**Лекция 7 Методы получения дисперсных систем и их устойчивость**

7.1 Методы получения дисперсных систем

7.2 Коагуляция гидрофобных золей, правило Шульце-Гарди

7.3 Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем

**7.1 Методы получения дисперсных систем**

Химическое вещество может быть получено в коллоидном состоянии при следующих условиях:

1) размеры частиц данного вещества должны быть доведены до коллоидных размеров (10−5–10−7см), что можно осуществить двумя методами: а) раздроблением частиц (**диспергирование**) вещества до размеров коллоидной степени дисперсности (дисперсионные методы); б) укрупнением молекул, атомов, ионов до частиц коллоидного размера (**конденсационные методы**);

2) присутствие стабилизатора, например, ионов электролитов, которые на поверхности коллоидных частиц образуют ионногидратную оболочку и создают заряд, препятствующий слипанию частиц при их взаимном столкновении в растворе;

3) коллоидные частицы (дисперсная фаза) должны обладать плохой растворимостью в дисперсионной среде, хотя бы в момент их получения. При соблюдении названных условий коллоидные частицы приобретают электрический заряд и гидратную оболочку, что препятствует выпадению их в осадок.

Дисперсионные методы получения коллоидных систем основаны на измельчении относительно крупных частиц вещества дисперсной фазы до коллоидных размеров путем механического, электрического, химического, ультразвукового диспергирования. К химическим методам диспергирования относится и т.н. метод самопроизвольного диспергирования. Например, путем растворения в воде можно получить коллоидные растворы крахмала, желатина, агар-агара и др. Самопроизвольное диспергирование совершается без внешних механических воздействий. Этот метод широко применяется для получения растворов высокомолекулярных веществ из твердых полимеров. Диспергирование требует вмешательства физико-химических факторов. Роль поверхностноактивных веществ ПАВ при использовании их в диспергировании:

1) разрушение крупных частиц;

2) стабилизация новых частиц адсорбционными слоями ПАВ;

3) предотвращение агрегации (укрупнения) частиц и налипания их на механические измельчители.

В природе дисперсные системы образуются при выветривании и эрозии почв, приливно-отливных явлениях, прибоях океанов, морей, рек и озер, которые дробят крупные камни в конечном счете до коллоидных частиц и др. процессы. В качестве стабилизаторов природных золей выступают электролиты и, реже, ПАВ.

Конденсационные методы основаны на переходе молекулярных или ионных растворов в коллоидные растворы за счет укрупнения частиц вещества дисперсной фазы, т.е. на реакциях, приводящих к возникновению твердого продукта. Их подразделяют на физические и химические.

Важнейшие физические методы – конденсация из пересыщенных растворов, паров и замена растворителя. Например, образование тумана, аэрозолей металлов и их соединений в дымах металлургических печей ‒ это конденсация из паров.

К конденсационным химическим методам относятся методы получения коллоидных растворов с помощью реакций окисления, восстановления, обменного разложения, гидролиза и др., а также метод пептизации. В результате всех химических реакций молекулярные или ионные растворы переходят в коллоидные путем перевода растворенных веществ в нерастворимое состояние. При химических методах получения дисперсных систем в качестве стабилизатора выступает одно из исходных веществ, которое берется в избытке.

*Метод окисления*. Он основан на реакциях окисления, в результате которых одно из веществ может быть получено в коллоидном состоянии. Например, при окислении сероводорода кислородом воздуха или оксидом серы (IV) можно получить золь серы:

2H2S + O2 → 2H2O + 2S

2H2S + SO2 → 2H2O + 3S

Параллельно протекают более сложные процессы, приводящие к образованию политионовых кислот H2S5O6, являющихся стабилизаторами. Строение мицеллы полученного золя можно представить следующей формулой:

  {[mS]∙nS5O62−∙2(n−x)H+}2x−∙2xH+

*Метод восстановления*. В качестве примера приведем реакцию получения золя золота путем восстановления его соли пероксидом водорода или формалином:

2HAuCI4 + 3H2O2 → 2Au + 8HCI + 3O2

2HAuCI4 + 3HCHO + 11KOH → 2Au + 3HCOOK + 8KCI + 8H2O

2KAuO2 + 3HCHO + K2CO3 → 2Au + 3HCOOK + KHCO3 + H2O

Строение мицеллы можно выразить формулой:

{[mAu]∙nAuO2 − ∙(n−x)K+ }x− ∙xK+

Реакцией восстановления были получены в коллоидном состоянии многие металлы, например, Au, Ag, Pt, Pd, Os, Hg и др.

*Метод обменного разложения*. В качестве примера можно назвать реакцию получения золя сульфата бария или иодида серебра по обменным реакциям (схемы мицелл представлены в лекции 6).

BaCI2 + K2SO4 → BaSO4 + 2KCI

AgNO3 + KCI → AgCI + KNO3

*Метод гидролиза*. Труднорастворимый гидроксид железа (III) образуется при гидролизе хлорида железа (III):

FeCI3 + 3HOH → Fe(OH)3 + 3HCI,

Fe(OH)3 + HCI → FeOCI + 2H2O

Образующаяся в результате этих реакций хлорокись железа диссоциирует частично на ионы:

FeOCI ↔ FeO+ + CI−

Эти ионы обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц гидроксида железа (III) Fe(OH)3, благодаря чему они удерживаются во взвешенном состоянии (схемы мицелл представлены в лекции 6).

*Метод пептизации или дезагрегации*. Пептизацией называют переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции. Может происходить при промывке осадков под влиянием пептизаторов, в качестве которых используются электролиты. Здесь не происходит изменение степени дисперсности частиц (т.е. не меняются размеры частиц) осадка, а только их *разъединение*. Поэтому метод пептизации в начальных стадиях – конденсационный, а в конечных – дисперсионный, занимает промежуточное положение между конденсацией и диспергированием. Примером золя, полученного методом пептизации, является синтез золя берлинской лазури.

В коллоидной химии различают следующие виды пептизации:

а) адсорбционную;

б) диссолюционную;

в) промывание осадка растворителем.

На предыдущей лекции рассматривали получение золей берлинской лазури, это метод адсорбционной пептизации. Электролит FeCI3 ‒ пептизатор.

Диссолюционная пептизация отличается от адсорбционной только отсутствием в готовом виде электролита-пептизатора. Рассмотрим на примере получения золя гидроксида железа (III).

{[mFe(ОН)3 ]∙nFeO+ ∙ (n−x)CI}x+ ∙xCI− .

Метод промывания осадка растворителем используется, если осадок получен при значительном избытке одного из реагентов. Это вызывает сжатие двойного электрического слоя. Ионы диффузного слоя проникают в адсорбционный и, в результате, заряд коллоидной частицы становится равным нулю:

{[mFe(ОН)3 ]∙nFe3+ ∙3nCI−}0 .

После промывания осадка растворителем мицеллы будут иметь вид:

{[mFe(ОН)3 ]∙nFe3+ ∙3(n−x)CI−}3х+3х CI−.

**7.2 Коагуляция гидрофобных золей, правило Шульце-Гарди**

Коагуляция ‒ слипание частиц дисперсной фазы друг с другом. Изменение дисперсности в процессе коагуляции можно обнаружить по увеличению мутности системы, изменением окраски и др.

П.А. Ребиндер и Е.Д. Щукин (1956) показали, что в лиофильных системах за счет взаимодействия твердых тел и жидкостей происходит сильное понижение поверхностного натяжения (твердое тело обнаруживает склонность к самодисперсированию до размеров частиц 10–5–10–6 см). У лиофобной коллоидной системы поверхность твердой фазы инертна по отношению к жидкой среде. Лиофобные дисперсные системы термодинамически неустойчивы из-за избытка поверхностной энергии ЕS в межфазных слоях.

Коагуляция наступает под влиянием различных факторов: старения коллоидной системы, изменения температуры (нагревание или замораживание), давления, механических воздействий, действия электролитов (важнейший фактор).

В природных условиях коагуляция коллоидов речных вод происходит под влиянием электролитов морской воды с образованием отмелей в дельтах рек. Например, дельта Нила образуется в результате слияния двух рек – Белого и Голубого Нила. Воды Белого Нила, вытекающие из болот, несут ряд органических веществ, которые частично защищают минеральные коллоиды. Благодаря защитному действию гуматов высокодисперсная водная система весьма устойчива, и воды Белого Нила характеризуются значительной мутностью. Воды Голубого Нила, стекая с горных хребтов Эфиопии, содержат много минеральных солей, вызывающих коагуляцию гидрофобных минеральных частиц. Поэтому воды Голубого Нила совершенно прозрачны. После слияния двух рек, вода Нила продолжает оставаться мутной, т.к. концентрация солей в воде Голубого Нила не достигает требуемого порога коагуляции. Коагуляция наступает лишь в устье, где речная вода встречается с солеными водами Средиземного моря, что способствует осаждению золей и образованию плодородных дельт. Коагуляция золей всегда наблюдается при взаимодействии их с более минерализованными водами. Так, коллоидный карбонат кальция выпадает в осадок вместе смешения относительно слабоминерализованных вод Каспийского моря и высокоминерализованных вод залива Кара-Богаз-Гол.

М.М. Шульце (конец 19 века), изучая коагулирующую силу различных катионов и анионов, установил, что она тем больше, чем выше валентность иона-коагулятора. Д. Гарди (1900) подтвердил результаты исследования Шульце и обобщил закономерности коагуляции золей электролитами.

Обобщенное правило Шульце-Гарди (или правило значности) гласит: *из двух ионов электролита коагулирующим действием обладает тот, знак которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы, причем это действие тем сильнее, чем выше валентность коагулирующего иона.*

Например, на положительно заряженный золь Fe(ОН)3 коагулирующее действие оказывают анионы, а на отрицательно заряженный золь As2S3 – катионы, т. е. противоионы электролита-коагулятора. Если принять коагулирующую способность однозарядного иона за единицу, то коагулирующая способность двухзарядного иона будет на порядок больше, а трехзарядного – на два порядка.

Для ионов одинаковой валентности коагулирующее действие возрастает с увеличением его радиуса и уменьшением степени гидратации. Катионы щелочных металлов по коагулирующей способности можно расположить в лиотропный ряд или ряд Гофмейстера:

Cs+>Rb+>K+>Na+>Li+

Аналогичные ряды установлены для многовалентных катионов и анионов. Многовалентные ионы имеют большую коагулирующую способность, чем одновалентные. Правило Шульце-Гарди имеет приближенный характер и описывает действие только ионов неорганических соединений. Исключение из правила Шульце-Гарди наблюдается при химическом взаимодействии электролита-коагулятора и коллоидной системы или при сверхэквивалентной адсорбции многовалентных катионов. Органические ионы обычно оказывают большее коагулирующее действие, чем соответствующие неорганические ионы. Это объясняется тем, что объемные органические ионы обладают сильной специфической адсорбируемостью и легче входят во внутреннюю часть двойного электрического слоя коллоидной частицы. Установлено, что в ряду органических ионов коагулирующее действие вырастает с повышением адсорбционной способности.

Взаимная коагуляция может происходить при смешивании двух (противоположно заряженных) золей. При сливании коллоидных растворов наблюдается перекрытие диффузных слоев и электрическое притяжение двух противоположно заряженных частиц, что приводит к агрегации системы (С.Е. Линдер, Г.В. Пиктон (1897)). Например, взаимная коагуляция происходит при смешивании коллоидных растворов Fe(ОН)3(+) и As2S3(–); AgI(+) и AgI(–). По данным Б.В. Дегтярина полная взаимная коагуляция наблюдается в тех случаях, когда заряды коллоидов противоположны по знаку и равны между собой.

Взаимная коагуляция золей широко распространена в природе и играет важную роль в ряде технологических процессов. Например, образование илистых отложений в дельтах рек связано со смешением речной и морской воды. Ионы солей морской воды адсорбируются на заряженных частицах коллоидов речной воды, в результате чего происходит их коагуляция. Этот процесс приводит к скоплению ила на дне. Важную роль играет процесс взаимной коагуляции в образовании почвенных коллоидов: часть содержащихся в почвах коллоидов возникает в результате взаимной коагуляции положительно заряженных золей Al(ОН)3 или Fe(ОН)3 и отрицательно заряженных золей SiO2 и гуминовых веществ.

Если один из коллоидов взят в избытке, например SiO2(–) и Fe(OH)3(+), то коагуляция не происходит, а наблюдается перезарядка коллоидных частиц. При действии на золь оксида кремния многозарядных противоионов-коагуляторов (Al3+, Fe3+…) за счет сверхэквивалентной адсорбции ζ-потенциал меняет знак. Например, если поместить частицы SiO2 в раствор AlCl3 происходит изменение строения ДЭС и состава мицеллы. Частицы, формула которых представлена ниже:

**{[mSiO2] nSiO–. (n – x)H+}x– xH+,** (стабилизатор n(≡SiOH))

первоначально заряженные отрицательно (ζ < 0) перезаряжаются

**{[mSiO2] nSiO–, yAl3+}+3y–n ∙ 3yCl–, nH+**

и начинают двигаться к отрицательному полюсу (ζ > 0). Здесь Ионы Al3+ условно можно назвать потенциалопределяющими (ПОИ) для нового золя.

Перезарядка коллоидных частиц наблюдается в природе при переходе воды из пресноводной среды в соленую морскую. В. Правдич (1970) установил, что если в пресной воде коллоидные частицы имели заряд минус, то в морской воде они были заряжены положительно. В пресной воде на отрицательных частицах идет адсорбция катионов, а в морской воде с изменением знака заряда частиц анионы адсорбируются, а катионы десорбируются.

Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако, заметное воздействие они оказывают при достижении определенной концентрации. Минимальная концентрация электролита, которая вызывает коагуляцию, получила название *порога коагуляции*, он обычно означается буквой ***γ*** и выражается в ммоль/л. Порог коагуляции определяется по началу помутнения раствора, по изменению его окраски или по началу выделения вещества дисперсной фазы в осадок.

При введении в золь электролита изменяется толщина двойного электрического слоя и величина электрокинетического ζ-потенциала. Коагуляция наступает не в изоэлектрической точке (ζ = 0), а при достижении некоторого достаточно небольшого значения   
дзета-потенциала (ζкр, критического потенциала).

Если │ζ│>│ζкр│, то золь сравнительно устойчив, при │ζ│<│ζкр│ золь быстро коагулирует.

Для многих систем ζкр ≈ 30 mB, для золей в устойчивом состоянии дзета-потенциал имеет значение 70 mB и выше.

Очевидно, что ζкр соответствует определенная минимальная критическая концентрация электролита Скр, называемая *порогом коагуляции*, который рассчитывается по формуле:

*γ=Скр∙V∙100 (ммоль/л).* (7.1)

ζкр оказался неодинаковым не только для различных золей, но и для одного золя с разными ионами-коагуляторами, поэтому в современных теориях ζ‒потенциалу отводится несколько меньшая роль.

Изложенные закономерности коагуляции лиофобных золей электролитами успешно объясняет теория ДЛФО (название сформировано по первым буквам фамилий создателей Б.В. Дерягиным, Л.Д. Ландау, Э. Фервеем и Я. Овербеком). Теоретические расчеты показывают, что энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает при достижении порога коагуляции, обратно пропорционального шестой степени валентности коагулирующего иона (закон шестой степени):

(7.2)

где ‒ константа, которая зависит от отношения зарядов катионов и анионов.

Соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехвалентных ионов будет иметь вид:

(7.3)

Это соотношение находится в соответствии с эмпирическим правилом Шульце-Гарди, и подтверждает данное правило теоретически.

**Коагуляция и дзета-потенциал**

Различают два вида коагуляции коллоидных растворов электролитами − *концентрационную и нейтрализационную*.

Концентрационная коагуляция связана с увеличением концентрации электролита, не вступающего в химическое взаимодействие с компонентами коллоидного раствора. Такие электролиты, как было сказано в лекции 6, называют индифферентными; они не имеют ионов, способных достраивать ядро мицеллы и вступать в реакцию с потенциалопределяющими ионами. При увеличении концентрации индифферентного электролита диффузный слой противоионов мицеллы сжимается, переходя в адсорбционный слой. В результате уменьшается электрокинетический потенциал, и он может стать равным нулю (*изоэлектрическое* состояние системы). С уменьшением электрокинетического потенциала агрегативная устойчивость коллоидного раствора снижается и при критическом значении дзета-потенциала начинается коагуляция. Термодинамический потенциал при этом не изменяется.

При нейтрализационной коагуляции ионы прибавляемого электролита нейтрализуют потенциалопределяющие ионы, уменьшается термодинамический потенциал и соответственно уменьшается и дзета-потенциал.

Когда в коллоидные системы вводят порциями электролиты, содержащие многозарядные ионы с зарядом, противоположным заряду частицы, 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 окончательно. Подобное явление могут вызывать и объемные органические ионы красителей и алкалоидов.

Рассмотрим механизм этого явления для золя с ζ = 0 (рисунок 7.1).

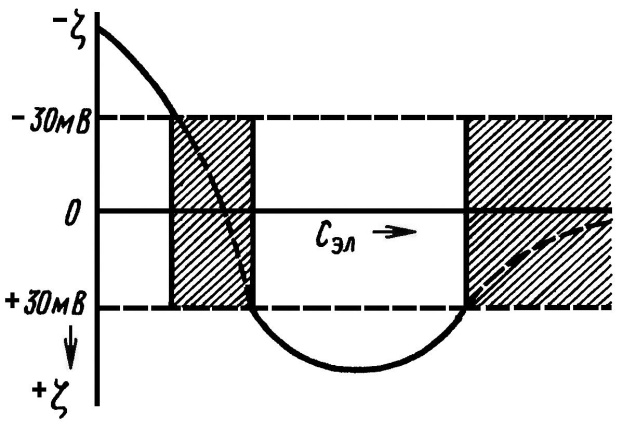


Рисунок 7.1 – Чередование зон устойчивости (без штриховки) с зонами коагуляции (заштрихованы) при введении в золь электролита

Вначале содержание введенного электролита многозарядных ионов недостаточно, чтобы скоагулировать золь; при этом дзета-потенциал частиц выше критического его значения ζ > ζкр и золь устойчив (первая зона от оси ординат без штриховки). Дальнейшее добавление электролита приводит к тому, что его ионы начинают проявлять коагулирующее действие. Указанный интервал концентраций (первая от оси ординат штрихованная зона) отвечает значениям электролитического потенциала частиц от критического дзета-потенциала ζкр одного знака (-ζкр). до ζкр противоположного знака (+ζкр), идет перезарядка коллоидных частиц. При последующем добавлении многозарядных ионов (+ζ) > (+ζкр) и золь становится опять устойчивым (вторая зона от оси ординат без штриховки). В этой зоне дзета-потенциал снова выше критического значения, но его знак обратен знаку дзета-потенциала частиц исходного золя. Если продолжать добавлять электролит, то многозарядные ионы снова и окончательно коагулируют золь (вторая от оси ординат штрихованная зона).

Влияние различных концентраций многозарядных ионов было отмечено давно, и оно получило название явления неправильных рядов. В то время перезарядка частиц золей была мало исследована и только потом выяснилось, что чередование зон устойчивости и неустойчивости при добавлении многозарядных ионов вполне закономерно и поэтому термин *неправильные ряды* должен рассматриваться как условный.

**7.3 Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции**

Процесс коагуляции всегда совершается в измеримый отрезок времени и поэтому, естественно, был поставлен вопрос и о количественном измерении скорости коагуляции, которая зависит не только от концентрации самого золя, но и от концентрации электролита-коагулятора.

График, характеризующий изменение скорости коагуляции в зависимости от концентрации электролита, представлен на рисунке7.2.

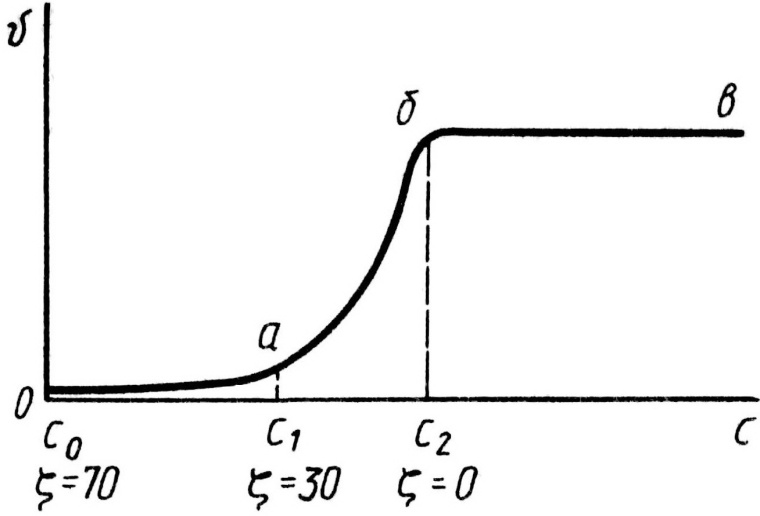


Рисунок 7.2 – Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции

На кривой *Оабв* отрезок *Оа* отвечает периоду скрытой коагуляции, ее еще называют зоной устойчивой. В точке *а*, которой отвечает значение критического дзета-потенциала, начинается явная коагуляция. На отрезке *аб* скорость коагуляции сильно зависит от концентрации электролита ‒ зона медленной коагуляции, причем скорость сначала быстро увеличивается, а затем (начиная с точки *б*) становится постоянной и, значит, независимой от концентрации электролита; в точке *б* значение дзета-потенциала равно нулю и отрезок *бв* соответствует быстрой коагуляции.

Теория быстрой коагуляции была разработана М.Смолуховским. Она основана на предположении, что в области быстрой коагуляции любое столкновение частиц приводит к их слипанию и что все мицеллы золя до коагуляции имеют одинаковый размер и сферическую форму. Число столкновений в единицу времени определяется интенсивностью броуновского движения частиц.

М. Смолуховский считал, что вокруг частицы существует силовое поле, которое действует в пределах с радиусом (*R+a*), где *R* – радиус шарообразной частицы, *а* – расстояние, на котором от поверхности частицы действуют силы притяжения. По М. Смолуховскому, для коагуляции достаточно, чтобы силовые поля двух частиц перекрывались. Для количественного описания коагуляции М.Смолуховский использовал уравнение формальной химической кинетики.

Так как при любом столкновении частиц уменьшается частичная концентрация в системе, уравнение скорости этого процесса можно рассматривать как реакцию второго порядка:

ʋ= (7.4)

где *k* – константа скорости,

*n* – число столкновений,

‒ концентрация частиц в системе.

М. Смолуховский установил, что на константу *k* влияют интенсивность броуновского движения, мерой которого служит коэффициент диффузии *D*, и радиус силового поля (*R+a).* Зависимость между ними можно представить следующим образом:

(7.5)

где *D* – коэффициент диффузии,

*(R+a)* – радиус силового поля,

*k* – константа скорости,

*π* − математическая величина, равная 3,14.

При условии, что начальное время t0=0, а начальная концентрация =0, тогда зависимость конечной концентрации от времени t равна:

(7.6)

где ‒ конечная концентрация,

‒ начальная концентрация,

k – константа скорости,

t – время.

Уравнение (7.6) называют основным уравнением Смолуховского.

М. Смолуховский развил теорию медленной коагуляции частиц, сохраняющих некоторую стабильность, предполагая, что не каждое столкновение частиц приводит к их слипанию. Если эффективной является лишь часть столкновений α, то константа скорости реакции уравнения (7.5) равна:

. (7.7)

А конечную концентрацию можно выразить следующим образом:

(7.9)

**Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем**

Обычные коллоидные системы гетерогенны, большей частью термодинамически неравновесны и агрегативно неустойчивы. Поэтому проблемы устойчивости и коагуляции коллоидных систем сложных растворов чрезвычайно важны. Устойчивость и коагуляция имеют огромное практическое значение в земледелии, биологии, геологии, технике.

В 1922 г. Н.П. Песков ввел в науку о коллоидах понятие о седиментационной (кинетической) и агрегативной устойчивости коллоидных систем. Седиментационная устойчивость обусловлена тем, что коллоидные частицы находятся в непрерывном броуновском движении, которое препятствует оседанию коллоидных частиц под влиянием силы тяжести. Устанавливается седиментационно-диффузное равновесие.

Кроме броуновского движения, факторами кинетической устойчивости являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды и т. д. Установлено, что чем меньше размер дисперсных частиц, тем выше устойчивость системы. Дисперсные системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть кинетически устойчивыми.

Агрегативная устойчивость характеризует способность коллоидных частиц противодействовать их слипанию, сохранять исходную дисперсность частиц и их равномерное распределение в дисперсионной среде. Агрегативная устойчивость объясняется наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединиться в более крупные частицы, а также наличием вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя. В настоящее время установлена прямая зависимость между толщиной сольватных (гидратных) оболочек, величиной ζ- потенциала и агрегативной устойчивостью данной коллоидной системы. Нарушение агрегативной устойчивости наступает вследствие самопроизвольных процессов коагуляции (слипание частиц) и коалесценции (слияние частиц) при достаточно высокой температуре при спекании твердых частиц. Укрупненные частицы быстро седиментируют, вызывая разрушение коллоидного раствора.

Современная теория устойчивости коллоидных систем разработана Б.В. Дерягиным, Л.Д. Ландау (1941) и позднее независимо от них Э. Фервеем и Я. Овербеком. В современной коллоидной химии теория устойчивости имеет сокращенное название ДЛФО (первые буквы фамилий создателей теории). Отметим, что теория ДЛФО основана на сопоставлении трёх основных факторов:

1) межмолекулярных сил притяжения коллоидных частиц вещества дисперсной фазы;

2) сил их электростатического отталкивания;

3) теплового (броуновского) движения коллоидных частиц.

Теория ДЛФО лежит в основе всех современных работ, посвященных устойчивости и коагуляции дисперсных систем.