### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5**

#### Определение порога коагуляции золей

Целью работы является определение порога коагуляции золей различными электролитами.

### Некоторые теоретические положения и основные определения

Любая коллоидная система вследствие наличия поверхности раздела частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой термодинамически неравновесна и агрегативно неустойчива. В ней возможны самопроизвольные процессы, приводящие к понижению поверхностного натяжения и суммарной поверхности раздела. Именно поэтому проблема устойчивости коллоидных систем является центральной проблемой коллоидной химии. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем (золей) имеют огромное значение в геологии, земледелии, биологии, технике.

Полученные частицы дисперсной фазы должны равномерно распределяться в дисперсионной среде и находиться во взвешенном состоянии. Для стабильности системы применяют специальные добавки – стабилизаторы. Устойчивость (стабильность) коллоидной системы делится на 2 типа – агрегативную и кинетическую. Способность коллоидной системы сохранять размер частиц во времени называется агрегативной устойчивостью. Способность коллоидной системы сохранять равномерность распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде называется кинетической устойчивостью. Коллоидные системы обладают весьма различной агрегативной устойчивостью. Некоторые системы живут секунды после их образования, но есть много коллоидных систем, существующих годами (золи AgJ, Sb2S3). Агрегативная устойчивость дисперсных систем в очень сильной степени зависит от состава дисперсионной среды и может резко измениться при введении в нее даже очень малых количеств чужеродных электролитов. По влиянию добавок электролитов на устойчивость коллоидные системы делятся на два класса: лиофобные и лиофильные системы. В лиофобных системах (растворитель не взаимодействует с частицами дисперсной фазы) при добавлении электролитов резко возрастает скорость коагуляции. Потеря агрегативной устойчивости приводит к коагуляции – процессу агрегатирования, слипания частиц. Коагуляция является причиной седиментации (процесса оседания частиц, процесса расслоения дисперсной системы). Таким образом, условия получения стабильных коллоидных систем заключаются в постоянстве величины дисперсности и равномерности распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде. Коагуляция дисперсной фазы может наступить при действии на коллоидную систему различных по своей природе факторов: длительный диализ (очистка золей), добавление неэлектролитов, действия света, встряхивания, но наиболее важным фактором для коагуляции гидрофобных золей (золей, в которых имеет место слабое или отсутствие взаимодействия вещества дисперсной фазы со средой) является действие электролитов. Коагулирующей частью электролита является один из его ионов. Устойчивость гидрофобных золей обусловлена электрическим зарядом их частиц. Электролитная коагуляция золей начинается при концентрациях электролитов выше некоторой критической, называемой порогом коагуляции. Согласно правилу Шульце-Гарди, при коагуляции золя электролитами коагулирующий ион имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы, а порог коагуляции при этом тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона, т.е. чем выше валентность, тем меньше его нужно для коагуляции. В своих исследованиях Гарди полагал, что коагуляция должна наступать в изоэлектрической точке, когда ξ-потенциал частиц равен нулю. Позднее было установлено, что коагуляция наступает при достижении некоторого критического ξ-потенциала, близкого к 30 мВ. При коагуляции электролитами наблюдаются следующие особые явления:

1. Явление неправильных рядов, которое 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. В определенном интервале концентраций происходит коагуляция, а затем золь снова становится устойчивым и при еще более высоком содержании электролита наступает окончательная коагуляция.

2. Совместное действие электролитов. При совместном действии электролитов (коагулирующих ионов) могут наблюдаться три эффекта: аддитивность действия, антогонизм и синергизм. Аддитивность проявляют ионы одинакового заряда и близкие по свойствам (K+, Na+, Cl−, Br−). Она характеризуется равенством:



где γ - минимальная концентрация электролита в коллоидной системе.

При антогонизме сумма >1. Например, при коагуляции золей AgJ смесями Al(NO3)3 K2SO4.

Усиление коагулирующего действия одних электролитов при добавлении других называется синергизмом.

Коагулирующая способность электролита характеризуется порогом коагуляции, т.е. минимальной концентрацией электролита, вызывающей коагуляцию.

3. Защита коллоидных частиц. При введении в золь определенных высокомолекулярных веществ (ВМВ) устойчивость системы может повышаться. Это явление получило название коллоидной защиты. К таким веществам относятся белки, пектины, углеводороды. Для характеристики защитного действия различных ВМВ предложено «золотое число» − число миллиграммов ВМВ, которое необходимо добавить к 10 мл красного золя для того, чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия.

Задание для домашней подготовки

Каждый студент должен:

− ознакомиться с описанием лабораторной работы;

− ознакомиться с рекомендуемой литературой;

− провести работу в соответствии с ее описанием и соблюдением техники безопасности.

Приборы и реактивы:

В работе используются пробирки, мерный цилиндр на 5 мл, пипетки, бюретки, штатив для пробирок, 2 молярный раствор KCl; 0,05 молярный раствор K2SO4, 0,005 молярный раствор K3[Fe(CN)6], золь гидроокиси железа Fe(OH)3.

Методика выполнения работы

а) Определение порога коагуляции золя гидроокиси железа.

В 12 чистых пробирок (по 4 пробирки для каждого электролита) наливают по 5 мл золя гидроокиси железа, дистиллированную воду и раствор электролита, количество которых указано в табл. 3.1. Каждую пробирку немедленно энергично встряхивают, чтобы перемешать содержимое. Через 30 минут визуально определяют, в каких пробирках произошла явная коагуляция (помутнение), при помутнении в таблице ставят знак «+».

В каждой пробирке концентрация золя одинакова (1:1), а концентрация электролита в каждом последующем опыте больше в два раза, чем в предыдущем. При отсутствии помутнения (коагуляции) во всех пробирках, опыт повторяется и в нем уже берется в 2-5 раз более концентрированный раствор электролита (4-10 молярный раствор KCl; 0,1-0,25 молярный раствор K2SO4; 0,01-0,025 молярный раствор K3[Fe(CN)6].

Таблица 3.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № пробирок | Золь гидроокиси железа, мл | Дистиллированная вода, мл | Раствор электролита, мл | Коагуляция через 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 |  |

Порог коагуляции при действии электролита вычисляют по формуле:

*С*порога=100⋅*с*⋅*V* ()

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*порога=100⋅0,05⋅2=10 ( золя).

Для получения более точных результатов, определение порога коагуляции повторяют, применяя промежуточные количества электролита между ними, которые в первой серии вызывали и не вызывали коагуляцию золя, табл. 3.2.

Таблица 3.2

|  |  |
| --- | --- |
| Первая серия опытов | Вторая серия опытов |
| Наименьший объем электролита, вызвавший коагуляцию, мл | Количество раствора электролита в пробирке, мл |
| 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| 1,0 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| 2,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 |
| 4,0 | 2,4 | 2,8 | 3,2 | 3,6 |

В каждую пробирку с золем 5 мл, помимо указанного количества электролита, приливают недостающее до 5 мл количество дистиллированной воды. Значение порога коагуляции записывают в табл. 3.3.

Таблица 3.3

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Электролит, молярная концентрация | Коагулирующий ион | Порог коагуляции |
| KCl |  |  |
| K2SO4, 0,05 М |  |  |
| K3[Fe(CN)6], 0,05 М |  |  |

б) Определение порога коагуляции золя берлинской лазури и золя двуокиси марганца.

Определение порогов коагуляции изучаемых золей производят также, как и для золя гидроокиси железа.

В качестве электролитов используют 2 М раствор KCl, 0,02 М раствор MgCl2 (BaCl2) и 0,002 М раствор AlCl3.

в) Определение порога коагуляции золя сульфида сурьмы.

Электролитами являются 1 М раствора KCl, CaCl2, AlCl3. Для каждого электролита определяют сначала грубый, а затем точный порог коагуляции.

Для определения грубого порога коагуляции готовят последовательным разбавлением растворы электролита концентрацией, 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001 и 0,00001 моль/л. Разбавление производят следующим образом: в пробирку пипеткой наливают 1 мл исходного 1 М раствора электролита, добавляют из бюретки 9 мл воды и перемешивают, затем пипеткой отбирают в другую пробирку 1 мл полученного раствора, добавляют 9 мл воды и т.д. Таким образом получают по 9 мл каждого раствора электролита. После этого, начиная с электролита наименьшей концентрации, отливают по 4 мл каждого раствора в пробирки и ставят в верхний ряд штатива. Эти растворы используют при определении точного порога коагуляции.

В оставшиеся 5 мл каждого раствора электролита и 5 мл исходного 1 М раствора добавляют из бюретки по 5 мл золя. Через некоторое время (10-15 минут) наблюдают состояние золя во всех шести пробирках, сопоставляя его мутность с мутностью исходного золя, вдвое разведенного дистиллированной водой. Результаты наблюдения записывают в табл. 3.4. Наличие коагуляции отмечают знаком «+», отсутствие – знаком «−». Определяют две соседние концентрации электролита, при которых еще заметна и уже не происходит, т.е. находят верхний и нижний пределы грубого порога коагуляции.

Таблица 3.4

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Электролит | Определение грубого порога коагуляции | Определение точного порога коагуляции |
| 1 | 1⋅10−1 | 1⋅10−2 | 1⋅10−3 | 1⋅10−4 | 1⋅10−5 | 0,8а | 0,6а | 0,4а | 0,2а |
| KCl |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| CaCl2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| AlCl3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Затем определяют точный порог коагуляции, лежащий между верхним (а) и нижним пределами грубого порога. Для этого готовят по 5 мл растворов электролита концентрации 0,8а, 0,6а, 0,4а и 0,2а.

Оставшихся 4 мл раствора концентрации *а* недостаточно для проведения необходимых разбавлений. Поэтому из предыдущего раствора электролита, с концентрацией в десять раз выше пороговой (10а) готовят 10 мл раствора, соответствующего верхнему пределу грубого порога, и добавляют их к оставшимся 4 мл такого же раствора. Из суммарного количества раствора электролита (14 мл) отбирают в 4 пробирки 4, 3, 2 и 1 мл раствора и добавляют соответственно 1, 2, 3 и 4 мл дистиллированной воды. Затем в каждую пробирку приливают по 5 мл золя и наблюдают коагуляцию. Результаты записывают в табл. 3.4. Рассчитывают точный порог коагуляции как среднюю концентрацию электролита между двумя его концентрациями, при которых коагуляция еще происходит и уже отсутствует, при этом необходимо учитывать разведение раствора электролита золем.

Получив значения точного порога коагуляции для всех электролитов, найденные значения порогов делят на наименьший порог коагуляции (для AlCl3). Сопоставляют экспериментальное соотношение порогов коагуляции с теоретическим, вычесленным по правилу Дерягина-Ландсау, согласно которому γ:γ:γ=729:11:1.

Контрольные вопросы

1. Что такое неустойчивость коллоидных систем?

2. Дайте характеристику агрегативной и кинетической устойчивости.

3. Чем отличаются гидрофобные золи от гидрофильных?

4. Опишите влияние различных факторов на коагуляцию.

5. Поясните суть правила Шульце-Гарди.

6. Какое явление называется явлением неправильных рядов?

7. Каким образом получают устойчивые коллоидные системы?

8. Что такое порог коагуляции?