**Лабораторная работа № 3**

**Определение порога коагуляции**

Цель работы: определение порога коагуляции золей различными электролитами.

*Основные определения*

В начале ХХ века было установлено, что любое вещество может быть получено в виде коллоида и, следовательно, нужно говорить не о коллоидных веществах, а о коллоидном состоянии как о всеобщем особом состоянии материи (это было сформулировано впервые П. П. Веймарном).

Согласно определению, данному П. А. Рéбиндером, коллоидная

химия - это физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений

в этих системах.

*Фаза* - Часть системы одного состава, имеющая одинаковые физические свойства, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, а, следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют гомогенной.

*Дисперсность* - Коллоидное состояние характеризуется определенной дисперсностью (раздробленностью) вещества. Вещество в этом состоянии диспергировано до очень малых частиц или пронизано мельчайшими порами. Эти частицы и поры невидимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Поскольку раздробленное вещество находится всегда в какой-либо среде, свойства его нельзя рассматривать в отрыве от этой среды.

*К*оллоидные системы состоят из двух (или более) фаз: дисперсной фазы (совокупность частиц или пор) и дисперсионной среды, т. е. они являются гетерогенными системами. Таким образом, коллоиды - это не вещества, а гетерогенные системы, содержащие вещества в высокодисперсном состоянии.

*Устойчивость и коагуляция коллоидных систем*

Степень раздробления частиц дисперсной фазы оказывает существенное влияние на свойства дисперсных систем. Однако эти свойства определяются не только размером частиц, большое влияние оказывают сама поверхность раздела между составляющими систему фазами и явления на границе частица - среда.

Любая коллоидная система термодинамически неустойчива, в ней возможны самопроизвольные процессы, приводящие к уменьшению поверхностного натяжения и суммарной поверхности раздела.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения в дисперсионной среде. Н. П. Песков ввел понятия об агрегативной и молекулярно-кинетической устойчивости. Коллоидные системы обладают

высокой кинетической устойчивостью. Нарушение их устойчивости происходит, главным образом, вследствие слипания частиц. Слипшиеся частицы образуют рыхлые агрегаты неправильной формы. Процесс образования таких агрегатов носит название коагуляции. Коагуляция может наступить при действии на коллоидную систему таких различных по своей природе факторов, как длительный диализ (очистка золей), добавление неэлектролитов, действие света, встряхивания, но наиболее важным фактором для коагуляции гидрофобных золей является действие электролитов. Коагулирующей частью электролита служит один из его ионов. Коагуляция золей начинается при концентрациях электролитов выше некоторой критической, называемой *порогом коагуляции* (обычно выражается в ммоль/л или мг-экв/л).

Согласно правилу Шульце - Гарди (правило значности), при коагуляции золя электролитами коагулирующий ион имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы; а порог коагуляции при этом тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона.

Устойчивость золя при концентрации электролита ниже порога коагуляции обусловлена наличием высокого потенциального барьера, препятствующего сближению коллоидных частиц, возникновение которого связано с взаимодействием двойных электрических слоев сближающихся частиц. Увеличение концентрации электролитов выше порога коагуляции ведет к сжатию двойного электрического слоя, понижению энергетического барьера, препятствующего слипанию частиц при их столкновении, и началу коагуляции.

К особым явлениям, наблюдающимся при коагуляции электролитами, относятся: так называемое явление неправильных рядов, антагонизм и синергизм ионов при коагуляции, коллоидная защита.

*Явление неправильных рядов* - это явление наблюдается при введении в коллоидные системы электролитов, содержащих многовалентные ионы с зарядом, противоположным заряду частицы. Оно заключается в том, что при добавлении к отдельным порциям золя различных, все возрастающих количеств электролитов, золь сначала остается устойчивым, затем в определенном интервале концентраций происходит коагуляция, далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при высоком содержании электролита опять наступает коагуляция, уже окончательная.

*Совместное действие электролитов*. При совместном действии коагулирующих ионов могут наблюдаться три эффекта: аддитивность действия, антагонизм и синергизм. *Аддитивность* обычно проявляют ионы одинакового заряда и близкие по свойствам (например, K+ и Na+, Cl- и Br-).

При *антагонизме* действия электролитов сумма C1 / γ1 + C2 / γ2

оказывается больше, чем в случае аддитивности. Иногда явление антагонизма проявляется в такой мере, что в коагулирующей смеси содержание каждого электролита может значительно превышать его собственную пороговую концентрацию. Антагонизм объясняется изменением термодинамической активности ионов при смешении электролитов, взаимодействием между ними с образованием комплексных ионов и адсорбционными эффектами. Антагонизм наблюдается при коагуляции золей AgI смесями Al(NO3)3 и K2SO4.

Усиление коагулирующего действия одних электролитов при добавлении других называется *синергизмом*.

*Защита коллоидных частиц.* При введении в золь определенных высокомолекулярных веществ (ВМВ) устойчивость системы может быть значительно повышена. Такое явление получило название *коллоидной защиты.* Веществами, способными обусловливать коллоидную защиту, являются белки, углеводороды, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой – каучук. Для характеристики защитного действия различных ВМВ Зигмонди предложил так называемое '' золотое число''.

Под “золотым числом” подразумевается число миллиграммов ВМВ,

которое необходимо добавить к 10 мл красного золя для того, чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10 %ираствора хлорида натрия. Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества.

*Последовательность выполнения работы*

а) Определение порога коагуляции золя гидроксида железа. Для

работы применяют 2 М раствор КСl, 0,05 молярный раствор К2SO4, 0,005 М К3[Fе(СN)6]. В 12 чистых пробирок (по 4 пробирки для каждого электролита) наливают по 5 мл золя гидроксида железа и указанное в таблице 1 количество миллилитров дистиллированной воды и раствора электролита, после чего содержимое каждой пробирки немедленно хорошо перемешивают и через 30 минут отмечают, в каких пробирках произошла явная коагуляция. (При помутнении поставить в таблице знак "+").

Таблица 1.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № пробирки | Золь гидроксидажелеза, мл | Дистиллированная вода, мл | Растворэлектролита мл | Коагуляциячерез 30 минут |
| 1 | 5 | 4,5 | 0,5 |  |
| 2 | 5 | 4,0 | 1,0 |  |
| 3 | 5 | 3,0 | 2,0 |  |
| 4 | 5 | 1,0 | 4,0 |  |

В каждой пробирке концентрация золя одинакова, а концентрация электролита в каждой следующей пробирке больше, чем в предыдущей, в два раза. Если ни в одной из пробирок коагуляции нет, то повторяют опыт, применяя в 2-5 раз более концентрированный раствор электролита. Порог коагуляции вычисляют по формуле:

*с*пор = 100 *с* *V* (ммоль/л),

где *с* - молярная концентрация; *V* *-* наименьшее число миллилитров раствора электролита, достаточное для коагуляции золя. Например, если коагуляция золя 0, 05 М раствором K2SO4 произошла только в третьей и четвертой пробирках, то порог коагуляции равен миллимолярной концентрации K2SO4 в третьей пробирке, а именно,

*с*пор = 100∙0,05∙2 = 10 ммоль/л золя

Для получения более точных результатов повторяют определение, применяя промежуточные количества электролита между теми, которые в

первой серии вызывали и не вызывали коагуляцию золя (см. таблицу 1). В

каждую пробирку с золем 5 мл**,** помимо указанного количества электролита, приливает недостающее до 5 мл количество дистиллированной воды. Значение порога коагуляции записывают в таблицу 3.