

## КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидные системы относятся к *дисперсным системам* – системам, где одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом. Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически всякая реальная система является дисперсной. Дисперсные системы классифицируют прежде всего по размеру частиц дисперсной фазы (или степени дисперсности); кроме того, их разделяют на группы, различающиеся по природе и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы, система называется взвесью или *суспензией*; если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то систему называют *эмульсией*. Эмульсии, в свою очередь, подразделяют на два типа: *прямые*, или "*масло в воде*" (когда дисперсная фаза – неполярная жидкость, а дисперсионная среда – полярная жидкость) и *обратные*, или "*вода в масле*" (когда полярная жидкость диспергирована в неполярной). Среди дисперсных систем выделяют также *пены* (газ диспергирован в жидкости) и *пористые тела* (твердая фаза, в которой диспергированы газ либо жидкость). Основные типы дисперсных систем приведены в табл.1.

По степени дисперсности выделяют обычно следующие классы дисперсных систем:

*Грубодисперсные системы* – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых превышает  $10^{-7}$  м.

*Коллоидные системы* – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет  $10^{-7} - 10^{-9}$  м. Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, т.е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы. Это обуславливает значительный вклад поверхностной фазы в состояние системы и приводит к появлению у коллоидных систем особых, присущих только им, свойств.

Иногда выделяют молекулярно(ионно)-дисперсные системы, которые, строго говоря, являются истинными растворами, т.е. гомогенными системами, поскольку в них нет поверхностей раздела фаз.

Коллоидные системы, в свою очередь, подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды – *лиофобные коллоидные растворы (золи)* и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые ранее называли *лиофильными коллоидами*. К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов. Леофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов *единицей структуры* является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – *мицелла*, для растворов ВМС – *макромолекула*.

**Таблица 1.** Основные типы дисперсных систем

| <i><b>Дисперсная фаза</b></i> | <i><b>Дисперсионная среда</b></i> | <i><b>Условное обозначение</b></i> | <i><b>Примеры дисперсных систем</b></i>                     |
|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Жидкость                      | Газ                               | ж/г                                | Туман, облака, жидкие аэрозоли                              |
| Твердое тело                  | Газ                               | т/г                                | Дым, пыль, твердые аэрозоли                                 |
| Газ                           | Жидкость                          | г/ж                                | Пены, газовые эмульсии                                      |
| Жидкость                      | Жидкость                          | ж/ж                                | Эмульсии (молоко, латекс)                                   |
| Твердое тело                  | Жидкость                          | т/ж                                | Суспензии, коллоидные растворы, гели, пасты                 |
| Газ                           | Твердое тело                      | г/т                                | Твердые пены, пористые тела (пенопласты, силикагель, пемза) |
| Жидкость                      | Твердое тело                      | ж/т                                | Жемчуг, опал                                                |
| Твердое тело                  | Твердое тело                      | т/т                                | Цветные стекла, сплавы                                      |

#### **4.2.1 Методы получения лиофобных коллоидов**

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем.

Методы получения коллоидных растворов также можно разделить на две группы: методы *конденсации* и *диспергирования* (в отдельную группу выделяется метод *пептизации*, который будет рассмотрен позднее). Еще одним необходимым для получения золей условием, помимо доведения

размеров частиц до коллоидных, является наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц.

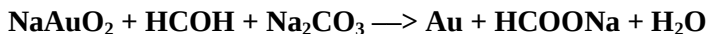
### ***Дисперсионные методы***

*Дисперсионные методы* основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании таким образом коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества в т.н. коллоидных мельницах, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

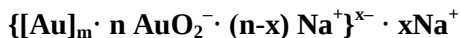
### ***Методы конденсации***

Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим – т.н. *методом замены растворителя*. В качестве примера можно привести получение золя канифоли, которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

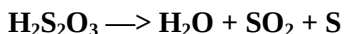
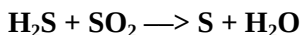
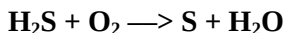
Коллоидные растворы можно получать также и *методом химической конденсации*, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д. Так, *красный золь золота* получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



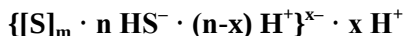
Строение мицеллы данного золя можно представить следующей схемой:



Аналогичным образом получают золь серебра из разбавленных растворов нитрата серебра. Золь серы может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе, действием на сероводород сернистого газа либо разложением тиосерной кислоты:

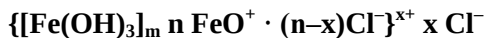


Строение золя серы можно представить схемой:



Золи могут быть получены также в результате реакций ионного обмена, в результате которых выделяется нерастворимая соль, образующая при определенных условиях коллоидный раствор; так получают, например, золь иодида серебра (см. ниже).

Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, золь гидроксида железа(III), имеющий следующее строение:

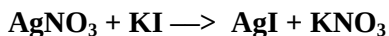


#### 4.2.2 Агрегативная устойчивость лиофобных коллоидов.

##### Строение коллоидной мицеллы

Леофобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и являются поэтому термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) – *коагуляцию зольей*. Тем не менее зольям присуща способность сохранять степень дисперсности – *агрегативная устойчивость*, которая обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.

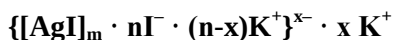
Строение структурной единицы леофобных коллоидов – *мицеллы* – может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере *гидрозоля иодида серебра*, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



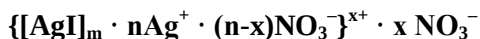
Коллоидная мицелла золя иодида серебра (см. рис. 4.9) образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов  $\text{Ag}^+$  или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы  $\text{Ag}^+$ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщающие ему этот

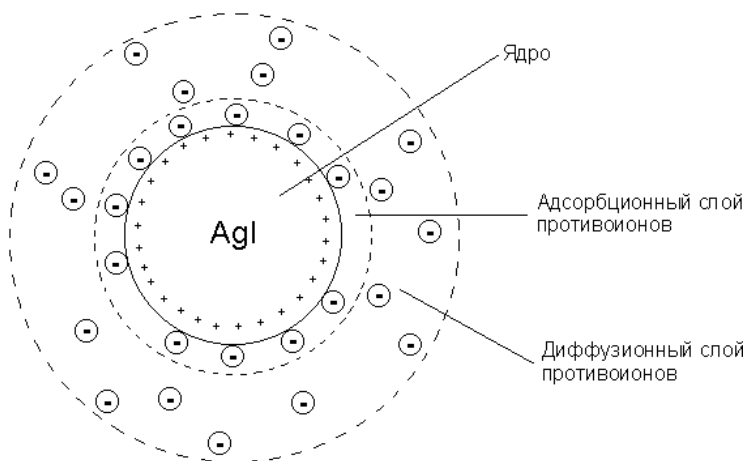
заряд, называются *потенциалопределяющими*, а сам заряженный кристалл – *ядром мицеллы*. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – *противоионы*; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. *адсорбционный слой противоионов*; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют *коллоидной частицей* или *гранулой*. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют *диффузный слой противоионов*; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы  $\Gamma$ , противоионы – ионы  $K^+$ ) может быть изображена следующим образом:



При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд:





**Рис. 4.9.** Строение коллоидной мицеллы

*Агрегативная устойчивость зелей обусловлена, таким образом, рядом факторов: во-первых, снижением поверхностной энергии дисперсной фазы (т.е. уменьшения движущей силы коагуляции) в результате образования двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов. Еще одна причина устойчивости коллоидов связана с процессом гидратации (сольватации) ионов. Противоионы диффузного слоя сольватированы; эта оболочка из сольватированных противоионов также препятствует слипанию частиц.*

#### **4.2.3 Коагуляция лиофобных коллоидов**

Коагуляцией называется процесс слипания частиц с образованием крупных агрегатов. В результате коагуляции система теряет свою седиментационную устойчивость, так как частицы становятся слишком крупными и не могут участвовать в броуновском движении.

Коагуляция является самопроизвольным процессом, так как она

приводит к уменьшению межфазной поверхности и, следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энергии.

Различают две стадии коагуляции.

1 стадия – скрытая коагуляция. На этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют своей седиментационной устойчивости.

2 стадия - явная коагуляция. На этой стадии частицы теряют свою седиментационную устойчивость. Если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды, образуется осадок.

Причины коагуляции многообразны. Едва ли существует какое либо внешнее воздействие, которое при достаточной интенсивности не вызывало бы коагуляцию.

### ***Правила коагуляции:***

1. Все сильные электролиты, добавленные к золю в достаточном количестве, вызывают его коагуляцию.

Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется порогом коагуляции  $С_k$ .

Иногда вместо порога коагуляции используют величину  $V_k$ , называемую коагулирующей способностью. Это объем золя, который коагулирует под действием 1 моля электролита:

$$V_k = \frac{1}{C_k},$$

т.е. чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность электролита.

2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого совпадает по знаку с зарядом противоиона мицеллы лиофобного золя. Этот ион называют ионом–коагулянтom.

3. Коагулирующая способность иона–коагулянта тем больше, чем больше заряд иона.

Количественно эта закономерность описывается эмпирическим правилом Шульце – Гарди:

$$C_K^I : C_K^{II} : C_K^{III} = 1 : \left(\frac{1}{2^6}\right) : \left(\frac{1}{3^6}\right) \quad \text{или} \quad C_K = \alpha \left(\frac{1}{Z^6}\right).$$

где  $\alpha$  - постоянная для данной системы величина;

$Z$  – заряд иона – коагулянта;

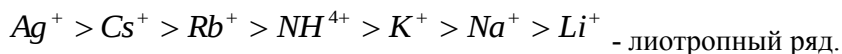
$C_K^I : C_K^{II} : C_K^{III}$  - порог коагуляции однозарядного, двухзарядного, трехзарядного иона-коагулянта.

Правило устанавливает, что коагулирующие силы иона тем больше, чем больше его валентность. Экспериментально установлено, что ионы с высшей валентностью имеют значение порога коагуляции ниже, чем ионы с низшей. Следовательно, для коагуляции лучше брать ионы с высшей степенью окисления. Если валентность ионов одинакова, то коагулирующая способность зависит от размеров и степени гидратации ионов. Чем больше радиус иона, тем больше его коагулирующая способность. По этому правилу составлены лиотропные ряды. Органические ионы-коагулянты, как правило, лучше коагулируют гидрозоли, чем неорганические, т.к. они легко поляризуются и адсорбируются. С точки зрения двойного электрического слоя (ДЭС) считается, что коагуляция идет в том случае, когда  $\zeta$ -потенциал  $> 30$  мВ.

Коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше его кристаллический радиус. Причина с одной стороны, в большой поляризуемости ионов наибольшего радиуса, следовательно, в их способности притягиваться поверхностью, состоящей из ионов и полярных

молекул. С другой стороны, чем больше радиус иона, тем меньше, при одной и той же величине заряда, гидратация иона. Гидратная же оболочка уменьшает электрическое взаимодействие. Коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с неорганическими ионами.

Для однозарядных неорганических катионов коагулирующая способность убывает в следующем порядке:



При увеличении концентрации иона-коагулянта  $\zeta$  – потенциал мицеллы золя уменьшается по абсолютной величине. Коагуляция может начинаться уже тогда, когда  $\zeta$  – потенциал снижается до 0,025 – 0,040 В (а не до нуля).

### ***Механизм и кинетика коагуляции зольей электролитами***

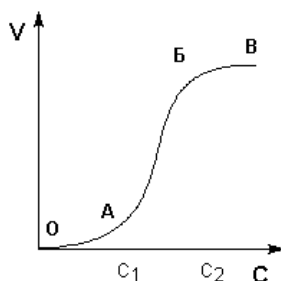
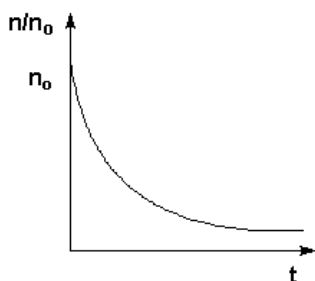
Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя. При добавлении к золю раствора электролита имеющееся равновесие адсорбции – десорбции между противоионами адсорбционного и диффузного слоев смещается в сторону адсорбции вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к

снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.

Очевидно, что, поскольку при адсорбции многозарядных противоионов заряд коллоидной частицы уменьшается быстрее, чем при адсорбции того же числа однозарядных противоионов; адсорбируемость неорганических ионов с увеличением их заряда также возрастает. Следствием этого и является тот факт, что величина порога коагуляции для неорганических ионов будет тем меньше, чем больше заряд иона-коагулянта (величина порога коагуляции  $\gamma$  обратно пропорциональна заряду иона-коагулянта в шестой степени з6).

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции золя электролитами зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимости отношения концентрации коллоидных частиц  $n$  к их начальной концентрации  $n_0$  от времени  $t$ ) и кривой зависимости скорости коагуляции  $V$  от концентрации электролита  $C$  показан на рисунках 4.10-4.11. На кривой ОАБВ (рис. 4.11) отрезок ОА отвечает периоду скрытой коагуляции, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита  $C_1$  начинается явная коагуляция; на участке АВ скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке БВ скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита  $C_2$  величина  $\zeta$ -потенциала становится равной

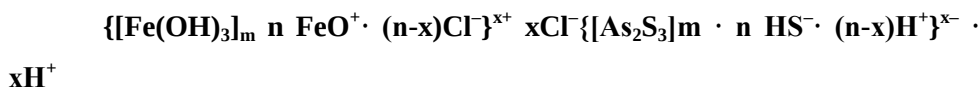
нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.



**Рис. 4.10** Коагуляционная кривая. **Рис. 4.11** Зависимость скорости коагуляции от концентрации.

### ***Взаимная коагуляция зольей***

Коагуляция золя может быть вызвана его взаимодействием с другим золем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золя гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным золем сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида. Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы зольей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из

золей является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

### ***Старение золей и пептизация***

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной старения золей – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) золей. Автокоагуляция золей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. Одной из основных причин старения золей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра.

*Пептизацией* (деагрегацией) называется процесс расщепления коагулировавшего золя (коагулята) на первичные частицы – процесс, противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной (т.е. когда еще не произошло полного сращивания частиц и они слабо связаны друг с другом). Различают непосредственную и опосредованную пептизацию.

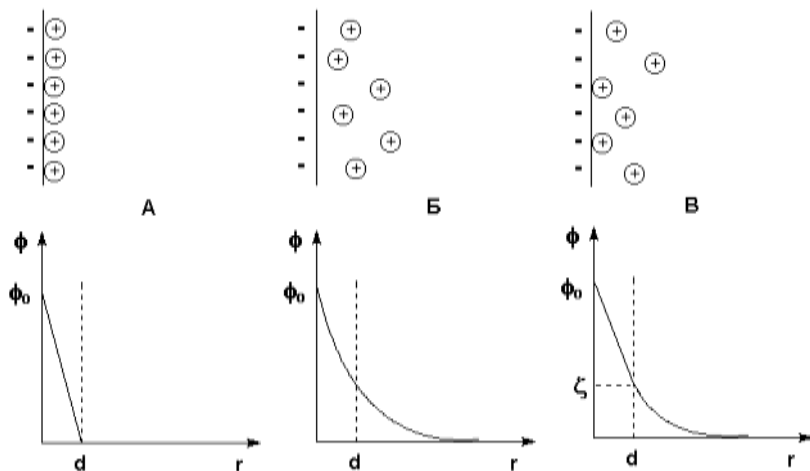
*Непосредственная пептизация* происходит в результате добавления к коагуляту электролита, содержащего потенциалопределяющий ион; в результате его специфической адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы их заряд вновь увеличивается, толщина двойного электрического слоя возрастает. Это приводит к тому, что силы отталкивания между частицами начинают преобладать над силами притяжения; происходит деагрегация – распад образовавшегося ранее агрегата из слипшихся частиц.

*Опосредованная пептизация* вызывается добавлением в систему вещества, химическое взаимодействие которого с поверхностью коагулята приводит к высвобождению потенциалопределяющих ионов. Например, коагулировавший золь гидроксида железа(III) может быть пептизирован добавлением в систему либо какой-либо соли железа (непосредственная пептизация), либо соляной кислоты (опосредованная пептизация).

#### **4.2.4 Двойной электрический слой и электрокинетические явления**

При рассмотрении строения мицеллы было показано, что на поверхности лиофобных коллоидов образуется двойной электрический слой. Первая *теория строения ДЭС* была развита Гельмгольцем и Перреном; в их представлении двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС  $\phi$  в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности  $r$  (рис. 4.12а).

Позднее Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную *ионную атмосферу*. Уменьшение электрического потенциала ДЭС  $\phi$  с увеличением расстояния  $r$  в этом случае происходит нелинейно (рис. 4.12б).

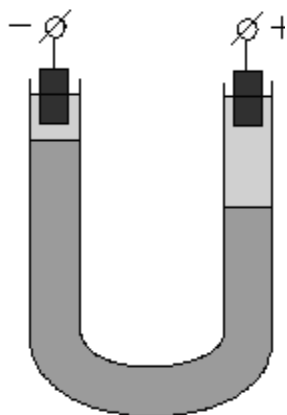


**Рис. 4.12** Строение ДЭС: а) – по Гельмгольцу и Перрену, б) – по Гуи и Чепмену, в) – по Штерну. Вверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния

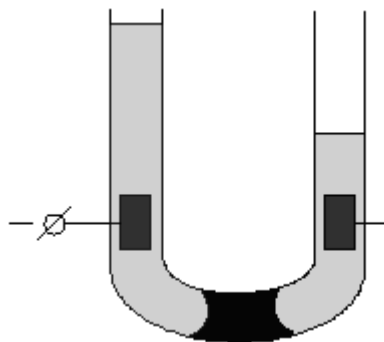
Предложенная Штерном модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как *адсорбцию* противоионов, так и их *тепловое движение*. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя т.н. слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (т.н. слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют *электрокинетическим потенциалом* (см. рис.4.12в). Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой  $\zeta$  (дзета) и называют поэтому дзета-потенциалом. Поскольку  $\zeta$ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине.

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к

противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами – в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую. Сила, с которой электрическое поле действует на частицы и, следовательно, скорость движения частиц, очевидно, будет пропорциональна  $\zeta$ -потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется *электрофорезом*. Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U-образную трубку какой-либо окрашенный золь, поверх которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, в другом – опускаться (рис. 4.13). Если поместить в U-образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить её водой, то при наложении разности потенциалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня жидкости, в другом – его опускание (рис. 4.14). Движение дисперсной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы (в рассмотренном случае – относительно поверхности пористых тел) называется *электроосмосом*. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название *электрокинетических явлений*.



**Рис. 4.13** Схема опыта по электрофорезу



**Рис. 4.14** Схема опыта по электроосмосу

Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля  $E$  и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды  $\epsilon$  и обратно пропорциональны вязкости среды  $\eta$ . Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе  $U$  связана с величиной  $\zeta$ -потенциала *уравнением Гельмгольца-Смолуховского* ( $K$  – постоянная, зависящая от формы частиц дисперсной фазы; для сферических частиц  $K = 6$ ):

$$\zeta = \frac{K\pi\eta U}{\epsilon \cdot E} \quad (\text{IV.20})$$

Обратные электрофорезу и электроосмосу электрокинетические явления (т.н. электрокинетические явления второго рода) называются соответственно потенциал седиментации и потенциал протекания. *Потенциал седиментации* (эффект Дорна) – возникновение разности

потенциалов при вынужденном движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды (например, под действием силы тяжести). *Потенциал протекания* (эффект Квинке) есть явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (например, при продавливании электролита через пористое тело).

#### 4.2.5 Кинетическая устойчивость зелей. Седиментация

Частицы дисперсной фазы одновременно испытывают действие силы земного притяжения и архимедовой силы; в зависимости от соотношения плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы равнодействующая этих сил будет вынуждать частицы к оседанию либо всплытию. Процесс оседания либо всплытия коллоидных частиц в золе называется *седиментацией*. Однако седиментации всегда противодействует другой процесс, стремящийся к равномерному распределению коллоидных частиц по всему объему раствора – *диффузия*, осуществляемая под действием *броуновского движения частиц*. Соотношение между этими двумя процессами определяет *кинетическую устойчивость зелей* – способность коллоидных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не подвергаясь седиментации.

В статистической теории броуновского движения, развитой А. Эйнштейном, вводится понятие средний сдвиг  $\pm \Delta x$ , представляющий собой проекцию расстояния между положениями частицы  $X_1$  и  $X_2$ , в которых частица находилась во время двух последовательных наблюдений через время  $t$ . Значение квадрата среднего сдвига можно найти по *уравнению*

Эйнштейна, связывающего  $\Delta x^2$  с температурой  $T$ , радиусом взвешенных частиц  $r$  и вязкостью среды  $\eta$ :

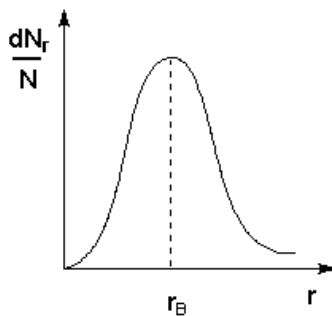
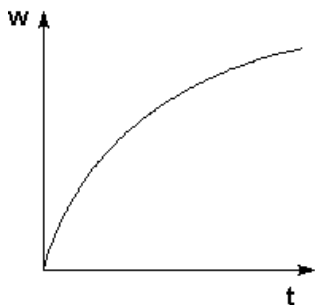
$$\frac{\Delta x^2}{t} = \frac{RT}{3\pi N_A \eta r} \quad (\text{IV.21})$$

Средний сдвиг частицы связан с коэффициентом диффузии  $D$ , который может быть рассчитан по уравнению (IV.22):

$$\Delta x^2 = 2Dt \quad (\text{IV.22})$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (\text{IV.23})$$

Как видно из уравнения (IV.23), величина коэффициента диффузии определяется отношением тепловой энергии молекул  $kT$  и вязкостного сопротивления диффузии со стороны среды. Поскольку процесс диффузии проявляется тем сильнее, чем меньше масса коллоидных частиц, более крупные частицы оседают либо всплывают в первую очередь. Кинетическая устойчивость золя, таким образом, прямо пропорциональна степени дисперсности золя. Заметное оседание частиц в системе, обладающей высокой кинетической устойчивостью, можно вызвать при помощи центрифугирования золя, используя значительные по величине центробежные силы, что многократно увеличивает силу, действующую на частицу и способствующую её оседанию (современные ультрацентрифуги работают при ускорениях свыше 400000g).



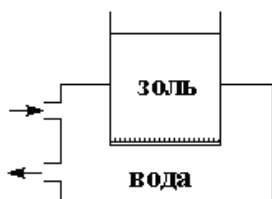
**Рис. 1** Кривая седиментации    **Рис. 2** Кривая распределения

Методы седиментации и ультрацентрифугирования применяются для изучения полидисперсности коллоидных систем, обусловленной существованием в коллоидных системах частиц различных размеров. Изучение полидисперсности коллоидных систем для установления количественного распределения частиц по размерам (т.н. кривых распределения) – седиментационный анализ – производится при помощи измерения возрастания веса осевших частиц  $w$  со временем. По результатам такого исследования строят кривые седиментации (рис. 4.15). Проводя анализ кривой седиментации, можно рассчитать кривую распределения для данной системы, которая характеризует относительное содержание в системе частиц разного размера (рис. 4.16). Обычно кривые распределения содержат один максимум, который соответствует  $r_B$  – наиболее вероятному радиусу частиц дисперсной фазы.

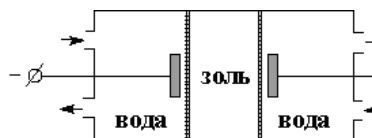
#### 4.2.6 Очистка коллоидных систем

Некоторые молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем используют для очистки зелей от электролитов и молекулярных примесей, которыми полученные золи часто бывают загрязнены. Наиболее

распространенными методами очистки коллоидных систем являются *диализ*, *электродиализ* и *ультрафильтрация*, основанные на свойстве некоторых материалов – т.н. полупроницаемых мембран (коллодия, пергамента, целлофана и т.п.) – пропускать ионы и молекулы небольших размеров и задерживать коллоидные частицы. Все полупроницаемые мембраны представляют собой пористые тела, и непроницаемость их для коллоидных частиц обусловлена тем, что коэффициент диффузии для коллоидных частиц значительно (на несколько порядков) меньше, чем для ионов и молекул, имеющих намного меньшие массу и размеры. Прибор для очистки золь методом диализа называется диализатором; простейший диализатор представляет собой сосуд, нижнее отверстие которого затянуто полупроницаемой мембраной (рис. 4.17). Золь наливают в сосуд и помещают последний в ёмкость с дистиллированной водой (обычно проточной); ионы и молекулы примесей диффундируют через мембрану в растворитель.



**Рис. 4.17** Схема диализатора



**Рис. 4.18** Схема

электродиализатора

Диализ является очень медленным процессом; для более быстрой и полной очистки золь применяют электродиализ. Электродиализатор состоит из трех частей; в среднюю часть, отделенную от двух других полупроницаемыми мембранами, за которыми помещены электроды, наливается золь (рис. 4.18). При подключении к электродам разности

потенциалов катионы содержащихся в золе электролитов диффундируют через мембрану к катоду, анионы – к аноду. Преимущество электродиализа заключается в возможности удаления даже следов электролитов (необходимо помнить, что степень очистки ограничивается устойчивостью коллоидных частиц; удаление из золя ионов-стабилизаторов приведет к *коагуляции*).

Еще одним методом очистки золей является ультрафильтрация – отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования под давлением через полупроницаемые мембраны. При ультрафильтрации коллоидные частицы остаются на фильтре (мембране).

#### **4.2.7 Оптические свойства коллоидных систем**

Особые оптические свойства коллоидных растворов обусловлены их главными особенностями: *дисперсностью* и *гетерогенностью*. На оптические свойства дисперсных систем в значительной степени влияют размер и форма частиц. Прохождение света через коллоидный раствор сопровождается такими явлениями, как поглощение, отражение, преломление и рассеяние света. Преобладание какого-либо из этих явлений определяется соотношением между размером частиц дисперсной фазы и длиной волны падающего света. В *грубодисперсных системах* в основном наблюдается *отражение* света от поверхности частиц. В *коллоидных растворах* размеры частиц сравнимы с длиной волны видимого света, что предопределяет *рассеяние* света за счёт дифракции световых волн.

Светорассеяние в коллоидных растворах проявляется в виде *опалесценции* – матового свечения (обычно голубоватых оттенков), которое хорошо заметно на тёмном фоне при боковом освещении золя. Причиной опалесценции является рассеяние света на коллоидных частицах за счёт

дифракции. С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление – *эффект Тиндаля*: при пропускании пучка света через коллоидный раствор с направлений, перпендикулярных лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса.

Процесс дифракционного светорассеяния на частицах, размер которых значительно меньше длины волны описывается *уравнением Рэлея*, связывающим интенсивность рассеянного единицей объёма света  $I$  с числом частиц в единице объёма  $\nu$ , объёмом частицы  $V$ , длиной волны  $\lambda$  и амплитудой  $A$  падающего излучения и показателями преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды  $n_1$  и  $n_2$  соответственно:

$$I = \frac{24 \nu \pi^2 V^2 A^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right) \quad (IV.24)$$

Из уравнения (IV.18) видно, что, чем меньше длина волны падающего излучения, тем больше будет рассеяние. Следовательно, если на частицу падает белый свет, наибольшее рассеивание рассеяние будут испытывать синие и фиолетовые компоненты. Поэтому в проходящем свете коллоидный раствор будет окрашен в красноватый цвет, а в боковом, отраженном – в голубой.

На сравнении интенсивности светорассеяния зольей, один из которых имеет известную концентрацию (степень дисперсности), основан метод определения концентрации либо степени дисперсности золя, называемый нефелометрией. На использовании эффекта Тиндаля основывается *ультрамикроскоп* – прибор, позволяющий наблюдать коллоидные частицы размером более 3 нанометров в рассеянном свете (в обычном микроскопе можно наблюдать частицы с радиусом не менее 200 нм из-за ограничений, связанных с разрешающей способностью оптики).