



МИНОБРНАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Ка ф е д р а а н а л и т и ч е с к о й и ф и з и ч е с к о й х и м и и

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ

Методические указания
к лабораторной работе № 1

Самара

Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению методического совета ХТФ

УДК 543.18.076.5

Получение золей: Метод. указ.к лаб. работе №1 /Самар.гос.техн.ун-т; Сост. *Л.В. Кольцов, М.А. Лосева*. Самара, 2017. 13 с. Илл.

В методических указаниях Рассмотрены методы и способы получения золей. Приведены примеры.

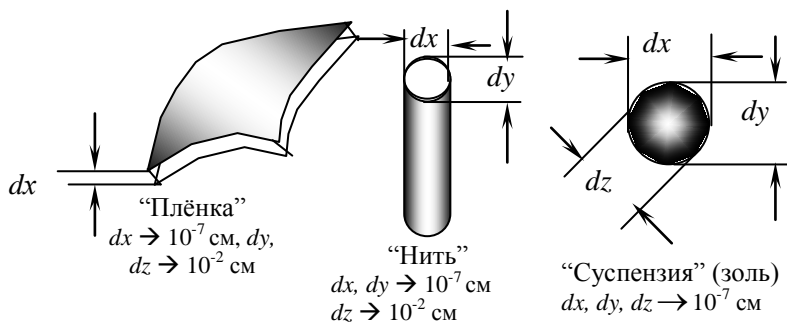
Методические указания рассчитаны на студентов, изучающих курс в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 19.03.01, 19.03.02 и специалитета по направлениям 04.05.01, 18.05.01.

УДК 543.18.076.5

Составители: канд. хим. наук М.А. Лосева, канд. хим. наук Л.В. Кольцов
Рецензент: канд. тех.наук А.Г. Назмутдинов

© Л.В. Кольцов, М.А. Лосева,
составление 2017
© Самарский государственный
технический университет, 2017

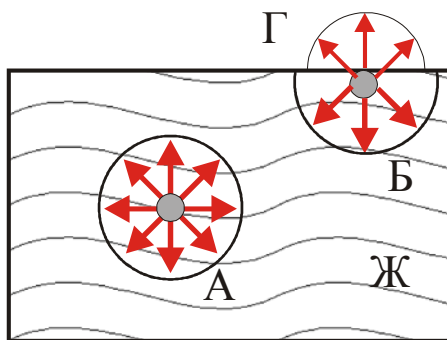
Коллоидными называют гетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды (газа, жидкости), в которой находится дисперсная фаза - частицы, нити, мембраны, имеющие хотя бы одно измерение (диаметр частиц, нитей или пор), находящееся в пределах 10^{-9} - 10^{-5} м.



Системы, имеющие размер частиц дисперсной фазы 10^{-7} - 10^{-9} м в коллоидных и 10^{-5} - 10^6 м в грубодисперсных системах, могут быть получены двумя путями: **конденсацией молекул** и **дроблением** более крупных частиц до нужной степени дисперсности.

Основным свойством лиофобных дисперсных систем является их термодинамическая неравновесность, связанная с большим запасом свободной поверхностной энергии на различной межфазной поверхности раздела. Поэтому в них самопроизвольно протекает процесс слипания частиц дисперсной фазы - коагуляция.

Рассмотрим причину возникновения избыточной энергии на поверхности раздела фаз. Представим систему, в которой одна из фаз – жидкость, а другая – газ (рис. 1). В глубине жидкости молекула А окружена со всех сторон такими же молекулами, воздействие которых



Р и с. 1. Образование избытка поверхностной энергии: А, Б - молекулы в объеме и на поверхности жидкости

взаимно компенсируется. Молекулы на поверхности одновременно взаимодействуют с молекулами жидкости и газа. Молекула Б поверхностного слоя взаимодействует со своими соседями, находящимися в газовой среде и в жидкости. Воздействие молекул жидкой фазы на молекулу Б значительно превышает воздействие на неё со стороны молекул газовой фазы. У этой молекулы в отношении молекул газовой фазы сохраняется такая же способность к взаимодействию, как и в отношении молекул жидкости. Для всех молекул поверхностного слоя нереализованная способность к взаимодействию со стороны одной из фаз (газовой в данном случае) и характеризует свободную поверхностную энергию [2].

Для придания частицам устойчивости против слипания (агрегативной устойчивости) необходимо создание на поверхности частиц защитных слоев: двойного электрического слоя (ДЭС), приводящего к возникновению электростатического отталкивания (электростатический фактор устойчивости), а также сольватных и адсорбционно-сольватных слоев, препятствующих в силу своих особых механических свойств соприкосновению и слипанию частиц (адсорбционно-сольватный и структурно-механический факторы устойчивости).

В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы различают золи суспензии (твердое в жидкости), эмульсии (жидкости в жидкости), аэрозоли (твердое в газе) и другие типы систем, в том числе растворы ВМС.

Таблица 1

Агрегатное состояние дисперсной фазы	Агрегатное состояние дисперсионной среды	Условное обозначение фаза/среда	Название системы
Г	Г	Г/Г	Аэрозоли
Ж	Г	Ж/Г	
Т	Г	Т/Г	
Г	Ж	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены
Ж	Ж	Ж/Ж	Эмульсии
Т	Ж	Т/Ж	Лиозоли, суспензии
Г	Т	Г/Т	Твердые пены
Ж	Т	Ж/Т	Твердые эмульсии
Т	Т	Т/Т	Твердые золи

Чаще других встречаются гидрозоли - твердые частицы, распределенные в воде (лиозоли – твердые частицы, распределенные в любой жидкости). Получают гидрозоли одним из двух принципиально различных методов:

- 1) диспергированием (раздроблением) макрочастиц до коллоидной степени дисперсности тем или иным способом;
- 2) агрегацией (конденсацией, кристаллизацией) атомов, ионов или молекул до коллоидной степени дисперсности.

1. Получение дисперсных систем путем конденсации

Конденсационный путь образования дисперсных систем связан с выделением фазы из гомогенной системы, находящейся в нестабильном 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 ($\mu_2 < \mu_1$). Однако этот выгодный в конечном счете процесс проходит через стадию, требующую затраты работы - стадию образования зародышей новой фазы, отделенных от старой фазы поверхностью раздела. Условия для возникновения зародышей новой фазы возникают в нестабильной системе в местах, где образуются местные пересыщения - флуктуации плотности (концентрации) достаточной величины.

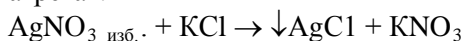
Пересыщение необходимо для образования зародыша новой фазы. Радиус равновесного зародыша новой фазы связан со степенью пересыщения: чем больше степень пересыщения, тем меньше равновесный размер зародыша, тем легче он образуется:

Размеры образующихся частиц зависят от условий проведения процесса конденсации, в принципе - от соотношения между скоростями двух одновременно идущих процессов: образования зародышей и роста их. Для получения мелких частиц (т.е. частиц дисперсной фазы в будущей дисперсной системе) необходимо значительное преобладание скорости первого процесса над скоростью второго. Практически такие условия создаются либо в весьма разбавленных растворах реагирующих веществ, либо, наоборот, в достаточно концентрированных растворах, когда образуется сразу много зародышей кристаллизации, не успевающих вырасти до больших размеров. В первом случае образуется золь, во втором - получается микрокристаллический осадок, который можно в определенных условиях перевести в коллоидный раствор.

1.1. Химическая конденсация

Если при химической реакции образуется труднорастворимое соединение, то оно при определенных условиях может быть получено в виде коллоидного раствора. Для этого нужно, во-первых, вести реакцию в разбавленном растворе, чтобы скорость роста кристаллических частиц была невелика, тогда частицы получаются мелкие (10^7 - 10^8 м) и системе будет обеспечена седиментационная устойчивость; во-вторых, одно из реагирующих веществ необходимо взять в избытке, чтобы на поверхности кристалла мог образоваться двойной электрический слой (ДЭС). Кристалл вместе с ДЭС называется мицеллой (стр. 2). Написанная таким образом формула мицеллы является только качественной, она позволяет судить о структуре поверхностных ионных слоев, но непригодна для количественной характеристики состава коллоидных частиц.

Чаще всего гидрозоль образуется в результате химической реакции, имеющей в продуктах реакции вещество, нерастворимое в воде, которое и образует исходный агрегат:

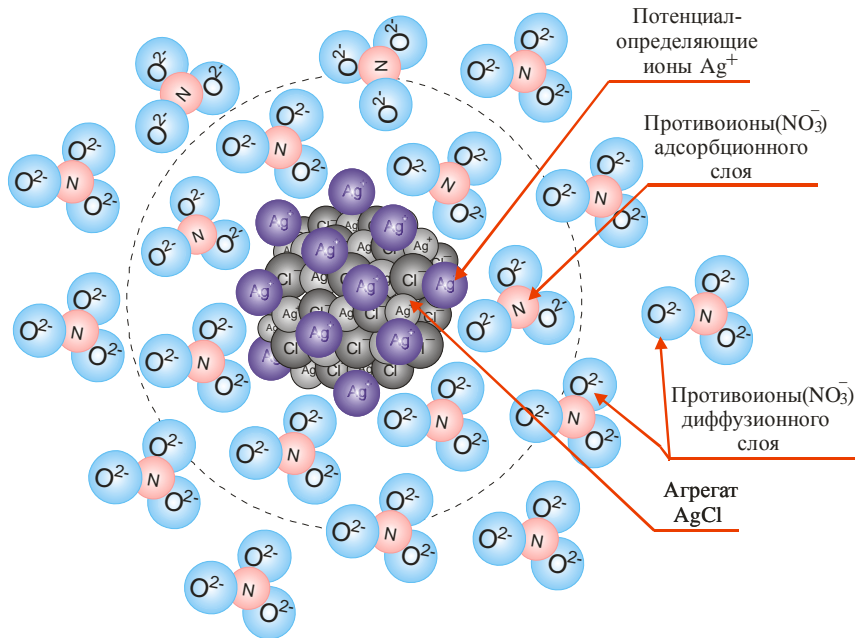


Избыток одного из исходных веществ берут для стабилизации образующегося гидрозоля. Механизм стабилизации связан с образованием электрического заряда на каждой части дисперсной фазы и двойного электрического слоя. Образующиеся при этом *коллоидные частицы* вместе с *диффузионным слоем* называют *мицеллами*.

Правила составления формул мицелл включают правило Фаянса-Панета, которое гласит, что ***непосредственно на агрегат адсорбируются ионы, которые имеют общую природу с кристаллической решеткой агрегата и концентрация которых в растворе наибольшая.*** Дальнейшая адсорбция обусловлена электростатическим притяжением ионов и определяется избытком тех или иных ионов в растворе.

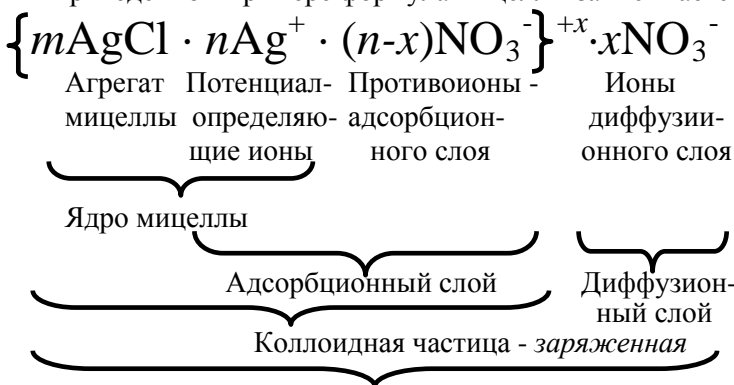
Стабилизация гидрозолей достигается за счет электростатического взаимного отталкивания коллоидных частиц, что препятствует дальнейшей агрегации частиц. Мицелла электрически нейтральна.

Для повышения стабильности гидрозоля применяют различные способы, например, удаляют загрязняющие его ионы электролитов, что приводит к повышению электрического заряда коллоидной частицы и, следовательно, к стабильности гидрозоля.



Р и с. 2. Строение мицеллы

В приведенном примере формула мицеллы записывается как



Здесь m – число молекул в агрегате;

n – число потенциалопределяющих ионов, адсорбирующихся на поверхности агрегата, концентрация которых в растворе наибольшая, ввиду избытка соли нитрата серебра в растворе;

$(n - x)$ – число противоионов адсорбционного слоя;

x – число противоионов диффузионного слоя.

1.2. Физическая конденсация

В основе способа лежит конденсация молекул одного вещества (будущей дисперсной фазы) в другом веществе (будущей дисперсионной среде). Практически это может быть осуществлено различными путями, например пропусканием паров одного вещества в другое.

Одним из примеров физической конденсации является метод замены растворителя: раствор какого-либо вещества постепенно, при перемешивании, прибавляют к жидкости, в которой это вещество нерастворимо. При этом происходит конденсация молекул и образование коллоидных частиц.

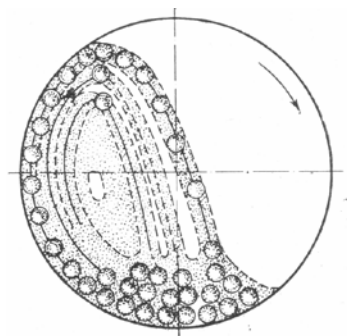
Таким способом можно получить гидрозолы серы, фосфора, канифоли, антрацена и других веществ, вливая их спиртовые растворы в воду. Частицы дисперсионной фазы в таких золях получают заряженными отрицательно, строение ДЭС недостаточно известно.

2. Получение дисперсных систем путем дробления

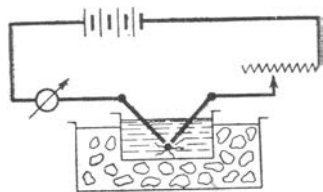
2.1. Механическое дробление

Механическое дробление осуществляется в различного рода мельницах – рис. 2 (для получения коллоидной дисперсности применяют коллоидные мельницы), с помощью ультразвука, в вольтовой дуге (рис. 3 - для получения зольей металлов) и т.д.

Дробление до частиц малых размеров требует большой затраты работы, так как поверхность раздела между фазами в таких системах должна быть очень велика. Обрабатываемые при дроблении частицы имеют тенденцию к самопроизвольному слипанию



Р и с. 2. Дробление в шаровой мельнице



Р и с. 3. Электрораспыление по Бредигу (с помощью вольтовой дуги)

(коагуляции), поэтому дробление следует проводить в дисперсионной среде в присутствии стабилизаторов - ионов или поверхностно-активных веществ. Дробление в присутствии ПАВ требует меньшей затраты работы. Эффект значительного понижения сопротивления твердых тел разрушению в результате адсорбции ПАВ был обнаружен П.А. Ребиндером и получил название *адсорбционного понижения прочности*.

2.2. Физико-химическое дробление осадков (пептизация)

Пептизацией называют дробление рыхлых осадков, в которых имеются отдельные частицы дисперсной фазы, разделенные прослойками дисперсионной среды. Их непосредственному соприкосновению мешают либо двойные электрические слои, либо сольватные оболочки на поверхности частиц. Они обеспечивают отталкивание частиц на близких расстояниях, тогда как на более далеких преобладают силы межмолекулярного притяжения, не дающие частицам разойтись за счет теплового движения,

Перевести такой осадок в коллоидный раствор (пептизировать его) можно тремя способами.

1. **Адсорбционная пептизация.** В этом случае отталкивание частиц осадка друг от друга вызывается ДЭС, образующимися на поверхности частиц за счет адсорбции ионов добавляемого электролита -пептизатора.

Например, к рыхлому свежему осадку гидроксида железа (III) прибавляют в качестве пептизатора раствор хлорида железа (III). Ионы Fe^{3+} , адсорбируясь на поверхности частиц $Fe(OH)_3$, способствуют образованию ДЭС; последние вызывают отталкивание частиц осадка и переводят их в раствор.

2. **Пептизация** путем **поверхностной диссоциации** связана с образованием ДЭС методом поверхностной диссоциации. Пептизатор здесь способствует процессу диссоциации с поверхности, вызывая образование растворимых соединений на поверхности частиц (например при добавлении кислоты или щелочи к амфотерному гидроксиду алюминия).

3. **Пептизация** путем **промывания осадка** применяется в том случае, когда на поверхности частиц в осадке есть двойные электрические слои, но они сжаты вследствие большой концентрации электролита. При промывании такого осадка водой концентрация электролита в нем уменьшается, двойные слои увеличивают свою толщину; силы электростатического отталкивания между частицами будут действовать на более далеких расстояниях и вызовут коллоидное растворение осадка.

Обычно в раствор переводится не весь осадок, а некоторая его часть, величина которой зависит от соотношения между количеством взятого осадка и концентрацией пептизатора.

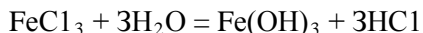
Максимальное количество перешедшего в раствор осадка соответствует некоторой средней концентрации пептизатора. Повышение концентрации пептизатора-электролита выше c_{cp} вызывает сжатие ДЭС на поверхностях частиц и уменьшает расстояния, на которых действуют силы электростатического отталкивания. В результате эффект пептизации уменьшается.

Следует иметь в виду, что в некоторых случаях дисперсные системы могут образовываться путем самопроизвольного диспергирования дис-

перной фазы в дисперсионной среде. Такие системы являются термодинамически равновесными и не требуют стабилизации; их называют *лиофильными* коллоидными системами.

Получение золя гидроксида железа (III)

Для получения гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ используют реакцию гидролиза хлорида железа (III):



При обычных условиях равновесие реакции сильно смещено влево.

Степень гидролиза может быть увеличена нагреванием и разбавлением раствора. Именно эти приемы используют при получении данного золя. Нагреть в химическом стакане на 300 мл дистиллированную воду в количестве 150 мл до кипения. После этого медленно добавить 10 мл 2%-ного раствора FeCl_3 . Обратите внимание на изменение цвета раствора после добавления раствора хлорида железа (III)!. Продолжить кипятить образующийся золь в течение 5 мин. После этого золь охладить до комнатной температуры, затем его слить в склянку для последующих опытов с ним. Записать общую формулу образующихся мицелл.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курс коллоидной химии. Фролов Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. М: Химия, 1982. 400 с.
2. Коллоидная химия. Зимон А.Д. – М.: Агар, 2003. – 320 с.
3. Практикум по коллоидной химии /Под ред. И.С. Лаврова. /М: Высш. школа, 1983. 216 с.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии /Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.; Химия, 1986, 216 с.

Получение золей

Составители: *КОЛЬЦОВ Леонид Валентинович*
ЛОСЕВА Марина Анатольевна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Лосева М.А.

Подписано в печать _____
Формат 60x84 1/16. Бумага типогр.№2. Печать офсетная.
Усл.п.л. _____. Усл.кр.-отт. 0,7. Уч.-изд.л. ____
Тираж 50 экз. С. – _____.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский государственный технический университет» 443100, г.Самара,
ул.Молодогвардейская, 244. Главный корпус