

## Тема 8. Колоїдні розчини. Грубодисперсні системи.

### КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ

Колоїдні системи відносяться до *дисперсних систем* – системам, де одна речовина у вигляді частинок різної величини розподілено в іншому. Дисперсні системи надзвичайно різноманітні; практично будь-яка реальна система є дисперсною. Дисперсні системи класифікують насамперед за розміром частинок дисперсної фази (або ступеня дисперсності); крім того, їх поділяють на групи, що розрізняються за своєю природою і агрегатному стані дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Якщо дисперсійним середовищем є рідина, а дисперсною фазою – тверді частинки, система називається зависсю або *суспензією*; якщо дисперсна фаза являє собою крапельки рідини, то систему називають *емульсією*. Емульсії, в свою чергу, поділяють на два типи: *прямі*, або «*масло у воді*» (коли дисперсна фаза – неполярна рідина, а дисперсійне середовище – полярна рідина) і *зворотні*, або «*вода в маслі*» (коли полярна рідина диспергована в неполярній). Серед дисперсних систем виділяють також *піни* (газ диспергован в рідині) і *пористі тіла* (тверда фаза, в якій дисперговані газ або рідина). Основні типи дисперсних систем наведені в табл.1.

Таблиця 1. Основні типи дисперсних систем

Дисперсна фаза	Дисперсійна середа	Умовне позначення	Приклади дисперсних систем
Рідина	Газ	р/г	Туман, хмари, рідкі аерозолі
Тверде тіло	Газ	т/г	Дим, пил, тверді аерозолі
Газ	Рідина	г/р	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	р/р	Емульсії (молоко, латекс)
Тверде тіло	Рідина	т/р	Суспензії, колоїдні розчини, гелі, пасти
Газ	Тверде тіло	г/т	Тверді піни, пористі тіла (пінопласти, силікагель, пемза)
Рідина	Тверде тіло	р/т	Перли, опал
Тверде тіло	Тверде тіло	т/т	Кольорові скла, сплави

За ступенем дисперсності виділяють зазвичай такі класи дисперсних систем:

*Грубодисперсні системи* – системи, розмір часток дисперсної фази в яких перевищує  $10^{-7}$  м.

*колоїдні системи* – системи, розмір частинок дисперсної фази в яких становить  $10^{-7} - 10^{-9}$  м. Колоїдні системи характеризуються гетерогенністю, тобто наявністю поверхонь розділу фаз і дуже великим значенням питомої поверхні дисперсної фази. Це обумовлює значний внесок поверхневої фази в стан системи і призводить до появи у колоїдних систем особливих, притаманних тільки їм, властивостей.

Іноді виділяють молекулярно (іонно)-дисперсні системи системи, які, строго кажучи, є істинними розчинами, тобто гомогенними системами, оскільки в них немає поверхонь розділу фаз.

Колоїдні системи, в свою чергу, поділяються на дві групи, різко відмінні за характером взаємодій між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища – *ліофобні колоїдні розчини (золі)* і розчини високомолекулярних сполук (ВМС), які раніше називали *ліофільними колоїдами*. До ліофобних колоїдів відносяться системи, в яких частинки дисперсної фази слабо взаємодіють з дисперсійним середовищем; ці системи можуть бути отримані тільки з витратою енергії і стійкі лише в присутності стабілізаторів.

Розчини ВМС утворюються спонтанно завдяки сильному взаємодії частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем і здатні зберігати стійкість без стабілізаторів. Ліофобні колоїди та розчини ВМС відрізняються також і структурою частинок, складових дисперсну фазу. Для ліофобних колоїдів *одницею структури* є складний багатоконпонентний агрегат змінного складу – *міцела*, для розчинів ВМС – *макромолекула*.

## 8.1 Методи отримання ліофобних колоїдів

Колоїдні системи за ступенем дисперсності займають проміжне положення між істинними розчинами (молекулярно або іонно-дисперсними системами) і грубодисперсними системами. Тому колоїдні розчини можуть бути отримані або шляхом асоціації (конденсації) молекул і іонів істинних розчинів, або подальшим роздроблення частинок дисперсної фази грубодисперсних систем. Методи одержання колоїдних розчинів також можна розділити на дві групи: методи *конденсації* і *диспергування* (в окрему групу виділяється метод *пеннізації*, який буде розглянуто пізніше). Ще одним необхідним для отримання золів умовою, крім доведення розмірів частинок до колоїдних, є наявність в системі стабілізаторів – речовин, що перешкоджають процесу мимовільного укрупнення колоїдних частинок.

### *Дисперсійні методи*

*Дисперсійні методи* засновані на роздроблення твердих тіл до частинок колоїдного розміру і освіті таким чином колоїдних розчинів. Процес диспергування здійснюється різними методами: механічним розмелюванням речовини в т.зв. колоїдних млинах, електродуговим розпиленням металів, дробленням речовини за допомогою ультразвуку.

### *Методи конденсації*

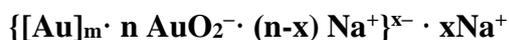
Речовина, що знаходиться в молекулярно-дисперсному стані, можна перевести в колоїдний стан при заміні одного розчинника іншим – т.зв. *методом заміни розчинника*. Як приклад можна привести отримання золю каніфолі, яка не розчиняється у воді, але добре розчинна в етанолі. При поступовому додаванні спиртового розчину каніфолі до води відбувається різке зниження розчинності каніфолі, в результаті чого утворюється колоїдний розчин каніфолі в воді. Аналогічним чином може бути отриманий гідрозоль сірки.

Колоїдні розчини можна отримувати також і *методом хімічної конденсації*, заснованому на проведенні хімічних реакцій, що супроводжуються утворенням нерозчинних або

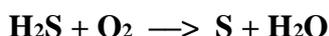
малорозчинних речовин. Для цієї мети використовуються різні типи реакцій - розкладання, гідролізу, окислювально-відновні і т.д. Так, *червоний золь золота* отримують відновленням натрієвої солі золотий кислоти формальдегідом:



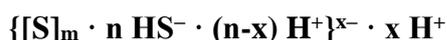
*Будова міцели* даного золю можна представити наступною схемою (див. [розд. 8.2](#)):



Аналогічним чином отримують золь срібла з розбавлених розчинів нітрату срібла. *Золь сірки* може бути отриманий окисленням сірководню киснем у водному розчині, дією на сірководень сірчистого газу або розкладанням тіосірної кислоти:



Будова золю сірки можна зобразити схемою:



Золі можуть бути отримані також в результаті реакцій іонного обміну, в результаті яких виділяється нерозчинна сіль, утворює при певних умовах колоїдний розчин; так отримують, наприклад, *золь йодиду срібла* (див. [нижче](#)).

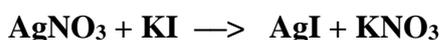
Процес гідролізу різних солей може призводити до утворення колоїдних розчинів нерозчинних гідроксидів або кислот; так отримують, наприклад, *золь гідроксиду заліза (III)*, який має наступну будову:



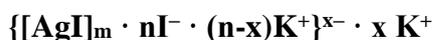
## 8.2 Агрегативна стійкість ліофобних колоїдів.

**Будова колоїдної міцели** Ліофобні колоїди мають дуже високою поверхневою енергією і є тому термодинамічно нестійкими; це робить можливим мимовільний процес зменшення ступеня дисперсності дисперсної фази (тобто

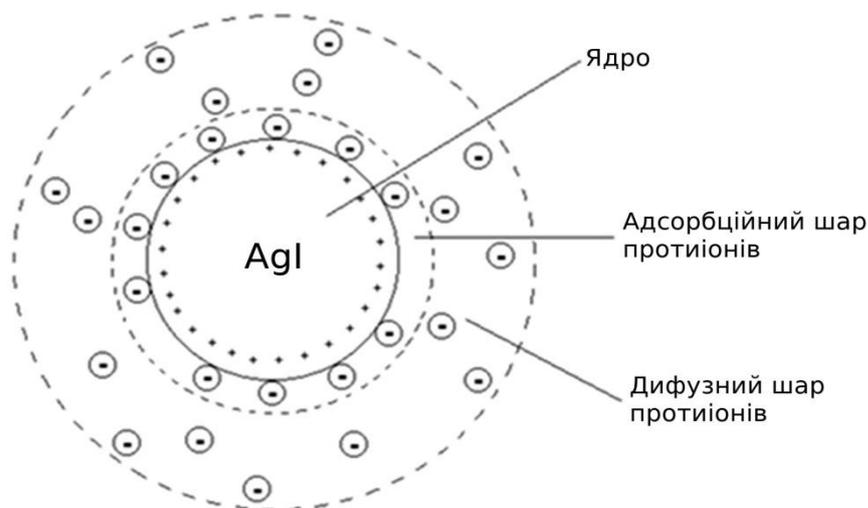
об'єднання часток в більш великі агрегати) – *коагуляцію золів*. Проте золів притаманна здатність зберігати ступінь дисперсності – *агрегативна стійкість*, яка обумовлена, по-перше, зниженням поверхневої енергії системи завдяки наявності на поверхні частинок дисперсної фази подвійного електричного шару і, по-друге, наявністю кінетичних перешкод для коагуляції у вигляді електростатичного відштовхування частинок дисперсної фази, що мають однойменний електричний заряд. Будова структурної одиниці ліофобних колоїдів – *міцели* – може бути показано лише схематично, оскільки міцела не має певного складу. Розглянемо будову колоїдної міцели на прикладі *гідрозолі йодиду срібла*, одержуваного взаємодією розбавлених розчинів нітрату срібла і йодиду калію:



Колоїдна міцела золю йодиду срібла (див. Рис.9) утворена мікрокристалів йодиду срібла, який здатний до вибіркової адсорбції з навколишнього середовища катіонів  $\text{Ag}^+$  або йодид-іонів. Якщо реакція проводиться в надлишку йодиду калію, то кристал буде адсорбувати йодид-іони; при надлишку нітрату срібла мікрокристал адсорбує іони  $\text{Ag}^+$ . В результаті цього мікрокристал набуває негативний або позитивний заряд; іони, що повідомляють йому цей заряд, називаються *потенціалвизначаючими*, а сам заряджений кристал – *ядром міцели*. Заряджене ядро притягує з розчину іони з протилежним зарядом – *протівіоіони*; на поверхні розділу фаз утворюється подвійний електричний шар. Деяка частина протівіонів адсорбується на поверхні ядра, утворюючи т.зв. *адсорбційний шар протівіонів*; ядро разом з адсорбованими на ньому протівіонами називають *колоїдною часткою* або гранулою. Решта протівіоіони, число яких визначається, виходячи з правила електронейтральності міцели, складають *дифузний шар протівіонів*; протівіоіони адсорбційного і дифузного шарів знаходяться в стані динамічної рівноваги адсорбції-десорбції. Схематично міцела золю йодиду срібла, отриманого в надлишку йодиду калію (потенціалопределяючого іони – аніони  $\text{I}^-$ , протівіоіони – іони  $\text{K}^+$ ) може бути зображена наступним чином:



При отриманні золю йодиду срібла в надлишку нітрату срібла колоїдні частинки матимуть позитивний заряд:



**Рис. 1.** Будова колоїдної міцели

*Агрегативна стійкість золів* обумовлена, таким чином, поряд чинників: по-перше, зниженням поверхневої енергії дисперсної фази (тобто зменшення рушійної сили коагуляції) в результаті утворення подвійного електричного шару і, по-друге, наявністю кінетичних перешкод для коагуляції у вигляді електростатичного відштовхування мають однойменний заряд колоїдних частинок і протівіоіонов. Ще одна причина стійкості колоїдів пов'язана з процесом гідратації (сольватації) іонів. Протівіоіони дифузного шару сольватовані; ця оболонка з сольватованих протівіоіонов також перешкоджає злипанню частинок.

### 8.3 Коагуляція ліофобних колоїдів

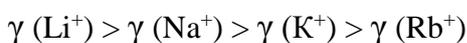
Як було показано вище, ліофобні колоїди є термодинамічно нестійкими системами, що існують завдяки стабілізації за рахунок виникнення подвійного електричного шару. Зміна стану ДЕШ може, отже, призвести до втрати агрегативної стійкості – злипання часток у більші агрегати, тобто *коагуляції золю*. Коагуляція золів може бути викликана різними чинниками: збільшенням електролітів, нагріванням або заморожуванням, механічним впливом і т.д. Найбільш важливим і вивченим фактором коагуляції гідрофобних колоїдів є вплив на них розчинів електролітів.

Для коагуляції золів електролітами встановлений ряд емпіричних закономірностей.

1. Для початку коагуляції золю необхідна деяка мінімальна концентрація електроліту, звана *порогом коагуляції*  $\gamma$ .

2. *Коагулюючою дією* володіє той з іонів електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдних частинок, причому коагулююча дія іона тим сильніше, чим більше його заряд (правило Шульце-Гарді або правило значности). Величини порогів коагуляції двозарядних іонів приблизно на порядок, а трезарядних – на два порядки менше, ніж для однозарядних іонів. Правило значности має наближений характер і справедливо тільки для неорганічних іонів; деякі однозарядні органічні іони мають більш сильним коагулююча дією, ніж двозарядні неорганічні іони, що обумовлено їх сильною специфічною адсорбируемістю.

3. В рядах неорганічних іонів з однаковими зарядами *коагулююча дія* зростає зі зменшенням гідратуємості іонів; наприклад, в ряду однозарядних катіонів лужних металів коагулююча дія зростає від літію до рубідій:



Ряди, в які згруповані по зростанню або по спадаючій коагулюючої дії іони з однаковим зарядом, називають *ліотропними рядами*.

4. В опадах, одержуваних при коагуляції золів електролітами, завжди присутні іони, що викликали коагуляцію.

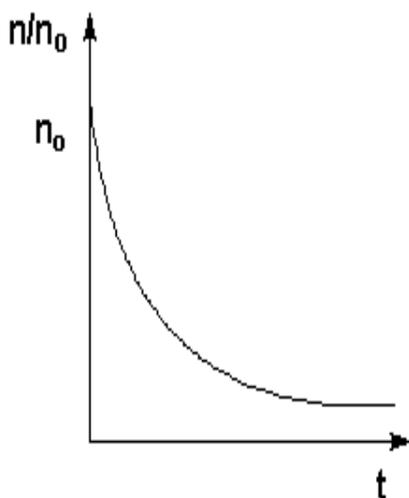
5. При коагуляції золів сумішами електролітів порівняно рідко спостерігається їх незалежна (*аддитивна*) дія; зазвичай має місце взаємне посилення або ослаблення коагулюючої дії (синергізм або *антагонізм* іонів).

*Механізм і кінетика коагуляції золів електролітами*

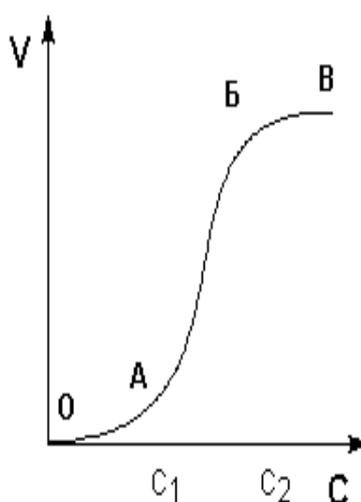
Необхідного для коагуляції зближенню частинок дисперсної фази перешкоджає, як було показано вище, електростатичне відштовхування мають однойменний заряд колоїдних частинок і противоіонів і взаємодія сольватних оболонок противоіонів дифузного шару. При додаванні до золю розчину електроліту наявна *рівновага адсорбції-десорбції* між противоіонами адсорбційного і дифузного шарів *зміщується в бік адсорбції* внаслідок збільшення в дисперсійному середовищі концентрації іонів, що мають заряд, протилежний заряду ядра (іони з однойменною зарядом в рівновазі адсорбції - десорбції не беруть участь). Адсорбція додаткового числа противоіонів призводить до зменшення заряду колоїдних частинок, зменшення числа противоіонів дифузного шару (зменшення товщини ДЕШ) і, отже, до зниження Агрегативна стійкості золю. При досягненні деякого

граничного значення заряду колоїдні частинки отримують можливість зближення і об'єднання в більш великі агрегати за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил; іншими словами, відбувається коагуляція золю. Очевидно, що, оскільки при адсорбції багатозарядних противоіонов заряд колоїдної частинки зменшується швидше, ніж при адсорбції того ж числа однозарядних противоіонов; адсорбируемого неорганічних іонів зі збільшенням їх заряду також зростає. Наслідком цього і є той факт, що величина порога коагуляції для неорганічних іонів буде тим менше, чим більше заряд іона-коагулянту (величина порога коагуляції  $\gamma$  обернено пропорційна заряду іона-коагулянту в шостого ступеня  $z^6$ ).

Процес коагуляції золю характеризується певною величиною *швидкості коагуляції*, яку можна визначити як зміна числа колоїдних частинок в одиниці об'єму за одиницю часу. Швидкість коагуляції золю електролітами залежить як від концентрації самого золю, так і від концентрації електролітів. Типовий вид коагуляційної кривої (залежно відносини концентрації колоїдних частинок  $n$  до їх початкової концентрації  $n_0$  від часу  $t$ ) і кривої залежності швидкості коагуляції  $V$  від концентрації електроліту  $C$  показаний на малюнках 2-3. На кривій ОАБВ (Рис. 3) відрізок ОА відповідає періоду схованої коагуляції, при якій золь зберігає свою стійкість. У точці А при концентрації електроліту  $C_1$  починається *явна коагуляція*; на ділянці АБ швидкість коагуляції швидко зростає з ростом концентрації електроліту. На ділянці БВ швидкість коагуляції залишається постійною; це пов'язано з тим, що при концентрації електроліту  $C_2$  величина  $\zeta$ - потенціалу стає рівною нулю; швидкість коагуляції при цьому досягає максимального значення.



**Рис. 2** Коагуляційна крива.  
концентрації.



**Рис. 3** Залежність швидкості коагуляції від

### *Взаємна коагуляція золів*

Коагуляція золю може бути викликана його взаємодією з іншими зольми, частинки якого мають протилежний заряд. Так, змішання золю гідроксиду заліза, частинки якого мають

позитивний заряд, з негативно зарядженим зоєм сульфїду миш'яку призводить до їх взаємної коагуляції:



В даному випадку коагуляція обумовлена тим, що колоїдні частинки одного виду є як би дуже великими багатозарядними іонами – коагулянтами для частинок іншого виду. Взаємна коагуляція колоїдних систем може спостерігатися і тоді, коли частки золів мають однойменний заряд; в цьому випадку причиною втрати стійкості одного з золів є сильна специфічна адсорбція іона – стабілізатора даної системи поверхнею колоїдних частинок іншої системи.

#### *Старіння золів і пептизація*

Термодинамічна нестійкість ліофобних колоїдних систем є причиною старіння золів – мимовільної коагуляції (автокоагуляції) золів. Автокоагуляція золів відбувається значно повільніше, ніж коагуляція електролітами; так, золи золота можуть зберігатися без видимих змін десятиліттями. Однією з основних причин старіння золів є повільно діючий процес перекристалізації речовини ядра.

*Пептизацією* (деагрегація) називається процес розщеплення коагульованої золю (коагулята) на первинні частинки - процес, протилежний коагуляції. Пептизація можлива лише тоді, коли структура частинок в коагулятов не змінена в порівнянні з початковою (тобто коли ще не відбулося повного зрощування частинок і вони слабо пов'язані один з одним).

*Безпосередня пептизація* відбувається в результаті додавання до коагулятов електроліту, що містить потенціалопределяючого іон; в результаті його специфічної адсорбції на поверхні частинок дисперсної фази їх заряд знову збільшується, товщина подвійного електричного шару зростає. Це призводить до того, що сили відштовхування між частинками починають переважати над силами тяжіння; відбувається деагрегація – розпад утворився раніше агрегату з злиплих частинок.

## **8.4 Подвійний електричний шар і електрокінетическіє явища**

При розгляді будови міцели було показано, що на поверхні ліофобних колоїдів утворюється подвійний електричний шар. перша теорія будови ДЕШ була розвинена [Гельмгольцем](#) і [Перреном](#); в їхньому уявленні подвійний електричний шар подібний плоскому конденсатору, внутрішня обкладка якого знаходиться в твердій фазі, а зовнішня - в рідині паралельно поверхні ядра на відстані близько діаметра іона. Потенціал електричного поля всередині ДЕШ  $\phi$  в цьому випадку лінійно зменшується зі збільшенням відстані від поверхні  $r$  (Рис 4а). Пізніше Гуи і Чепмен запропонували іншу модель, згідно з якою протівоіони, завдяки тепловому руху, утворюють поблизу твердої поверхні ядра дифузную *іонну атмосферу*. Зменшення електричного потенціалу ДЕШ  $\phi$  зі збільшенням відстані  $r$  в цьому випадку відбувається нелінійно (Рис. 4).

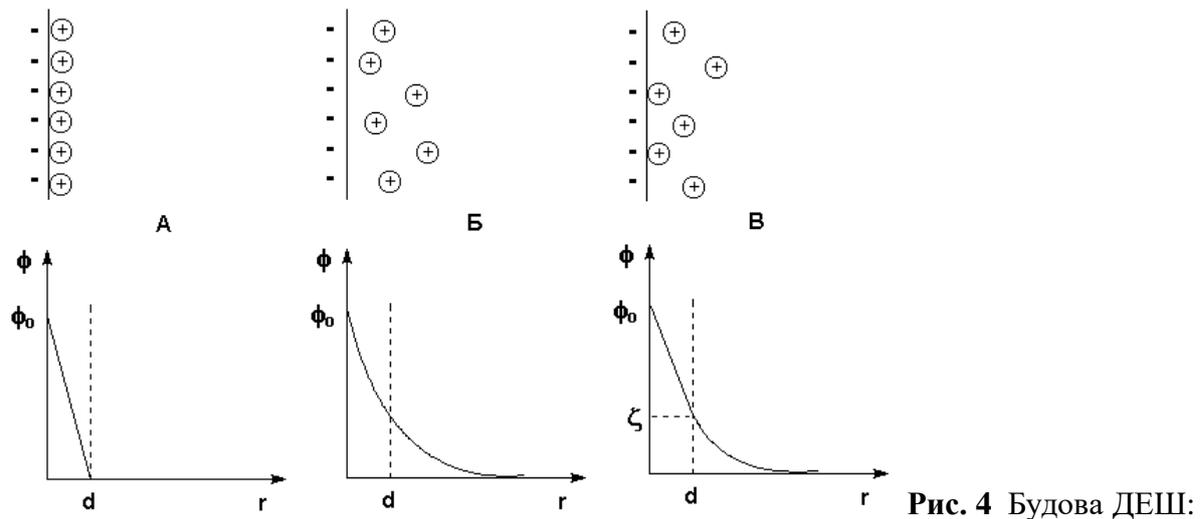


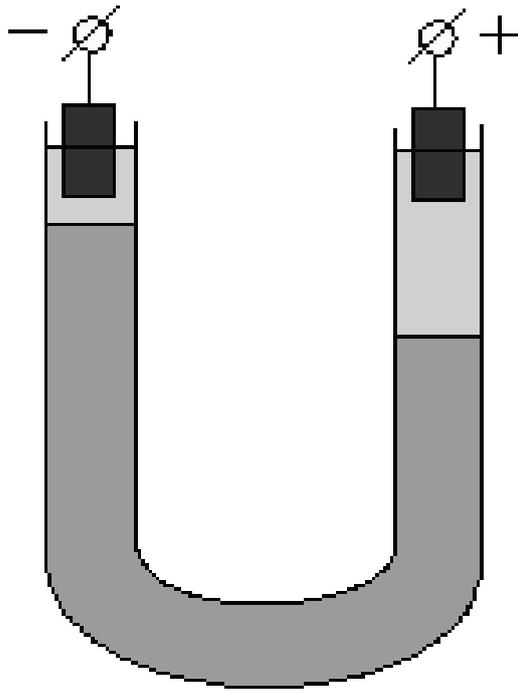
Рис. 4 Будова ДЕШ:

а) – по Гельмгольцу і Перрену, б) – по Гуї і Чепмену, в) – по Штерну.

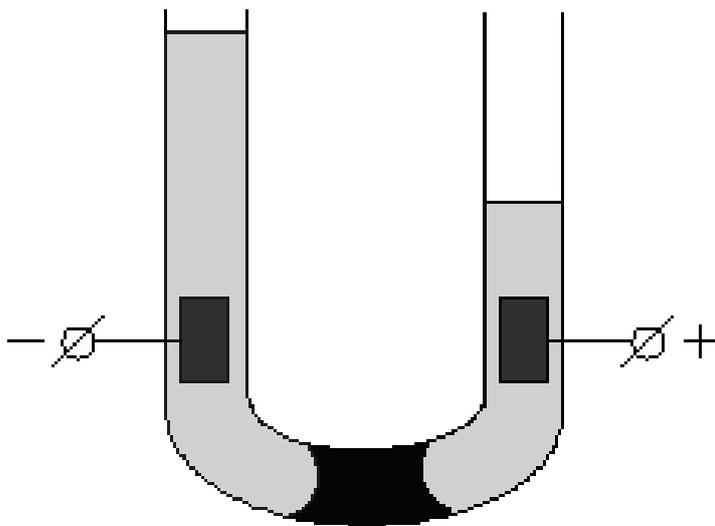
Вгорі – схема розташування противоіонів, внизу – залежність потенціалу від відстані

Запропонована [Штерном](#) модель будови ДЕШ об'єднує ранні моделі, враховуючи як *адсорбцію* противоіонів, так і їх *тепловий рух*. Відповідно до цієї моделі, що є в даний час загальноприйнятою, частина противоіонів знаходиться на відстанях порядку діаметра іона від поверхні ядра, утворюючи т.зв. шар Гельмгольца (адсорбційний шар противоіонів), а інша частина утворює дифузний шар (т.зв. шар Гуї). Потенціал дифузійної частини подвійного електричного шару називають *електрокінетичним потенціалом* (див. Рис.4в). Електрокінетичний потенціал зазвичай позначають грецькою буквою  $\zeta$  (дзета) і називають тому дзета-потенціалом. Оскільки  $\zeta$ - потенціал пропорційний заряду колоїдної частинки, Агрегативна стійкість золю пропорційна його величині.

Якщо помістити золь в постійне електричне поле, то, як і в розчинах електrolітів, заряджені частинки будуть рухатися до протилежно заряджених електродів: колоїдна частинка з адсорбованими на ній противоіонами – в одну сторону, противоіони дифузного шару – в іншу. Сила, з якою електричне поле діє на частинки і, отже, швидкість руху частинок, очевидно, буде пропорційна  $\zeta$ - потенціалу. Рух частинок дисперсної фази в електричному полі називається *електрофорезом*. Явище електрофорезу можна спостерігати, помістивши в U- подібну трубку будь-який пофарбований золь, поверх якого налитий не змішуваний з золем безбарвний електроліт. Якщо опустити в електроліт електроди і накласти різницю потенціалів, то межа пофарбованого золю в одному з колін трубки буде підніматися, в іншому – опускатися (Рис.5). Якщо помістити в U-подібну трубку пористу перегородку (наприклад, дрібний кварцовий пісок) і заповнити її водою, то при накладенні різниці потенціалів в одному коліні буде спостерігатися підйом рівня рідини, в іншому – його опускання (свл. 6). Рух дисперсного середовища в електричному полі відносно нерухомої дисперсної фази (в розглянутому випадку – відносно поверхні пористих тіл) називається *електроосмосом*. Явища електрофорезу і електроосмосу отримали загальну назву *електрокінетичних явищ*.



**Рис. 5** Схема досвіду по електрофорезу



**Рис. 6** Схема досвіду по електроосмосу

Швидкість руху частинок дисперсної фази при електрофорезі, а також швидкість руху дисперсної середовища при електроосмосі прямо пропорційні напруженості електричного поля  $E$  і діелектричній проникності дисперсійного середовища  $\epsilon$  і обернено пропорційні в'язкості середовища  $\eta$ . Швидкість руху частинок дисперсної фази при електрофорезі  $U$  пов'язана з величиною  $\zeta$ - потенціалу *рівнянням Гельмгольца-Смолуховського* ( $K$  – постійна, що залежить від форми частинок дисперсної фази; сферичний  $K = 6$ ):

$$\zeta = \frac{K\eta U}{\epsilon \cdot E}$$