мл) прибавляют его к 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор энергично перемешивают. Образуется опалесцирующий золь парафина в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами. Золь можно отфильтровать от грубых частиц, пропуская его через фильтр, смоченный водой.

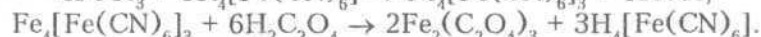
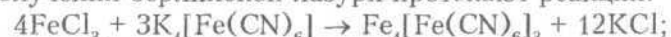
Пептизация

Адсорбционная пептизация

Опыт 21. Получение золь берлинской лазури — гексацианоферрата(II) железа (III).

К 5 мл 2 %-го раствора хлорида железа (III) прибавляют 1 мл насыщенного раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

Полученный осадок берлинской лазури отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. Затем осадок на фильтре обрабатывают 0,1 М щавелевой кислотой. Фильтрат собирают. При получении берлинской лазури протекают реакции:



Напишите формулу мицеллы берлинской лазури, учитывая преимущественную адсорбцию многовалентного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Получение золь гидроксида железа (III)

Опыт 22.

Гидроксид железа (III) получают при взаимодействии хлорида железа (III) с аммиаком, для чего 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора $FeCl_3$ разбавляют водой до 20 мл. К раствору $FeCl_3$ прибавляют концентрированный раствор аммиака и получают осадок $Fe(OH)_3$. Осадок декантируют несколько раз водой для удаления электролитов и обрабатывают разбавленным раствором хлорида железа (III), для чего 2 мл его насыщенного раствора разводят водой до 100 мл. Образуется вишнево-красный золь гидроксида железа.

Опыт 23.

Гидроксид железа (III) получают при взаимодействии хлорида железа (III) с карбонатом аммония. С этой целью 2 мл насыщенного (без нагревания) хлорида железа (III) разбавля-

ют водой до 50 мл. При энергичном взбалтывании в раствор вводят каплями 20 %-й раствор $(NH_4)_2CO_3$ до тех пор, пока выпадающий гидроксид железа (III) перестает растворяться при взбалтывании. Для его пептизации прибавляют несколько капель насыщенного раствора $FeCl_3$ и сильно встряхивают колбу до полного исчезновения осадка.

Опыт 24.

1 мл насыщенного раствора $FeCl_3$ разбавляют водой до 10 мл и 1 мл разбавленного раствора вводят при взбалтывании в 25 мл 20 %-го раствора $(NH_4)_2CO_3$. Образуется красновато-бурый золь гидроксида железа (III).

Получение золь гидроксида алюминия

Опыт 25.

Гидроксид алюминия получают при взаимодействии хлорида алюминия с карбонатом аммония. Для этого 5 мл приблизительно 30 %-го раствора $AlCl_3$ разбавляют водой до 100 мл. К этому раствору прибавляют по каплям, при энергичном встряхивании, около 3 мл 20 %-го раствора $(NH_4)_2CO_3$ до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида алюминия растворяется уже с трудом. При этом образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия.

Опыт 26.

10 мл 20 %-го раствора $(NH_4)_2CO_3$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 5 капель (около 0,2 мл) 30 %-го раствора $AlCl_3$. Образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия.

Получение золь гидроксида хрома (III)

Опыт 27.

Гидроксид хрома (III) получают в результате взаимодействия хлорида хрома (III) с карбонатом аммония. Для этого 10 мл 2 %-го раствора $CrCl_3$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору прибавляют по каплям, при энергичном встряхивании, около 5 мл 20 %-го раствора $(NH_4)_2CO_3$ до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида будет растворяться уже с трудом. Образуется мутновато-зеленый золь гидроксида хрома (III).

Опыт 28.

10 мл 20 %-го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ разбавляют водой до 100 мл. К этому раствору добавляют 2 мл 2 %-го раствора CrCl_3 . Получается мутновато-зеленый золь гидроксида хрома (III).

Опыт 29. Получение золя берлинской лазури.

1,5 мл 20 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл, и к этому раствору прибавляют 0,5 мл насыщенного раствора FeCl_3 . Выпавший осадок берлинской лазури переносят на фильтр, промывают водой и заливают на фильтре раствором щавелевой кислоты концентрации 0,05 кмоль/м³. Осадок быстро пептизируется щавелевой кислотой, и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури.

Опыт 30. Получение золя гексациано-(II)феррата меди (II).

Смешивают 1 мл 20 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с 5 мл 2 %-го раствора CuCl_2 . Выпавший осадок гексациано-(II)феррата меди (II) переносят на воронку с бумажным фильтром, промывают водой, переносят в колбу и заливают 1 %-м раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. При взбалтывании получается красно-бурый золь гексациано-(II)феррата меди (II).

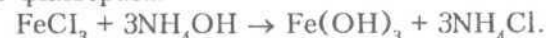
Пептизация путем отмывания осадка от электролитов**Опыт 31. Получение золя гексациано-(II)феррата меди (II).**

Получают осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ смешением 1 мл 20 %-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с 5 мл 2 %-го раствора CuCl_2 . Осадок переносят на бумажный фильтр и промывают водой. Сначала фильтр бесцветен, затем начинает медленно проходить красно-бурый золь.

Пептизация за счет поверхностного растворения коллоидных частиц**Опыт 32. Получение золя гидроксида железа (III).**

В колбу наливают 20 мл 5 %-го раствора хлорида железа, 10 мл дистиллированной воды и добавляют раствор аммиака до полного осаждения гидроксида железа. Полученную взвесь отфильтровывают (если фильтрат непрозрачный, то добавляют на фильтр несколько капель раствора аммиака). Осадок промывают дистиллированной водой до исчезновения запаха аммиака. Затем осадок снимают лопаточкой с фильтра и переносят в стакан или колбу, добавляют 80 мл воды, взбал-

тывают до получения однородной взвеси и разливают по 20 мл в три пронумерованные колбы. В первую колбу приливают 10 мл 2 %-го раствора хлорида железа, во вторую — 10 мл 0,1 М HCl . Третья служит для сравнения. Содержимое первой и второй колб нагревают на водяной бане при 40–50 °С 15–20 мин, периодически взбалтывая. После этого содержимое всех колб отфильтровывают в отдельные пробирки, обращая внимание на цвет фильтрата:



Напишите формулу мицеллы (стабилизатор FeCl_3).

Лабораторная работа 3. Электрические свойства коллоидных систем

Цель работы: ознакомление с методами определения знака заряда частиц зольей.

Выполнение работы

Опыт 1. Определение знака заряда коллоидных частиц методом электрофореза. Реакцией обмена можно получить золь с положительно и отрицательно заряженными частицами. Примером такого золя служит золь иодида серебра.

Необходимо взять три конические колбы. В первой колбе предварительно проводят титрование иодида калия раствором нитрата серебра для установления эквивалентных количеств реагирующих веществ. Для этого в колбу вносят 10 мл раствора иодида калия и медленно, по каплям, при интенсивном перемешивании из бюретки приливают 0,005 М раствор нитрата серебра. При достижении эквивалентных количеств реагирующих веществ в колбе образуется желто-зеленый хлопьевидный осадок иодида серебра. Объем раствора нитрата серебра, отвечающий этой точке, записывают в журнал наблюдений.

Во вторую колбу к 10 мл такого же раствора иодида калия приливают раствор нитрата серебра на 2 мл меньше установленного эквивалентного объема. В третью колбу с 10 мл раствора иодида калия при перемешивании быстро вносят раствор нитрата серебра на 2 мл больше установленного эквивалентного объема.

Золи, полученные во второй и третьей колбах, помещают в U-образные трубки, вводят в оба колена каждой трубки

электроды и в течение 5 мин проводят электрофорез. По просветлению золя у одного электрода и отложению дисперсной фазы на другом электроде определяют знак заряда частиц золя.

Опыт 2. Определение знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного анализа. У окрашенных зольей можно определить знак заряда коллоидных частиц, не прибегая к электрофорезу или электроосмосу, воспользовавшись методом *капиллярного анализа (или бумажной хроматографии)*. Бумажный вариант методов хроматографического анализа отличается простотой, наглядностью и с успехом может быть использован для разделения, идентификации и количественного определения малых количеств веществ самой разнообразной природы.

Фильтровальная бумага представляет собой переплетение волокон клетчатки с большим количеством капилляров, по которым может растекаться жидкость за счет капиллярных или диффузионных сил (явление капиллярного поднятия). При смачивании фильтровальной бумаги водой или водными растворами стенки капилляров приобретают отрицательный электрический заряд.

При смачивании фильтровальной бумаги гидрозодем, частицы которого заряжены положительно, последние притягиваются к отрицательно заряженным стенкам капилляров и вследствие этого не могут перемещаться вместе с водой.

При смачивании фильтровальной бумаги гидрозодем, частицы которого заряжены отрицательно, последние отталкиваются от одноименно заряженных стенок капилляров и перемещаются по капиллярам вместе с водой. При этом вода обычно поднимается по бумаге значительно выше, чем коллоидные частицы.

Если частицы заряжены положительно, то подъем их невозможен, так как они притягиваются стенками капилляров и оседают на них.

Высота и скорость продвижения частиц зависят от качества фильтровальной бумаги. Для работы необходимо брать толстую, рыхлую фильтровальную бумагу.

Окрашенные золи, например золи гидроксида железа и берлинской лазури, наливают примерно по 5–10 мл в малень-

кие стаканчики, и спускают в них по узкой одинаковой полоске фильтровальной бумаги ($1,5 \times 10$ см²). Полоска бумаги не должна касаться стенок стакана. Верхний конец полосок прикладывают к деревянной планке, закрепленной в лапке штатива. Через 40–50 мин измеряют высоту подъема воды и коллоидных частиц гидроксида железа и берлинской лазури, по ней определяют знак заряда частиц этих зольей.

Опыт 3. Определение знака заряда коллоидных частиц методом бумажной хроматографии.

При исследовании окрашенных зольей часто поступают следующим образом. Каплю окрашенного золя наносят на фильтровальную бумагу. Положительно заряженные частицы задерживаются у стенок капилляров, в то время как дисперсионная среда распространяется во все стороны от центра капли. При этом наблюдается посередине окрашенный кружок, а вокруг него бесцветное кольцо смоченной бумаги.

Отрицательно заряженные частицы распространяются по бумаге вместе с водой, образуя сплошной окрашенный круг.

Техника получения бумажных хроматограмм. Для получения первичной хроматограммы каплю исследуемого раствора наносят капиллярной пипеткой на реактивную бумагу. Для этого капле дают свободно падать на поверхность бумаги с высоты ~5 мм. После распространения раствора в радиальном направлении образуется первичная хроматограмма в виде круглого пятна. Промывание хроматограммы осуществляют путем последовательного нанесения капель дистиллированной воды или иной промывной жидкости в центр влажного пятна приемом, описанным выше. Для полного формирования зоны необходимо нанести 5–6 капель промывной жидкости. Каждую новую каплю наносят лишь после полного впитывания предыдущей!

Промытая хроматограмма является одновременно и проявленной, если образующийся осадок имеет собственную окраску. Если осадок бесцветен, то хроматограмму проявляют. Для этого ее закрепляют на планшете и обрабатывают проявителем из пульверизатора, нанося его малыми порциями путем тонкого, равномерного опрыскивания. Следует избегать чрезмерно-

го увлажнения хроматограммы, нанося новую порцию проявителя после полного впитывания предыдущей.

При выполнении работы обращают особое внимание на места расположения хроматографических зон, их окраску и ее интенсивность, а также на то, появляются ли аналитические сигналы сразу после получения хроматограммы или только после ее проявления.

В качестве примера можно провести следующий эксперимент.

Опыт 4. Приготовление золя берлинской лазури и определение знака заряда его частиц.

К 100 мл воды добавьте 3 мл 1%-го раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и приливайте по каплям при помешивании 2%-й раствор $FeCl_3$ до тех пор, пока раствор приобретет заметную синюю окраску.

Получите бумажную хроматограмму, определите знак заряда частиц золя. Напишите формулу мицеллы золя. Сохраните этот золь для последующих опытов.

Пользуясь описанной методикой, определите знак заряда частиц, например: 1) гидрозоль $Fe(OH)_3$; 2) красителя метиленового синего; 3) красителя метиленового зеленого; 4) красителя эозина и др.

Лабораторная работа 4. Коагуляция лиофобных золей

Цель работы: определение порогов электролитной коагуляции золей и зависимости величины порога от заряда иона коагулянта; изучение перезарядки золей и взаимной коагуляции.

Выполнение работы

Опыт 1. Очистка воды коагуляцией.

В 5 пробирок налейте по 10 мл мутной воды (0,1 г глины на 1 л воды) и в каждую пробирку добавьте различное количество золя: 1, 2, 4, 8, 16 капель. В шестую пробирку налейте 10 мл мутной воды для сравнения. Перемешайте.

Результат наблюдения записывают в табл. 4.1 через 0,5 и 1 ч с помощью условных обозначений:

Отсутствие коагуляции	-
Слабое помутнение (изменение цвета)	+
Сильное помутнение	++
Выпадение осадка	+++

Дайте объяснение происшедшему.

Экспериментальные данные по изучению применения коагулянтов для очистки воды

Параметр	Пробирки						Примечания
	1	2	3	4	5	6	
Объем воды, мл							
Золь $Fe(OH)_3$, число капель							
Результаты очистки через 0,5 ч							
Результаты очистки через 1 ч							

Опыт 2. Электролитная коагуляция золей. В качестве примера можно изучить коагуляцию золя гидрата окиси железа действием электролитов.

В четыре стакана или колбочки емкостью 100 мл влейте по 25 мл золя $Fe(OH)_3$. Поставьте рядом два стакана с золем. Один из золей играет роль свидетеля, в другой приливайте по каплям из бюретки 2 н. раствор $NaCl$, перемешивая жидкость до появления легкой мути. Запишите объем раствора $NaCl$, затраченного на коагуляцию. Поставив рядом со свидетелем третий стакан с золем, приливайте в него из бюретки 0,01 н. раствор Na_2SO_4 до помутнения. Запишите объем раствора соли. В четвертый стакан с золем приливайте таким же порядком 0,001 н. раствор $K_3[Fe(CN)_6]$.

Вычислите порог коагуляции, мг-экв/л, для каждого из трех электролитов по формуле:

$$C_k = (N \cdot V_{эл} \cdot 1000) / (V_{эл} + V_3), \quad (4.1)$$

где C_k — порог коагуляции; N — нормальность раствора электролита; $V_{эл}$ — объем раствора электролита, затраченный на коагуляцию; V_3 — объем золя.

Сравните между собой найденные значения порогов коагуляции. Сделайте заключение о том, какие ионы вызвали коагуляцию. Какой из ионов проявил большую коагулирующую способность? Чем это объясняется?

Опыт 3. Перезарядка золя гидрата окиси железа и его коагуляция действием электролитов.

К 3–4 мл 0,1 н. раствора $NaOH$ добавьте 150 мл воды. В приготовленный раствор влейте по каплям 25–30 мл положительного золя $Fe(OH)_3$, приготовленного для предыдущего опыта. Влейте в 4 стаканчика по 25 мл приготовленного золя

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (один из растворов играет роль свидетеля). В один из стаканчиков приливайте по каплям из бюретки 2 н. раствор NaCl до начала коагуляции (т. е. до появления легкой мути), в другой стаканчик — 0,01 н. раствор BaCl_2 и в третий — 2 н. раствор Na_2SO_4 ; запишите объемы затраченных растворов. Вычислите пороги коагуляции всех трех электролитов по формуле (4.1). Сравните эти пороги между собой и определите знак заряда частиц золя.

Объясните сущность явления перезарядки золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, напишите формулу мицеллы перезаряженного золя.

Опыт 4. Определение порогов коагуляции и знака заряда частиц золя визуальным методом.

При визуальном методе исследования порог коагуляции определяют по помутнению золя за данный промежуток времени при сопоставлении контрольной и исследуемой пробирок.

Работа проводится с предварительно приготовленным золем и пятью растворами электролитов, содержащих анионы и катионы разной валентности, как, например, KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В качестве положительного золя берут золь гидроксида железа, в качестве отрицательного — золь железосинеродистой меди.

В ряд чистых сухих пробирок наливают по 1 см³ коллоидного раствора; в одну из них добавляют 1 см³ дистиллированной воды — эта пробирка будет служить эталоном для сравнения.

В чистую пробирку наливают 2 см³ раствора одного из электролитов; отбирают из нее пипеткой 1 см³ и приливают его в первую пробирку с золем; после перемешивания через определенное время сравнивают с эталоном.

Затем к оставшемуся в пробирке 1 см³ раствора электролита добавляют из бюретки 1 см³ воды (т. е. разбавляют раствор вдвое), после перемешивания отбирают пипеткой 1 см³ полученного раствора, приливают его в следующую пробирку с золем и сравнивают через определенное время полученную систему с эталоном. Результат наблюдений каждый раз записывают в таблицу (табл. 4.2). Разбавление раствора электролита продолжают до тех пор, пока не будет обнаружен переход от устойчивого состояния к коагуляции.

Таблица 4.2

Экспериментальные данные по определению порогов коагуляции

Электролит	Концентрация, моль/л	Коагулирующий ион	Объем электролита, мл	$C_{\text{порог}}$, ммоль/л
1.				
2.				
3.				

Порог коагуляции находят для всех пяти электролитов. При определении коагулирующей концентрации электролита $C_{\text{кр}}$ нужно учитывать разбавление раствора электролита золем: концентрация его в смеси с золем вдвое меньше концентрации добавляемого раствора. Порог коагуляции в ммоль на 1 литр золя рассчитайте по формуле:

$$C_{\text{порог}} = 500 \cdot C \cdot X, \quad (4.2)$$

где C — молярная концентрация электролитов; X — минимальное количество электролита, вызывающего коагуляцию золя. В отчете результаты работы внесите в две таблицы (отдельно для положительного золя и для отрицательного).

Обоснуйте выбор электролитов. Сделайте вывод о зависимости $C_{\text{порог}}$ от заряда коагулирующего иона. Следует иметь в виду, что, если электролит содержит многовалентный ион, может произойти перезарядка поверхности частиц; в этом случае нужно определить не один, а три порога коагуляции. Сравнив найденные значения порогов коагуляции различных электролитов, определяют знак иона-коагулятора и, соответственно, знак заряда коллоидных частиц исследуемого золя. Затем по экспериментальным данным находят отношение порогов коагуляции для трех электролитов, содержащих ионы-коагуляторы разных валентностей (например, KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для отрицательно заряженного золя), для чего найденные значения порогов коагуляции делят на наименьшее его значение — в приведенном примере на $C_{\text{кр}}(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$. Полученные результаты сравнивают с вычисленными теоретически:

$$C_{\text{кр}}(\text{I}):C_{\text{кр}}(\text{II}):C_{\text{кр}}(\text{III}) = 729:11:1.$$

Опыт 5. Взаимная коагуляция золей. Коагуляция, наступающая в результате смешения двух золей, частицы которых несут заряды противоположного знака, называется взаимной коагуляцией.

В пяти пробирках смешайте золи $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в количествах, указанных в табл. 4.3. Через некоторое время запишите в таблицу степень коагуляции (полная, неполная и др.) и цвет жидкости над осадком. Если во всех пробирках жидкость над осадком окрашена в цвет одного из золей, то это указывает на избыточное количество этого золя. Разбавлением этого золя можно добиться при повторной постановке опыта полной взаимной коагуляции золей в одной из пробирок.

Сделайте вывод о физической природе взаимной коагуляции золей.

Таблица 4.3

Экспериментальные данные по изучению взаимной коагуляции золей

Золи и наблюдения	Пробирки				
	1	2	3	4	5
Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, мл	4,5	4,0	2,5	1,0	0,5
Золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, мл	0,5	1,0	2,5	4,0	4,5
Степень коагуляции					
Окраска жидкости над осадком					
Заряд некоагулированных частиц					

Опыт 6. Перезарядка золя берлинской лазури.

В тех случаях, когда при смешивании двух противоположно заряженных золей один из них взят в большом избытке по сравнению с другим, т. е. когда на одну частицу одного золя приходится несколько частиц другого золя, взаимная коагуляция отсутствует; в этих случаях имеет место явление перезарядки.

Влейте в стаканчик около 20 мл (можно на глаз) приготовленного в опыте 4 лабораторной работы 3 золя берлинской лазури и приливайте к нему по каплям при помешивании 2 %-й раствор FeCl_3 . Время от времени наносите по капле золя на полоску фильтровальной бумаги. Когда произойдет перезарядка золя, прекратите приливание раствора FeCl_3 .

Объясните сущность процесса перезарядки данного золя. Напишите формулу мицеллы перезаряженного золя.

Литература

1. *Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие / Сост. П.И.Медведев.* Харьков: Изд-во ХСХИ, 1963. 138 с.
2. *Галикер И.С., Медведев П.И.* Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1972. 304 с.
3. *Волная Н.Ф.* Химия воды и микробиология. М.: Высш. шк., 1979. 340 с.
4. *Болдырев А.И.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1983. 408 с.
5. *Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова и др.; Под ред. И.С. Лаврова.* М.: Высш. шк., 1983. 216 с.
6. *Рыбакова Ю.С.* Лабораторные работы по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1989. 111 с.
7. *Теоретические основы общей химии / А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов, В.Н. Шаповал.* М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 720 с.
8. *Зимон А.Д., Ленченко Н.Ф.* Коллоидная химия. М.: АГАР, 2001. 320 с.
9. *Кутюлин С.А., Писиченко Г.М.* Элементарный курс физической химии: Конспект лекций. Новосибирск: Chem. Lab NCD, 2002. 104 с.
10. *Кутюлин С.А., Писиченко Г.М.* Курс коллоидной химии: Конспект лекций. Новосибирск: Chem. Lab NCD, 2003. 100 с.

Содержание

1. Дисперсионное состояние вещества	3
1.1. Общие понятия о дисперсных системах	3
1.2. Классификация дисперсных систем	4
Контрольные вопросы и задачи	5
2. Коллоидные растворы	5
Методы получения коллоидных растворов	6
Контрольные вопросы и задачи	9
3. Электрические свойства коллоидных систем	10
3.1. Строение коллоидных частиц и электрокинетические явления	10
3.2. Строение двойного электрического слоя	15
Контрольные вопросы и задачи	18
4. Устойчивость коллоидных растворов	19
Контрольные вопросы и задачи	23
5. Практикум «Получение и изучение свойств коллоидных систем»	24
Лабораторная работа 1. Приготовление растворов заданной концентрации	25
Лабораторная работа 2. Приготовление дисперсных систем методами конденсации и пептизации	31
Лабораторная работа 3. Электрические свойства коллоидных систем	39
Лабораторная работа 4. Коагуляция лиофобных зольей	42
Литература	47

Учебное издание

Кабанова Лидия Федоровна

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к лабораторному практикуму для студентов технических специальностей, изучающих дисциплины «Химия», «Химия воды и микробиология», «Коллоидная химия»

Редактор *Л.В. Лебедева*

Компьютерная верстка *Ю.В. Борцова*

Изд. лиц. ЛР № 021277 от 06.04.98.

Подписано в печать 26.03.04.

3,0 печ. л.

2,5 уч.-изд. л.

Тираж 300 экз.

Заказ № 1208

Издательство Сибирского государственного университета путей сообщения

630049 Новосибирск, ул. Д. Ковальчук, 191

Тел./факс. (383-2) 28-73-81. E-mail: press@stu.ru