

Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»
Кафедра «Естественные и математические науки»

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине
«Коллоидная химия» для студентов направлений 240100.62, 241000.62 всех форм
обучения

Энгельс 2021г.

УДК 541.18
ББК 24-я.73
Р98

Р98 Авторы-составители: Рябухова Т.О., Окишева Н.А. Оптические свойства коллоидных систем: Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Коллоидная химия» - Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ, 2011 - 24 с.

Рецензент: профессор кафедры ФОХ ЭТИ (филиала) СГТУ, д.т. н.
В.Н. Целуйкин

В методических указаниях рассматриваются строение, свойства и получение лиофобных золей, а также их оптические свойства. Обсуждаются различные виды коагуляции золей и влияние электролитов на коагуляцию. Предлагается определить порог коагуляции, защитное число и средний размер частиц коллоидов с применением закона Бугера-Ламберта-Бера.

УДК 541.18
ББК 24-я73

*Печатается по решению
редакционно-издательского совета ЭТИ (филиала) СГТУ*

Брошюра издается в авторской редакции

Лабораторная работа 1

ПОЛУЧЕНИЕ, КОАГУЛЯЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Цель работы: синтез гидрозоля гидроксида железа методом химической конденсации; определение порога электролитной коагуляции золя и изучение зависимости его от заряда коагулирующего иона; определение защитного числа стабилизатора.

1. Теоретическая часть

Получение лиофобных золь

Термин «коллоид» был введен Грэмом, который разделил все вещества на два класса, кристаллоиды и коллоиды. Первые образуют истинные, устойчивые во времени растворы, обладая при этом определенной растворимостью, быстро диффундируют. Вторые диффундируют медленно, не обладают определенной растворимостью, растворы их меняют со временем свои свойства, при выделении из растворов коллоиды дают аморфные осадки.

В настоящее время установлено, что нет принципиальной разницы между коллоидами и кристаллоидами, а что любое вещество можно получить как в коллоидном, так и в кристаллоидном состоянии, меняя условия опыта.

Коллоидные растворы отличаются от истинных растворов размерами частиц растворенного вещества, которые колеблются от 10^{-5} до 10^{-7} см (1000–100 Å), т.е. коллоидные частицы представляют собой агрегаты большого числа молекул. Взвешенные частицы называют *дисперсной фазой*, а среду, разделяющую частицы – *дисперсионной средой*.

По отношению частиц к растворителю – дисперсионной среде, коллоидные растворы делятся на две большие группы: лиофобные и лиофильные золи.

Леофобные золи (т.е. золи, в которых отсутствует взаимодействие между раздробленным веществом и окружающей средой) путем непосредственного растворения вещества получить не удастся и для их приготовления применяют более сложные способы.

Коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами. Поэтому все основные методы получения коллоидных систем можно разделить на две группы.

1. Диспергационные методы, то есть дробление, измельчение крупных кусков вещества до требуемых размеров.
2. Конденсационные методы, основанные на укрупнении, агрегации молекул или ионов в агрегаты коллоидных размеров.

Методы диспергирования

В этих методах диспергирование твердых тел осуществляется за счет внешней механической работы над системой, увеличения поверхности дисперсной фазы S_{12} пропорционально затраченной работе

$$W = \sigma_{12} \cdot S_{12}.$$

В качестве примера дробления можно привести дробление и измельчение руд, добычу и транспортирование каменного угля, производство цемента, минеральных удобрений и солей, которые выпускаются в порошках. Диспергирование происходит в форсунках при сжигании жидкого топлива, при подготовке шихты, в массообменных аппаратах и др.

Дробление твердых веществ происходит не только в лабораторных и промышленных условиях, но и в природе. В природе дисперсные системы образуются в результате дробления и истирания твердых пород под действием сил прибоев, в приливно-отливных явлениях, в процессах выветривания и выщелачивания в результате раскалывания по трещинам при замерзании воды.

Диспергирование может быть осуществлено различными способами в шаровых мельницах, в мельницах вибропомола, коллоидных мельницах с применением ультразвука.

Процессы дробления твердых кристаллических тел очень сложны по своей природе. При дроблении вещества происходит значительное увеличение поверхности дисперсных частиц и резко возрастает свободная энергия системы. Чтобы разрушить твердое тело или жидкость и получить новую поверхность, необходимо преодолеть когезионные силы, обуславливающие целостность определенного объема твердого тела или данного количества жидкости.

Ребиндер впервые обратил внимание на то, что все реальные твердые тела обладают своеобразной «заготовкой» коллоидной структуры в виде сетки дефектов—«слабых» мест, распределенных таким образом, что микроучастки, заключенные между ними, имеют, в среднем, размеры коллоидных частиц (порядка 10^{-6} см). При механическом воздействии разрушение кристаллических структур происходит преимущественно по «слабым» местам (дефектам структуры). Для облегчения диспергирования и устранения агрегации диспергирование проводят в присутствии ПАВ—поверхностно-активных веществ.

Ребиндер установил, что при механическом разрушении твердых кристаллических тел молекулы ПАВ, проникая вместе со смачивающей жидкой средой в микрощели и микротрещины, образовавшиеся в зоне разрушения, образуют на внутренней поверхности трещин адсорбционные слои. Эти сольватные адсорбционные слои благоприятствуют разрастанию микрощелей и

вызывают адсорбционное понижение прочности твердого тела (эффект Ребиндера). Проникая вглубь микрощелей и микротрещин, адсорбирующие вещества тем лучше действуют, чем больше смачивание твердого тела этой средой. Поэтому горные породы, алюмосиликаты, стекла лучше разрушаются водными растворами электролитов и ПАВ. Для металлов поверхностно-активными являются ртуть, галлий, углеводородные растворы ПАВ.

Вещества, облегчающие разрушение твердых тел путем адсорбции, называются *понижителями твердости*. Например, цинк, который невозможно раздробить до порошкообразного состояния при комнатной температуре, может быть измельчен на вибрационной мельнице в присутствии 1 % галлия. При этом поверхностное натяжение снижается с $\sigma_{\text{Zn/воздух}}=800 \text{ Дж/м}^2$ до $\sigma_{\text{Zn/Ga}}=100-200 \text{ Дж/м}^2$.

Тонкое диспергирование также достигается применением *ультразвука*. Этот метод удобен для диспергирования жидкостей и веществ с небольшой прочностью: сера, графит, гипс, свежеприготовленные осадки гидроксидов. Механизм диспергирования твердых тел ультразвуком не вполне изучен: под воздействием ультразвуковых колебаний в системе возникают местные быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, приводящие к образованию полостей-кавитаций, сейчас же спадающих под действием внешнего давления. Эти сжатия и расширения и возникающие кавитации действуют разрушающе и вызывают диспергирование вещества.

Получение эмульсий может быть проведено путем диспергирования жидкости в другой жидкости перемешиванием в специальных смесителях.

Методы диспергирования дают возможность получать дисперсные системы с размерами частиц порядка 1000–100 нм (10^{-4} – 10^{-5} см). Золи с размерами частиц 10–1 нм (10^{-6} – 10^{-7} см) получают конденсационными методами, не требующими затраты внешней работы.

Методы конденсации

Конденсационными методами золи получают из вещества, находящегося в молекулярном или ионном состоянии. При этом происходит выделение новой фазы из гомогенной системы, находящейся в метастабильном состоянии, например, кристаллизация из пересыщенного раствора, конденсация пересыщенного пара и т.п. Этот процесс протекает в том случае, если химический потенциал вещества в новой (стабильной) фазе меньше, чем в старой (метастабильной).

Таким образом, для возникновения зародышей новой фазы необходимо, чтобы раствор или пар были *пересыщенными*. Причем пересыщение может быть вызвано химической реакцией, приводящей к получению малорастворимого соединения из-за замены лучшего растворителя худшим, охлаждением раствора и другими причинами. Скорость образования новой фазы

определяется двумя стадиями:

1. Образованием центров конденсации (зародышей).
2. Ростом зародышей.

Скорости обеих стадий зависят от природы системы, степени ее пересыщения, переохлаждения и т.д. Для образования зародыша новой фазы необходимо пересыщение. Чем больше степень пересыщения, тем меньше равновесный размер зародыша, тем легче он образуется. Размеры образующихся частиц зависят от соотношения между скоростями одновременно идущих процессов, образования зародышей и роста их. Для получения мелких частиц необходимо, чтобы скорость образования зародышей была больше скоростей их роста. Получить пересыщенный раствор можно физическими и химическими методами.

К *физическим* методам относятся:

1. *Конденсация из паров*, при которой пары какого-либо вещества пропускаются в охлажденную жидкость. Например, таким путем получают высокодисперсную эмульсию ртути в воде, пропуская пары ртути через слой воды. Аналогичным образом могут быть получены золи серы, селена и теллура. Сюда же можно отнести образование туманов (дымов) при понижении температуры парообразной фазы. Таким способом получают маскировочные аэрозоли, образующиеся при понижении температуры парообразной фазы.

2. *Замена растворителя*, заключающаяся в том, что раствор вещества, из которого хотят получить золь, постепенно, при перемешивании прибавляют к жидкости, в которой это вещество нерастворимо. При этом происходит конденсация молекул и образование коллоидных частиц.

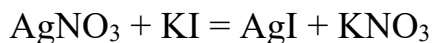
Например, если в стакан с водой добавлять по каплям спиртовой раствор эфирных масел или смол (одеколон, духи, денатурат), спиртовой раствор серы, то образуется мутноватый, опалесцирующий, очень устойчивый золь. Методом физической конденсации получают золи, дымы, металлы в высокодисперсном состоянии.

Химическая конденсация. В отличие от физической конденсации в химической конденсации вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической реакции. Коллоидные растворы могут быть получены в результате химических реакций почти всех известных типов: обмена, восстановления, окисления, гидролиза, но при этом должны соблюдаться следующие условия:

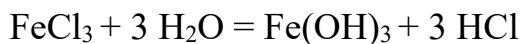
1. Реакцию следует проводить в разбавленном растворе, чтобы скорость роста частиц была невелика, тогда дисперсные частицы будут мелкими (10^{-5} – 10^{-7} см) и система будет седиментационно устойчива.

2. Одно из реагирующих веществ надо взять в избытке, чтобы на поверхности кристалла мог образоваться двойной электрический слой (ДЭС)—основной фактор агрегативной устойчивости. Так в результате реакции обме-

на можно получить гидрозоль иодида, бромида, хлорида серебра:

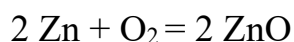


Часто гидрозолы гидроксидов тяжелых металлов получают реакцией гидролиза солей соответствующих металлов.



По таким реакциям могут быть получены гидрозолы гидроксидов алюминия, свинца, хрома, висмута и других металлов.

Высокодисперсные порошкообразные пигменты получают конденсацией паров. Например, порошок оксида цинка ZnO получают окислением паров цинка воздухом:



3. Золи металлов с высокой степенью дисперсности можно получить распылением металлов в дуге высокочастотного постоянного тока (метод Бредига) или в дуге высокочастотного переменного тока (метод Сведберга). Сущность метода заключается в распылении металла электрода в электрической дуге, а также в конденсации паров металла, образующихся при высокой температуре. Поэтому электрический способ соединяет в себе черты дисперсионного и конденсационного методов.

Особое место занимает *пептизация*—получение золя из осадков или гелей, полученных при коагуляции. Первичные частицы таких осадков уже имеют коллоидные размеры и соединены друг с другом через прослойки жидкости.

Стабилизация и коагуляция

Под устойчивостью дисперсных систем понимают способность дисперсной фазы сохранять свое состояние равномерного распределения в дисперсионной среде. Можно рассматривать *кинетическую* и *агрегативную* устойчивость. *Кинетическая* устойчивость, количественно выражающаяся гипсометрическим законом распределения частиц, определяется броуновским движением и силой тяжести частиц. Если частицы дисперсной системы достаточно малы, они удерживаются в растворе благодаря броуновскому движению, несмотря на действие силы тяжести. Такие системы называются *кинетически устойчивыми*. *Агрегативной* устойчивостью называется способность системы сохранять степень дисперсности, т.е. определенный размер частиц под влиянием различных воздействий. Нарушение агрегативной устойчивости, происходящее благодаря слипанию отдельных, первичных частиц в более крупные агрегаты, называется *коагуляцией*. Следствием нарушения устойчивости является выпадение дисперсной фазы в осадок. У золь или коллоидных растворов кинетическая устойчивость относительно велика, тогда как их малая агрегативная устойчивость, обусловленная сильным раз-

витием поверхности раздела между фазами, является характерным отличием их от истинных растворов. С увеличением размеров частиц кинетическая устойчивость золь падает. Лиофобные дисперсные системы термодинамически неустойчивы, так как для них характерна избыточная поверхностная энергия и в них протекают процессы агрегации, укрупнения частиц, приводящие к равновесию и разделению системы на фазы. Укрупнение частиц может идти двумя путями:

-*изотермической перегонкой*, заключающейся в переносе вещества от мелких частиц к крупным, химический потенциал которых меньше. В результате мелкие частицы постепенно растворяются (испаряются), а крупные растут.

-*при коагуляции*, заключающейся в слипании частиц. Если частицы находятся в жидком состоянии, то происходит слияние их или коалесценция.

Агрегативная устойчивость коллоидных систем обусловлена термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы снижают поверхностное натяжение и увеличивают энтропию, при этом уменьшается вероятность эффективных соударений между частицами и возникают потенциальные барьеры. Кинетические факторы снижают скорость столкновения частиц и связаны в основном с гидродинамическими свойствами системы.

В то время как кинетическая устойчивость всецело обязана броуновскому движению и увеличивается с повышением температуры, агрегативная устойчивость, наоборот, падает, так как с ростом температуры увеличивается интенсивность молекулярного движения и вероятность столкновения частиц между собой.

Причиной слипания (адгезии) частиц являются силы притяжения между поверхностными молекулами, имеющие характер вандерваальсовых сил. Сближению частиц на расстояние, необходимое для слипания, называемое радиусом сферы действия, способствует броуновское движение частиц; противодействуют такому сближению электростатические силы отталкивания частиц.

Представим себе частицы золя, заряженные отрицательно и вокруг них диффузно расположенные противоионы. Каждую частицу можно ограничить поверхностью, включающей частицу и противоионы. Твердая частица, ограниченная таким образом, в целом будет электронейтральна.

Если такие ограничивающие поверхности не соприкасаются, то частицы не будут взаимодействовать. Если же благодаря броуновскому движению они сблизятся настолько, что их диффузные слои будут взаимно проникать друг в друга, то частицы будут отталкиваться вследствие одноименного заряда, причем тем сильнее, чем меньше будет расстояние между частицами.

Для достаточного сближения и слипания необходимо, чтобы эффективная кинетическая энергия частицы была выше некоторого минимального

значения, определяемого величиной заряда и его распределением вокруг частицы.

Таким образом, нарушение устойчивости с последующей коагуляцией осуществляется тогда, когда радиус действия сил отталкивания настолько сократится по сравнению с радиусом действия вандерваальсовых сил притяжения, что энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц, исчезнет.

Коагуляция лиофобных коллоидных систем наступает под влиянием самых различных причин: введение электролитов, неэлектролитов, замораживание, кипячение, длительное перемешивание, введение посторонней твердой фазы и др. Наиболее важное практическое и теоретическое значение имеет электролитная коагуляция.

Поскольку устойчивость золь объясняется наличием заряда частиц, то состав и концентрация раствора электролита имеют большое значение. Поэтому золи очень чувствительны к прибавлению электролитов, коагулируя при добавлении их в небольшом количестве. Во многих случаях концентрация, необходимая для почти мгновенной коагуляции, ничтожно мала.

Многочисленными исследованиями было установлено, что явление коагуляции наступает только в тех случаях, когда величина ξ -потенциала становится равной нулю, но также при всех значениях, лежащих ниже некоторой величины ξ -потенциала. (Величина эта имеет порядок 30 мВ). Электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) - это разность потенциалов между поверхностью твердого тела и слоем жидкости, неподвижно связанной с твердым телом, с одной стороны, и жидкостью, которая перемещается относительно твердого тела (или наоборот, когда твердое тело перемещается относительно жидкости). Таким образом, электрокинетический потенциал возникает только при направленном движении жидкости относительно твердого тела (или наоборот). Принципиального различия между этими двумя случаями нет. Если твердое тело (например, коллоидная частица) перемещается относительно неподвижной жидкости, то вместе с твердым телом перемещается слой жидкости, неподвижно связанный с твердым телом. Скольжение и в этом случае происходит в жидкости на некотором расстоянии Δ от поверхности твердого тела.

При дальнейшем уменьшении ξ -потенциала и приближении его к нулю золь полностью коагулирует.

Различают два типа электролитной коагуляции коллоидных систем:

-нейтрализационную, происходящую в результате снижения поверхностного потенциала частиц;

-концентрационную, протекающую вследствие сжатия диффузной части ДЭС. (Потенциал поверхности в этом случае не меняется).

Нейтрализационная коагуляция характерна для золь со слабозаряженными частицами, концентрационная коагуляция обычно наблюдается в сильно заряженных золях.

Введение электролитов снижает высоту потенциального барьера, но при небольших концентрациях электролита энергетический барьер остается достаточно большим, и коагуляция частиц не происходит.

Минимальная концентрация электролита, необходимая для коагуляции единицы объема золя при полном исчезновении потенциального барьера называется порогом быстрой коагуляции.

Если в коллоидной системе сохраняется небольшой потенциальный барьер, то в системе протекает медленная коагуляция.

При рассмотрении процесса коагуляции, протекающего во времени, различают две стадии коагуляции.

Первая стадия, при которой происходит слипание частиц и уменьшение степени дисперсности с относительно мало заметными изменениями при непосредственном наблюдении, называется *скрытой коагуляцией*.

Вторая стадия, связанная с дальнейшей агрегацией частиц, приводит к *явной коагуляции*, при которой происходят изменения системы, легко обнаруживаемые без специальных методов исследования. Неустойчивость зольей приводит к тому, что начавшийся процесс агрегации выражается в явной форме, проявляющейся в изменении цвета и помутнении и заканчивающейся выпадением в осадок.

Скорость процесса коагуляции определяется двумя факторами:

1. вероятностью сближения частиц под влиянием броуновского движения до расстояния, при котором действуют вандерваальсовы силы притяжения,

2. вероятностью того, что при таком сближении эти частицы действительно образуют агрегат.

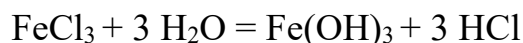
Поэтому при рассмотрении процесса коагуляции при добавлении электролита различают медленную коагуляцию, отвечающую сцеплению наиболее быстро движущихся частиц при уменьшении сил отталкивания, и быструю коагуляцию, когда каждое столкновение частиц приводит к их сцеплению.

При медленной коагуляции влияют природа и количество добавленного электролита, а также величина электрокинетического потенциала. При быстрой коагуляции, вызванной сравнительно высокими концентрациями электролита, электростатические силы отталкивания исчезают, и электрокинетический потенциал практически равен нулю.

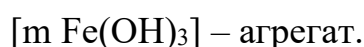
В 1900 году Гарди установил, что коагуляцию вызывают не все ионы электролита, а только те, которые несут заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. Поэтому для зольей с отрицательно заряженными частицами коагулирующими ионами являются катионы, а для зольей с положительно заряженными частицами – анионы. Влияние электролита на коагуляцию сильно зависит от заряда коагулирующего иона. *Чем выше его заряд, тем меньше порог коагуляции.* Эта зависимость называется правилом Шуль-

це-Гарди, оно не предусматривает прямолинейной зависимости между зарядом иона и его коагулирующим действием.

Определение порога коагуляции проводят на примере гидрозоля гидроксида железа. Гидрозоль гидроксида железа синтезируют методом конденсации по реакции гидролиза хлорида железа при 100° С:



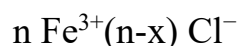
Агрегативная устойчивость золя гидроксида железа обеспечивается прежде всего наличием на поверхности дисперсных частиц двойных электрических слоев. Элементарная частица такого золя называется мицеллой. В основе мицеллы лежит нерастворимый в данной дисперсионной среде агрегат, состоящий из большого числа молекул или атомов (m):



Поверхность агрегата приобретает заряд того или иного знака при избирательной адсорбции ионов из дисперсионной среды или диссоциации молекул в поверхностном слое агрегата. В соответствии с правилом Пескова-Фаянса адсорбируются преимущественно ионы, входящие в состав агрегата, либо специфически взаимодействующие с ним. Ионы, определяющие заряд поверхности агрегата, называются *потенциалопределяющими*. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляют *ядро мицеллы*.

В данном методе получения золя на поверхности агрегата адсорбируются ионы Fe^{3+} , таким образом, ядро $[m \text{Fe}(\text{OH})_3] n\text{Fe}^{3+}$ имеет положительный заряд.

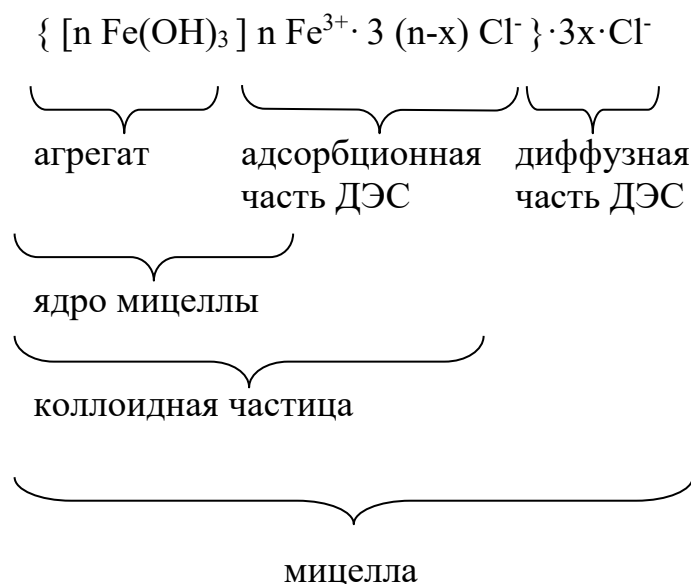
По теории строения ДЭС Штерна один или несколько первых слоев противоионов помимо электростатических сил испытывают адсорбционные силы притяжения поверхности. Противоионы, находящиеся в непосредственной близости к поверхности, вместе с потенциалопределяющими ионами



образуют адсорбционную часть ДЭС. Агрегат вместе с адсорбционной частью ДЭС составляют коллоидную частицу. Остальные противоионы образуют диффузную часть ДЭС (их число соответствует x).

Мицелла гидрофобного золя является электронейтральной, тогда как коллоидная частица заряжена, и её заряд определяется зарядом потенциалопределяющих ионов.

Формулу мицеллы гидрозоля гидроксида железа можно записать следующим образом:



Исследование коагуляции частиц проводится турбидиметрическим методом. Применимость этого метода основана на сильной зависимости интенсивности светорассеяния от размеров частиц. При коагуляции частиц она повышается, поэтому оптическая плотность золя возрастает. При изучении коагуляции в окрашенных зольях необходимо исключить поглощение света. Для золя Fe(OH)_3 измерения надо проводить при красном светофильтре ($\lambda=620-640$ нм) чтобы этого достичь. Порог быстрой коагуляции S_k определяют по объему электролита V_k (мл) при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется (рис. 1). Значение S_k рассчитывают по формуле:

$$S_k = \frac{C_{эл} \cdot V_k}{V_k},$$

где $C_{эл}$ – концентрация введенного электролита, V_k –объем золя в мл.

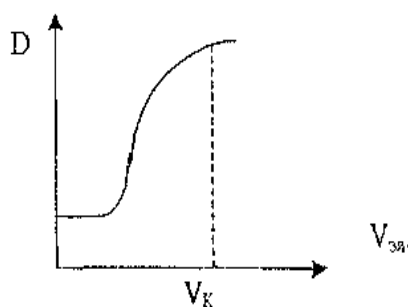


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от объема добавленного электролита

Для предотвращения агрегации частиц и защиты гидрозолей и гидро-суспензий от коагуляции электролитами применяют ВМС и ПАВ, растворимые в воде, например, белки, мыла, крахмал, желатин. Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы

адсорбционных гелеобразных слоев и связано не только с уменьшением поверхностного натяжения, но и со структурно-механическими свойствами поверхностных слоев.

Защитная способность полимеров или ПАВ характеризуется защитным числом S —количеством вещества, требуемого для стабилизации единицы объема золя. Его определяют также турбидиметрическим методом и рассчитывают по формуле:

$$S = \frac{C_{ст} V_{защ}}{V},$$

где $C_{ст}$ —концентрация раствора стабилизатора, г/л;

$V_{защ}$ —объем раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл.

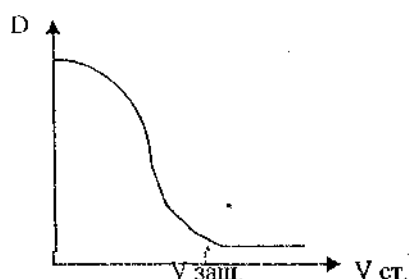


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от объема стабилизатора

Значение $V_{защ}$ соответствует объему стабилизатора в золе, содержащем пороговый объем V_k электролита, при котором на кривой зависимости $D=f(V_{ст})$ появляется нижний горизонтальный участок (рис. 2).

2. Экспериментальная часть

2.1. Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр, электрическая плитка, коническая колба на 1000 мл, пробирки на 20 мл, бюретка на 25 мл, градуированные пипетки. 2%-ный раствор хлорида железа (III); 0,5 М раствор ацетата натрия; 0,00125 М раствор сульфата натрия; 0,01 %-ный раствор желатин.

2.2. Приготовление исследуемых растворов

Для получения гидрозоля $Fe(OH)_3$ в колбу с 500 мл кипящей дистиллированной воды по каплям добавляют 20 мл 2%-ного раствора $FeCl_3$. Образовавшийся золь охлаждают до комнатной температуры.

2.3. Порядок выполнения работы

Коагуляцию золя гидроксида железа осуществляют путем введения в систему 0,00125 М раствора Na_2SO_4 и 0,5 М раствора CH_3COONa . В 10 пробирок наливают по 10 мл золя, воду и электролит (раствор Na_2SO_4 или CH_3COONa) в количествах, указанных в таблице 1.

Таблица 1.

| Компоненты | Номера пробирок | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Объем золя, мл | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Объем воды, мл | 10,0 | 9,0 | 8,5 | 8,0 | 7,5 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 5,5 | 5,0 |
| Объем электролита, мл | 0,0 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 |

Общий объем проб в пробирках должен быть одинаковым и составлять 20 мл. Электролит вводят в каждую пробу золя за 2-4 минуты непосредственно перед измерением оптической плотности и перемешивают. Электролит *не следует вводить одновременно* во все пробы. Исследование коагуляции проводят последовательно в каждой пробе золя! Измеряют оптическую плотность золя D_x для каждого электролита со светофильтром $\lambda=620-625$ нм. Полученные данные заносят в таблицу 2.

Таблица 2.

| Объем электролита, мл | Оптическая плотность золя D | |
|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | Электролит CH_3COONa | Электролит Na_2SO_4 |
| | | |
| | | |

Строят график зависимости $D=f(V_{ст})$ для двух электролитов и по нему находят пороговые объемы электролита V_k , вызывающие быструю коагуляцию золя, и по формуле $C_k = \frac{C_{эл.} \cdot V_k}{V}$ рассчитывают значения C_k , сравнивают найденные значения C_k для Na_2SO_4 и CH_3COONa и объясняют их в соответствии с правилом Шульце-Гарди.

Затем определяют защитное число желатины относительно золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для этого готовят 10 проб, наливая в пробирки золь и растворы в следующем объеме и последовательности, указанных в таблице 3.

Таблица 3.

| Компоненты | Номера проб | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Объем золя, мл | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Объем воды, мл | До 20 мл, учитывая объемы золя, растворов желатины и электролита | | | | | | | | | |
| Объем раствора желатины, мл | 5,0 | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 0,5 | 0,0 |
| Объем электролита, мл | В количестве, соответствующем $V_{эк}$ | | | | | | | | | |

Общий объем проб должен быть одинаковым и составлять 20 мл. Электролит-коагулятор добавляют через 10-15 минут после введения желатины (для адсорбции желатины на частицах золя). Электролит вводят во все пробирки одновременно в количестве, равном пороговому объему быстрой коагуляции. Оптическую плотность золя измеряют через 3-5 минут после добавления электролита. Значения D записывают в таблицу 4.

Таблица 4.

| № пробирки | Объем раствора желатины, $V_{ст}$, мл | Оптическая плотность золя, D |
|------------|--|--------------------------------|
| | | |

Строят график зависимости $D_{\lambda}=f(V_{ст})$. По последней точке на горизонтальной ветви зависимости $D_{\lambda}=f(V_{ст})$ находят объем стабилизатора (желатины) $V_{защ}$, необходимый для предотвращения коагуляции золя, и по величине $V_{защ}$ рассчитывают защитное число желатины:

$$S = \frac{C_{ст} V_{защ}}{V}$$

Контрольные задания

1. Назовите виды устойчивости дисперсных систем по классификации Пескова. В чем заключается различие между лиофильными и лиофобными коллоидными системами?

2. Чем обусловлена агрегативная неустойчивость лиофобных систем? Какие процессы протекают самопроизвольно в этих системах?

3. Какими методами получают лиофобные дисперсные системы? Приведите примеры.

4. На что затрачивается работа при дроблении и размельчении материа-

лов? Как можно облегчить процесс диспергирования и повысить дисперсность измельчаемого материала?

5. Приведите примеры получения золей методом физической и химической конденсации.

6. Напишите строение мицеллы гидрозоль гидроксида алюминия, диоксида кремния. Как заряжены частицы этих золей?

7. Какой процесс называют коагуляцией? Какие факторы вызывают коагуляцию лиофобных коллоидных систем?

8. Как скорость коагуляции золя зависит от количества коагулирующего электролита? Дайте определение порога коагуляции.

9. В чем различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией?

Лабораторная работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ МУТНОСТИ СИСТЕМЫ

Цель работы: ознакомление с оптическими методами исследования коллоидов и расчёт среднего размера коллоидных частиц.

1. Теоретическая часть

Микрогетерогенные и ультрамикрогетерогенные дисперсные системы благодаря соизмеримости частиц дисперсной фазы с длиной световых волн обладают специфическими оптическими свойствами. Это позволяет использовать оптические методы исследования для изучения структуры и формы частичек, скорости их перемещения, размеров и концентрации. Оптические методы широко используются в практике определения концентрации коллоидных растворов, эмульсий, аэрозолей. Оптические характеристики аэрозолей (туманы, тучи, пыль), степень мутности водоемов имеют большое значение для авиации, метеорологии, контроля загрязнения окружающей среды.

Свет, проходящий через дисперсные системы, может поглощаться, отражаться или рассеиваться, в результате чего происходит его ослабление. В ряде случаев эти эффекты могут наблюдаться одновременно; например, золи золота, гидроксида железа, графита поглощают и рассеивают проходящий свет. При поглощении света часть электромагнитной энергии падающего пучка света преобразуется в конечном итоге в теплоту. При отражении или рассеянии света проходящий свет ослабляется лишь в связи с тем, что часть электромагнитных лучей меняет свое исходное направление.

Для дисперсных систем характерны гетерогенность и дисперсность. Эти

основные признаки дисперсных систем определяют их оптические свойства. Прохождение света через дисперсную систему, преломление и отражение, рассеяние и поглощение света будут зависеть от длины волны падающего света и размера частиц дисперсной фазы, природы веществ, образующих дисперсную систему. Наибольшую информацию о размерах и форме дисперсных частиц, концентрации и удельной поверхности дисперсной фазы дают световая и электронная микроскопия. Нижний предел световой микроскопии до 100 нм, электронной – от 2-5 нм.

Для коллоидных систем характерно светорассеяние или опалесценция. Свет рассеивается микрогетерогенными системами только в том случае, если размер частиц r меньше длины световой волны λ , а расстояние между частицами больше световой волны. При размере частицы $r < \lambda$ световая волна огибает частицу, происходит дифракционное рассеяние. Если размер частиц значительно больше длины световой волны, происходит отражение света. Рассеяние света связано с тем, что переменное электрическое поле световой волны возбуждает частицу, индуцируя в ней переменный дипольный момент. В результате этого частица становится источником собственного излучения, сохраняя строгие фазовые соотношения с облучающим электрическим полем. Такое рассеяние света называется когерентным. Если падающий луч света монохроматичен, то свет, рассеянный частицами, также монохроматичен и имеет такую же длину волны, как и свет падающий. Свет, рассеянный частицей, попадает на находящиеся вблизи частицы, происходит многократное рассеяние света. В результате возникает самоосвещение среды рассеянными внутри нее электромагнитными волнами. Вследствие когерентности света, рассеянного частицами, волны рассеянного ими света интерферируют между собой и с волнами падающего света. На границе дисперсионная среда – дисперсная фаза происходит полное гашение облучающей волны, и вместо нее возникают преломленные и отраженные волны.

Формально преломление света – это понятие геометрической оптики, относящееся к изменению направления светового луча в неоднородной среде, когда размеры неоднородностей существенно больше длины волны. Тем не менее, преломление света частицами, размеры которых меньше длины световой волны, оказывают решающее влияние на рассеяние света. Многократное рассеяние света является результатом многократного преломления световых пучков, происходящего на границах частиц с дисперсионной средой.

В. Рэлей разработал теорию рассеяния света дисперсными системами, в которых частицы не поглощают свет и имеют сферическую форму. В полученной формуле он связал световую энергию, рассеянную единицей объема дисперсной системы, с концентрацией частиц и их объемом, длиной световой волны λ и показателями преломления дисперсной фазы n_1 и дисперсионной среды n_2 . Эта формула имеет вид:

$$I_p = I_o \cdot 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \cdot \frac{vV^2}{\lambda^4} \cdot (1 + \cos^2 \varphi), \quad (1)$$

где, I_o – интенсивность падающего света; I_p – интенсивность рассеянного света; V – объём частицы; v – частичная концентрация; λ – длина волны падающего света; n_1 и n_2 – соответственно показатели преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды; φ – угол между направлением падающего луча и рассеянного в данном направлении.

Величину $24\pi^3 \frac{vV^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$ обозначают k и называют коэффициентом рассеяния. Коэффициент рассеяния связан с размером коллоидных частиц следующим соотношением:

$$k = \pi r^3 [\alpha]^2 F(z),$$

где $F(z)$ – функция, определяющая размер частиц, а

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2.$$

Из определения мутности как суммарной энергии, рассеиваемой 1 см³ системы, следует:

$$\tau = k \frac{3t}{4\pi r^3},$$

где $\tau = \frac{c}{d}$,

c – концентрация в г/см³; d – плотность частиц дисперсионной фазы.

Решая это уравнение относительно τ/t , и, подставляя значение k из уравнения Рэлея при условии $z = \frac{8\pi r}{\lambda}$, получим:

$$\frac{\tau}{t} = \frac{6\pi[\alpha]}{\lambda} \cdot \frac{F(z)}{z} = [\tau].$$

Величина $[\tau]$ носит название характеристической мутности. Обозначая величину $\frac{6\pi F(z)}{z}$ через $\varphi(z)$ и, подставив эту замену в последнее уравнение, решаем его относительно $\varphi(z)$. При этом получим:

$$\varphi(z) = \frac{[\tau]\lambda}{[\alpha]^2}.$$

Значения $\varphi(z)$ для различных z рассчитаны и сведены в таблицу 5. Таким образом, определив величину $\varphi(z)$, по таблице 5 можно определить z и далее по формуле $z = \frac{8\pi r}{\lambda}$ определить средний радиус частиц.

Из формулы (1) следует, что рассеяние света тем больше, чем больше отличается показатель преломления дисперсионной фазы n_1 от показателя преломления дисперсионной среды, чем больше концентрация дисперсионной фазы и чем больше объём частичек. Рассеяние света очень резко зависит от длины световой волны. Чем меньше длина волны, тем больше рассеяние света.

Поскольку рассеяние более коротких волн голубой части спектра про-

исходит более интенсивно, то коллоидный раствор в проходящем свете имеет красноватую окраску, а в боковом – голубоватую. Это наблюдается, например, на высокодисперсных коллоидных растворах серы.

Уравнение Рэлея справедливо для монодисперсных разбавленных коллоидных растворов при размерах частиц дисперсной фазы $r < 0,1 \lambda$, т. е. $r < 40 \div 70$ нм (длина волны видимой части спектра 400-700 нм).

Более общая теория рассеяния света и соответствующие расчетные формулы, справедливые для дисперсных систем всех степеней дисперсности, были предложены Г. Ми. Он учел, что при больших размерах частиц ($r > 0,1 \lambda$) наряду с электрическими возникают и магнитные поля, что осложняет картину рассеяния света системой и делает ее очень чувствительной к отношению r/λ . Максимум рассеяния согласно теории Ми наблюдается для систем с размерами частиц от $1/4$ до $1/3 \lambda$. Теория Ми охватывает также системы с частицами, проводящими электрический ток, для которых формула Рэлея непригодна. Согласно теории Ми интенсивность светорассеяния проходит для проводящих частиц через максимум, положение которого зависит в основном от длины световой волны.

Для окрашенных зольей характерно не только светорассеяние, но также и светопоглощение. Светопоглощение в гомогенных системах (истинных растворах) описывается уравнением Бугера-Ламберта-Бера. Это уравнение применимо и для зольей, при условии, что концентрация золя и толщина коллоидного раствора, через который проходит свет, невелики. Учитывая светорассеяние в коллоидных системах, уравнение Бугера-Ламберта-Бера записывается в виде

$$I_n = I_o \cdot e^{-(A+k)cl} \quad (2)$$

где I_n – интенсивность света, прошедшего через коллоидный раствор; I_o – интенсивность падающего света; A – коэффициент истинного светопоглощения; k – коэффициент поглощения за счёт светорассеяния; c – молярная концентрация вещества; l – толщина слоя коллоидной системы, через который проходит свет.

Логарифмируя уравнение (2), получим: $\ln\left(\frac{I_o}{I_n}\right) = \varepsilon cl$

$\ln I_o / I_n = 2,3D$, D – оптическая плотность раствора или экстинкция. Уравнение (2) справедливо для монохроматического света, поэтому всегда следует указывать, при какой длине волны была определена оптическая плотность, и обозначить $D\lambda$.

$\ln I_o / I_n = D = \tau l$, где τ – мутность системы, l – толщина слоя системы.

Окраска коллоидных растворов, как и других дисперсных систем, связана с явлениями рассеяния и поглощения света. Поглощение света имеет четко выраженный избирательный характер. Рассеяние света придает коллоиду красноватую окраску в проходящем свете и голубоватую в рассеянном. В целом окраска коллоидных растворов определяется результирующей наложения двух эффектов – рассеяния и поглощения света. С изменением степени

дисперсности или формы частиц дисперсной фазы изменяется вклад обоих эффектов, что вызывает изменение окраски дисперсной системы.

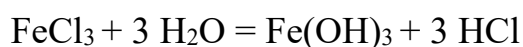
Таблица 5.

Значения $\varphi(z)$ и z

| $\varphi(z)$ | z | $\varphi(z)$ | z | $\varphi(z)$ | z |
|--------------|------|--------------|------|--------------|-------|
| 3,260 | 1,00 | 95,06 | 3,30 | 371,1 | 6,40 |
| 5,889 | 1,20 | 102,3 | 3,40 | 381,2 | 6,50 |
| 8,768 | 1,40 | 109,8 | 3,50 | 425,5 | 7,00 |
| 13,40 | 1,60 | 117,6 | 3,60 | 469,7 | 7,50 |
| 18,40 | 1,80 | 125,6 | 3,70 | 511,6 | 8,00 |
| 25,18 | 2,00 | 133,7 | 3,80 | 598,0 | 10,00 |
| 32,64 | 2,20 | 141,0 | 3,90 | 689,2 | 11,00 |
| 41,56 | 2,40 | 150,5 | 4,00 | 793,6 | 12,00 |
| 46,30 | 2,50 | 195,0 | 4,50 | 898,6 | 13,00 |
| 51,52 | 2,60 | 241,6 | 5,00 | 1002 | 14,00 |
| 62,44 | 2,80 | 289,0 | 5,50 | 1102 | 15,00 |
| 74,33 | 3,00 | 335,9 | 6,00 | 1201 | 16,00 |
| 81,23 | 3,10 | 344,3 | 6,10 | 1299 | 17,00 |
| 84,16 | 3,14 | 353,3 | 6,20 | 1398 | 18,00 |
| 87,90 | 3,20 | 359,1 | 6,30 | 1594 | 20,00 |

2. Экспериментальная часть

Определение оптической плотности золя проводится на фотоэлектрокалориметре. Исследуемый золь гидроксида железа получают гидролизом хлорида железа (III).



В коническую колбу на 250 мл внести 95 мл дистиллированной воды и нагреть до кипения. В кипящую воду добавить по каплям 5мл 10% раствора FeCl_3 , прокипятить раствор 1-2 минуты. Образуется красно-коричневый гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Полученный гидрозоль охладить и замерить его оптическую плотность на ФЭКе, используя зелёный светофильтр. Измерения проводить три раза и взять среднее значение D . Рассчитать средний размер коллоидных частиц и сделать вывод.

2.1. Обработка результатов эксперимента

Дано:

$d = 4,28 \text{ г/см}^3$ – плотность частиц дисперсной фазы;

l – см, толщина слоя коллоидной системы, через который проходит свет.

$\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + \lambda n_2^2} = 0,08$, где n_1 и n_2 – показатели преломления дискретной фазы и

среды соответственно.

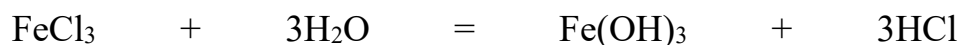
D – оптическая плотность (показания по ФЭКу).

$\lambda_{\text{зел.}} = 540 \text{ нм}$.

1. Определить мутность системы τ :

$$\tau = \frac{2,303 \cdot D}{l}$$

2. Определить C – концентрацию $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в г/см^3 .



$M_1 =$

$M_2 =$

$$c = \frac{x}{100} \text{ г/см}^3$$

m

x

$\rho \text{ 10\% р-ра FeCl}_3 = 1,025 \text{ г/см}^3$.

3. Концентрацию золя в г/см^3 переводят в t по уравнению:

$$t = \frac{c}{d}$$

4. Определить характеристическую мутность системы $[\tau]$

$$[\tau] = \frac{\tau}{t} = \frac{6\pi[\alpha]^2}{\lambda} \cdot \frac{\varphi(z)}{z}$$

5. Определить α :

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + \lambda n_2^2} \right)^2$$

6. Определить $\varphi(z)$:

$$\varphi(z) = \frac{[\tau] \cdot \lambda}{[\alpha]^2}$$

Значение z находится по таблице зависимости $\varphi(z)$ (см. таблицу 5) и далее по формуле $z = \frac{8\pi r}{\lambda}$ определить средний радиус частиц по формуле:

$$r = \frac{z \cdot \lambda}{8\pi}$$

7. Оценить полученные результаты и сделать вывод.

Контрольные вопросы

1. По какому признаку классифицируют дисперсные системы на лиофильные и лиофобные?
2. Какой размер имеют частицы в ультрамикроретерогенных (коллоидных) системах?
3. Какое из оптических явлений невозможно в коллоидно-дисперсных системах?
 - дифракция света;
 - отражение света от поверхности частиц;
 - поглощение света.
4. Согласно уравнению Рэлея интенсивность рассеянного света возрастает прямо пропорционально...
 - кубу диаметра частиц;
 - квадрату длины волны падающего света;
 - численной концентрации частиц

ЛИТЕРАТУРА

1. Белик В.В. «Физическая и коллоидная химия»: учебник/ В.В. Белик, К.И. Киенская М.:ИКЦ «Академия», 2008-288 с.
2. Ролдугин В.И. «Физикохимия поверхности»: учебник-монография/ В.И. Ролдугин – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2008-568 с.

Рябухова Татьяна Олеговна

Окишева Наталья Анатольевна

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Методические рекомендации

Ответственный за выпуск Рябухова Т.О.
Оригинал-макет Рябухова Т.О.

Подписано в печать _____
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать RISO.
Объем 1,5 печ.л. Тираж 100 экз. Заказ № 001.

413100, Россия, Саратовская область г. Энгельс, пл. Свободы, 17
ЭТИ (филиал) СГТУ

