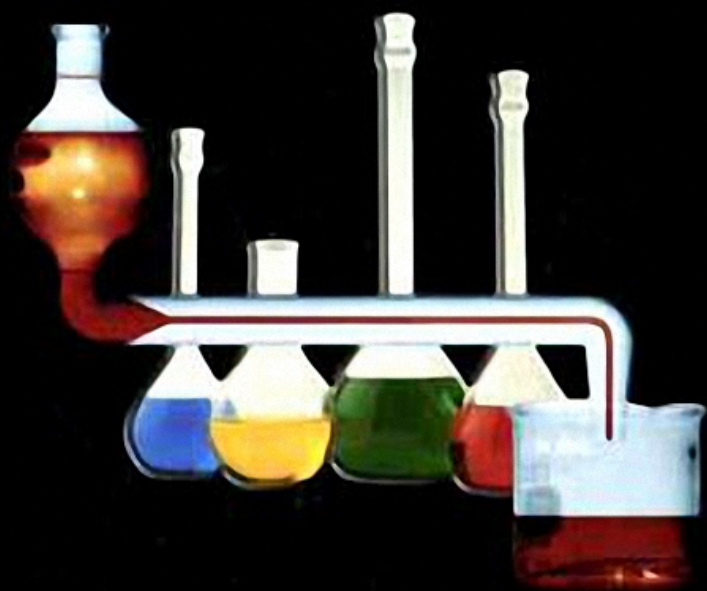


ПРАКТИКУМ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ





ПРАКТИКУМ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Под редакцией
М. И. ГЕЛЬФМАНА



*Рекомендовано Сибирским региональным
учебно-методическим центром высшего
профессионального образования для межвузовского использования
в качестве учебного пособия для студентов (бакалавров, преподавателей)
технологических специальностей высших учебных заведений
по программам курса «Коллоидная химия»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР
2005

ББК 24.6

П 69

П 69 Практикум по коллоидной химии: Учебное пособие / Под ред. М. И. Гельфмана. — СПб.: Издательство «Лань», 2005. — 256 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 5-8114-0603-7

Предлагаемое вниманию читателя учебное пособие содержит описание более 30 лабораторных работ по основным разделам курса коллоидной химии. Каждая глава пособия, помимо экспериментальной части, содержит изложение теоретических основ и вопросы для самоконтроля. Содержание последней главы составляют лабораторные работы для учебно-исследовательского практикума студентов.

Пособие предназначено для студентов технологических специальностей и направлений.

ББК 24.6

Коллектив авторов:

*М. И. Гельфман, Н. В. Курсанова, О. В. Ковалевич,
О. В. Салищева, Л. И. Холохонова, Н. В. Розаленок*

Рецензенты:

Т. Г. ЧЕРКАСОВА — зав. кафедрой химии и технологии неорганических веществ Кузбасского Государственного Технического Университета, доктор химических наук, профессор, действительный член РАЕН;

Б. А. СЕЧКАРЕВ — доктор химических наук, профессор, действительный член МАН ВП, проректор по научной работе Кемеровского Государственного Университета

Генеральный директор *А. Л. Кноп*. Директор издательства *О. В. Смирнова*
Художественный редактор *С. Л. Шапиро*. Редактор *О. П. Панайотти*
Корректор *И. А. Короткова*. Подготовка иллюстраций *В. В. Воскресенская*
Верстальщик *С. Ю. Малахов*. Выпускающие *Н. К. Белякова, О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.001665.03.02
от 18.03.2002 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lpbl.spb.ru; www.lanpbl.spb.ru. 192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.

Издательство: тел./факс: (812)567-29-35, 567-05-97, 567-92-72;
pbl@lpbl.spb.ru; print@lpbl.spb.ru

Книги издательства «Лань» можно приобрести в оптовых книготорговых организациях:

ООО «ЛАНЬ-ТРЕЙД». 192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13,
тел./факс: (812)567-54-93, тел.: (812)567-85-78, (812)567-14-45, 567-85-82, 567-85-91;
trade@lanpbl.spb.ru; www.lanpbl.spb.ru/price.htm

ООО «ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, 6/19,
тел.: (095)178-65-85, 178-57-04; lanpress@ultimanet.ru

ООО «ЛАНЬ-ЮГ». 350072, Краснодар, ул. Жлобы, 1/1, тел.: (861)274-10-35;
lankrd98@mail.ru

Оформление обложки:
С. ШАПИРО, А. ЛАПШИН

Охраняется законом РФ об авторском праве. Воспроизведение всей книги или любой ее части запрещается без письменного разрешения издателя. Любые попытки нарушения закона будут преследоваться в судебном порядке.

© Издательство «Лань», 2005
© Коллектив авторов, 2005
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2005



ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое пособие написано в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта курса «Коллоидная химия» для технологических направлений и специальностей высших учебных заведений.

Пособие состоит из шести глав.

В главе 1 приводятся лабораторные работы, при выполнении которых студенты подробно знакомятся с методами измерения поверхностного натяжения и исследования поверхностных явлений на границах раздела различных фаз. Предлагаются также лабораторные работы, посвященные количественному изучению адсорбции из растворов и разделению неорганических и органических веществ методами хроматографии.

Лабораторные работы, описанные в главе 2, посвящены способам получения коллоидных растворов и исследованию их свойств с помощью различных физико-химических методов (нефелометрия, турбидиметрия, электрофорез). Особое внимание уделено работам, в которых изучается устойчивость коллоидных систем.

В главе 3 объединены работы, связанные с изучением свойств растворов коллоидных поверхностно-активных веществ, их способности к мицеллообразованию. На основании результатов измерения проводимости, поверхностного натяжения, оптической плотности растворов студенты должны определить критическую концентрацию мицеллообразования, мицеллярную массу образующихся частиц, термодинамические параметры процесса.

Работы, приведенные в главе 4, направлены на изучение специфических свойств растворов полимеров: набухания,

студнеобразования и определение изоэлектрической точки белка.

Глава 5 содержит подробное описание свойств микрогетерогенных систем: суспензий, эмульсий, пен и порошков.

Каждая из пяти глав начинается с теоретической части, где достаточно подробно изложены основы соответствующего раздела курса коллоидной химии, что позволит студентам сознательно и успешно выполнить лабораторные работы без привлечения учебников.

Далее следует экспериментальная часть, где описаны теоретические основы каждой работы, методика ее выполнения и обработки экспериментальных результатов, требования к отчету и вопросы для самоконтроля.

Последняя, шестая глава предназначена для учебно-исследовательской работы студентов. Она включает описание ряда лабораторных работ, содержание которых выходит за рамки обязательной программы. Надеемся, что их выполнение будет способствовать более глубокому пониманию возможностей коллоидной химии.

Пособие написали преподаватели кафедры физической и коллоидной химии Кемеровского технологического института пищевой промышленности: профессор М. И. Гельфман, доценты Н. В. Кирсанова, О. В. Ковалевич, О. В. Салищева, Л. И. Холохонова, ст. преподаватель Н. В. Розаленок.

Авторы благодарят коллектив кафедры химии и технологии неорганических веществ Кузбасского государственного технического университета (зав. кафедрой, доктор химических наук, профессор Т. Г. Черкасова) и профессора Кемеровского государственного университета, доктора химических наук Б. А. Сечкарева за внимательное ознакомление с рукописью и полезные замечания.

Любые замечания и пожелания читателей будут приняты авторами с благодарностью.



ГЛАВА ПЕРВАЯ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение (σ) возникает на границе раздела фаз. Молекулы, находящиеся в поверхностном слое, отличаются от молекул внутри фазы по своему энергетическому состоянию. Молекула внутри фазы окружена себе подобными, и силы межмолекулярного взаимодействия в этом случае скомпенсированы. Когда же молекула находится в поверхностном слое, она вступает в межмолекулярные взаимодействия с молекулами различных фаз, возникает результирующая сила P , направленная в сторону той фазы, в которой силы межмолекулярного взаимодействия больше. P часто называют *внутренним давлением*. Чтобы переместить молекулу из объема фазы на поверхность, надо совершить работу против внутреннего давления. Следовательно, молекулы поверхностного слоя по сравнению с внутрифазными молекулами обладают избытком свободной энергии. Мерой ее и является поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение (σ) равно обратимой изотермической работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу.

$$T = \text{const}, \quad \sigma = -\delta A/dS_{1,2}, \quad [\sigma] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м},$$

где δA — обратимая изотермическая работа образования площади поверхности $dS_{1,2}$; так как $\delta A < 0$ (над системой совершается работа), то в формулу вводится знак «-».

В условиях постоянства V , T , состава системы $-\delta A = dF$:

$$\sigma = \frac{dF}{dS_{1,2}}.$$

В условиях постоянства T , P , состава системы $-\delta A = dG$:

$$\sigma = \frac{dG}{dS_{1,2}}.$$

Поверхностное натяжение — основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой или другой жидкостью. Поверхностное натяжение различных жидкостей на границе с собственным паром изменяется в широких пределах: от единиц для сжиженных низкокипящих газов до нескольких тысяч миллиджоулей на 1 м^2 для расплавленных тугоплавких веществ (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Поверхностное натяжение некоторых веществ
в жидком состоянии на границе с воздухом или паром**

Жидкость	Температура измерения, °С	σ , мДж/м ²	Жидкость	Температура измерения, °С	σ , мДж/м ²
Ртуть	20	485	Бензол	20	28,9
Вода	20	72,75	Хлороформ	20	27,1
Глицерин	20	66,0	Ацетон	20	23,7
Этиленгликоль	20	46,7	Этиловый спирт	20	21,6
Анилин	20	42,9	Диэтиловый эфир	20	17,0

Поверхностное натяжение зависит от температуры. Для многих однокомпонентных неассоциированных жидкостей вдали от критической температуры хорошо выполняется линейная зависимость:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot (T - T_0),$$

где σ и σ_0 — поверхностное натяжение при температурах T и T_0 соответственно; $a \approx 0,1 \text{ мДж/м}^2 \cdot \text{К}$ — температурный коэффициент поверхностного натяжения. При критической температуре исчезает различие между жидкостью и ее паром и поверхностное натяжение становится равным нулю.

Поверхностное натяжение непосредственно можно измерить только в условиях обратимого изменения поверх-

ности раздела фаз, т. е. при достаточной подвижности этой поверхности, например, на границах жидкость–пар или жидкость–жидкость при не слишком высокой вязкости жидкостей.

Поверхностное натяжение твердых тел определяется с большими трудностями и, как правило, косвенными методами.

Наиболее полно разработаны методы определения поверхностного натяжения на границе жидкость–пар. Сущность двух часто применяемых методов будет рассмотрена в теоретической части первой лабораторной работы.

1.2. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКИЙ РАСТВОР–ГАЗ

Адсорбция на границе жидкий раствор–газ заключается в концентрировании растворенного в жидкости вещества на поверхности раздела жидкого раствора и газа.

Для таких систем характерны следующие особенности.

1. Поверхность жидкости равноценна для адсорбции, так как однородна.

2. Молекулы растворенного вещества не закреплены на определенных участках поверхности и могут свободно передвигаться.

3. Силы взаимодействия между молекулами газа малы и ими можно пренебречь.

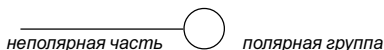
Величину адсорбции позволяет определить *уравнение Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (1.1)$$

где Γ , моль/м² — избыточная адсорбция, которая показывает на сколько 1 м² поверхностного слоя содержит больше (меньше) молей растворенного вещества, чем такой же слой в объеме фазы; c , моль/дм³ — молярная концентрация раствора; σ , Дж/м² — поверхностное натяжение раствора; $R = 8,314$ Дж/моль·К — универсальная газовая постоянная; T , К — абсолютная температура.

Из уравнения Гиббса следует, что если $d\sigma/dc < 0$, т. е. при увеличении концентрации раствора происходит уменьшение поверхностного натяжения, то $\Gamma > 0$. Растворенные

вещества, способные снижать поверхностное натяжение растворов, называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). По отношению к водным растворам поверхностно-активными служат спирты, жирные кислоты и их соли, амины и другие вещества, имеющие дифильное строение, т. е. полярную часть (функциональную группу) и неполярную часть (углеводородный радикал). Молекулы ПАВ изображают так:



ПАВ по отношению к воде менее полярны, так, например, дипольный момент воды равен 1,84 Д, а этанола — 1,7 Д. Значит, молекулы ПАВ взаимодействуют с молекулами воды слабее, чем молекулы воды между собой. Полярные молекулы воды взаимодействуют с полярными группами ПАВ, а неполярные части ПАВ стараются вытолкнуть на поверхность, что приводит к снижению интенсивности силового поля и снижению поверхностного натяжения.

Из уравнения Гиббса следует, что при $d\sigma/dc > 0$, т. е. если при увеличении концентрации раствора происходит увеличение поверхностного натяжения, $\Gamma < 0$. Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называют *поверхностно-инактивными веществами* (ПИВ). К ним относятся сильные электролиты: кислоты, щелочи, соли. Ионы, образующиеся при диссоциации, взаимодействуют с молекулами воды сильнее, чем молекулы воды между собой. Поэтому значительная часть ионов увлекается молекулами воды в объем раствора. Оставшиеся на поверхности раствора ионы создают силовое поле и повышают поверхностное натяжение.

Вещества, растворение которых не приводит к изменению поверхностного натяжения, называются *поверхностно-неактивными веществами* (ПНВ). Это органические вещества, у которых много полярных групп, например, сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, глюкоза $C_6H_{12}O_6$.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора при постоянной температуре $\sigma = f(c)$ называют *изотермой поверхностного натяжения*. Изотермы поверхностного натяжения для ПАВ, ПИВ и ПНВ представлены на рис. 1.

Для того чтобы рассчитать избыточную адсорбцию по уравнению Гиббса, надо знать производную $d\sigma/dc$, которая имеет различные численные значения при различных концентрациях раствора. Чтобы было удобнее сравнивать влияние различных ПАВ на данную поверхность раздела, сравнивают производные $(-d\sigma/dc)$ при $c \rightarrow 0$.

Величина $(-d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$ называется *поверхностной активностью ПАВ*, которая обозначается g (в честь Дж. Гиббса) и измеряется в Дж·м·моль⁻¹.

Поверхностная активность определяется графически, путем построения касательной к изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ в точке ее пересечения с осью ординат (σ_0) (рис. 2).

В соответствии с геометрической трактовкой первой производной $g = (-d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} = \tan \alpha$.

Величина поверхностной активности зависит от длины углеводородного радикала. Об этом говорит эмпирическое *правило Дюкло–Траубе*:

Поверхностная активность ПАВ на границе их водных растворов с газом увеличивается в 3–3,5 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу $-CH_2$. Графически это правило продемонстрируем на примере гомологического ряда спиртов (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что чем круче кривая, тем больше поверхностная активность: $g(C_3H_7OH) < g(C_4H_9OH) < g(C_6H_{13}OH)$.

Если известна кривая $\sigma = f(c)$, можно вычислить избыточную адсорбцию Γ_i для нескольких значений концентрации c_i и построить изотерму адсорбции

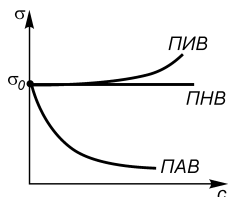


Рис. 1
Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ, ПИВ и ПНВ:
 σ_0 — поверхностное натяжение растворителя.

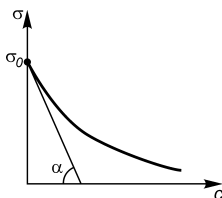


Рис. 2
Графическое определение поверхностной активности ПАВ

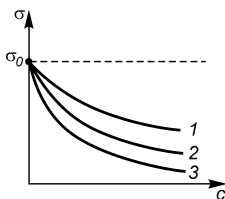


Рис. 3
Изотермы поверхностного натяжения:
1 — для изопропилового спирта C_3H_7OH ; 2 — для бутилового спирта C_4H_9OH ; 3 — для гексильового спирта $C_6H_{13}OH$.

$\Gamma = f(c)$. Для этого необходимо провести касательные к точкам (c_i, σ_i) на кривой $\sigma(c)$, определить $\operatorname{tg} \alpha_i = -d\sigma_i/dc_i$ и рассчитать Γ_i по уравнению Гиббса.

Определив значения избыточной адсорбции не менее, чем для пяти различных концентраций, строят изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$ (рис. 4).

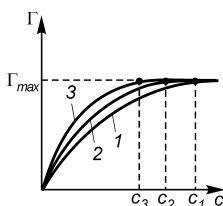


Рис. 4
Изотермы
адсорбции:

1 — для изопропилового спирта; 2 — для бутилового спирта; 3 — для гексилового спирта.

Из рис. 4 видно, что по мере увеличения концентрации адсорбция возрастает вначале резко, затем все медленнее, приближаясь к некоторой величине, называемой *предельной адсорбцией* Γ_{\max} . Из рис. 4 видно также, что

$$\Gamma_{\max}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}) = \Gamma_{\max}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \Gamma_{\max}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}),$$

но эти значения предельных адсорбций достигаются при разных концентрациях

$$c(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}) < c(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) < c(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}).$$

То, что Γ_i во всех случаях стремится к Γ_{\max} , можно объяснить тем, что *адсорбция мономолекулярна*. Но чем объяснить, что предельная адсорбция внутри гомологического ряда не зависит от длины углеводородного радикала? Это можно объяснить только строго определенным расположением молекул в поверхностном слое, которое представлено на рис. 5.

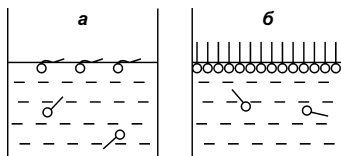


Рис. 5
Ориентация молекул
ПАВ на поверхности
раствор-газ:

а — в разбавленных растворах; б — в концентрированных растворах.

Из-за вертикальной ориентации молекул ПАВ в поверхностном слое максимальная адсорбция Γ_{\max} не зависит от длины углеводородного радикала, а определяется только размерами поперечного сечения молекулы, которые в гомологическом ряду остаются неизменными.

Предельная избыточная адсорбция ПАВ равна:

$$\Gamma_{\max} = \frac{v_{\max}^s}{S_{1,2}}, \quad (1.2)$$

где v_{\max}^s — количество ПАВ в насыщенном поверхностном слое; $S_{1,2}$, м² — площадь межфазной поверхности.

Так как поверхность полностью заполнена молекулами ПАВ,

$$S_{1,2} = S_0 \cdot v_{\max}^s \cdot N_A, \quad (1.3)$$

где S_0 , м² — площадь поперечного сечения одной молекулы, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул — постоянная Авогадро.

$$\Gamma_{\max} = \frac{v_{\max}^s}{S_0 v_{\max}^s N_A} \quad \text{или} \quad \Gamma_{\max} = \frac{1}{S_0 N_A}. \quad (1.4)$$

Зависимость величины адсорбции ПАВ от концентрации раствора $\Gamma = f(c)$ хорошо описывается уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (1.5)$$

где Γ_{\max} , моль/м² — константа, значение которой соответствует максимальной адсорбции ПАВ поверхностным слоем; K , м³/моль — константа, величина которой зависит от длины углеводородного радикала молекулы ПАВ (при увеличении длины цепи на 1 группу $(-\text{CH}_2-)$ K увеличится в 3–3,5 раза); Γ , моль/м² — равновесная избыточная адсорбция ПАВ из раствора с концентрацией c , моль/дм³.

Константы Γ_{\max} и K в уравнении Ленгмюра определяют графически, приводя это уравнение к линейному виду. Для этого правую и левую части уравнения надо «перевернуть»:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max} Kc}. \quad (1.6)$$

Умножим обе части уравнения (1.6) на c :

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot K}. \quad (1.7)$$

На рис. 6 показан график $c/\Gamma = f(c)$. Тангенс угла наклона β прямой к оси абсцисс

$$\text{tg} \beta = 1/\Gamma_{\max} = y/x; \quad \Gamma_{\max} = x/y.$$

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат:

$$z = 1/(\Gamma_{\max} \cdot K);$$

$$K = 1/(z \cdot \Gamma_{\max}) = y/(xz).$$

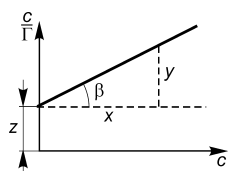


Рис. 6
Зависимость c/Γ от c

Решая совместно уравнения Гиббса и Ленгмюра, можно получить уравнение Шишковского, найденное эмпирически:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Kc), \quad (1.8)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение растворителя; σ — поверхностное натяжение раствора, B ; Дж/м² — константа для данного гомологического ряда, не зависящая от длины углеводородного радикала.

1.3. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКИЙ РАСТВОР

Адсорбция на границе раздела твердое тело–жидкий раствор — это процесс самопроизвольного увеличения концентрации растворенного вещества вблизи поверхности твердого адсорбента. Этот вид адсорбции осложняется не только особенностями твердой поверхности адсорбентов, но и тем, что при адсорбции из растворов происходит одновременная адсорбция растворителя и растворенного вещества.

На границе твердое тело–раствор различают два вида адсорбции — *молекулярную*, или адсорбцию неэлектролитов, когда твердое тело адсорбирует молекулы адсорбтива, и адсорбцию *ионную*, когда адсорбент избирательно адсорбирует из раствора электролита один из видов ионов.

Количественно адсорбцию растворенного вещества на твердом адсорбенте оценивают следующим уравнением:

$$a = \frac{V(c_0 - c_s)}{m}, \quad (1.9)$$

где a — количество адсорбированного вещества одним граммом адсорбента, моль/г; m — масса адсорбента, г; c_0 — начальная концентрация раствора, моль/дм³; c_s — равновесная концентрация раствора после адсорбции, моль/дм³; V — объем раствора адсорбтива, дм³.

В области средних концентраций адсорбтива адсорбция растворенного вещества на твердом адсорбенте описывается уравнением Фрейндлиха:

$$a = \beta c_s^{1/n}, \quad (1.10)$$

где β , $1/n$ — эмпирические константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива, значения которых находят экспериментально.

Для того чтобы определить значения β и $1/n$, уравнение Фрейндлиха логарифмируют, что приводит его к линейному виду:

$$\lg a = \lg \beta + 1/n \cdot \lg c_s.$$

Тогда, построив график зависимости $\lg a = f(\lg c_s)$, получают прямую линию, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\lg \beta$, а тангенс угла β равен $1/n$ (рис. 7).

Для описания адсорбции из раствора на твердом адсорбенте применимо также уравнение Ленгмюра:

$$a = a_{\max} \frac{Kc_s}{1 + Kc_s}. \quad (1.11)$$

Наряду с концентрацией раствора, на адсорбцию на твердом адсорбенте из раствора влияют природа растворителя, растворенного вещества, адсорбента, время адсорбции и температура.

Так как молекулы растворителя и растворенного вещества — конкуренты при адсорбции, значит, чем хуже растворитель адсорбируется, тем лучше будет адсорбироваться растворенное вещество. *Правило Шилова* гласит: *чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже вещество адсорбируется из раствора.*

Влияние природы растворенного вещества объясняется правилом *уравнивания полярностей Рибиндера*, которое говорит о том, что *процесс адсорбции протекает в сторону уравнивания полярности фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.*

Таким образом, чем больше разность полярностей между растворителем и твердым адсорбентом, тем лучше растворенное вещество будет адсорбироваться.

Адсорбционные способности твердых адсорбентов связаны с их полярностью и пористостью.

Полярные адсорбенты лучше адсорбируют полярные адсорбтивы, а неполярные адсорбенты — неполярные адсорбтивы.

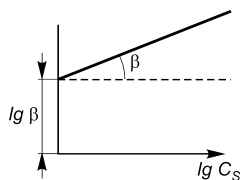


Рис. 7
Зависимость
 $\lg a$ от $\lg c_s$

Пористость твердых адсорбентов и размер молекул адсорбтива должны быть соизмеримы, т. е., если поры малы, а молекулы велики, адсорбция может происходить только на поверхности адсорбента.

Адсорбция из растворов протекает достаточно медленно. Этот процесс ускоряют перемешиванием.

Повышение температуры приводит к уменьшению адсорбции.

Для ионной адсорбции характерны следующие особенности.

1. В основе ионной адсорбции лежат химические силы взаимодействия между молекулами адсорбента и частицами адсорбтива, что приводит к кинетической необратимости процесса.

2. Адсорбируются ионы адсорбтива, а не молекулы.

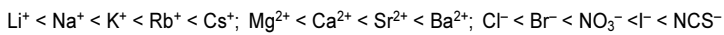
3. Адсорбция протекает только на полярных адсорбентах и является избирательной, т. е. на данном адсорбенте адсорбируются либо катионы, либо анионы.


4. Адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя (ДЭС).

5. Для ионной адсорбции характерно явление обменной адсорбции.

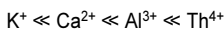
На ионную адсорбцию влияет прежде всего полярность адсорбента: чем полярнее адсорбент, тем лучше адсорбируются ионы из раствора, а также на положительных центрах адсорбируются анионы, на отрицательных — катионы.


От химической природы адсорбтива, т. е. от кристаллического радиуса иона и величины его заряда также зависит ионная адсорбция. Чем больше кристаллический радиус иона, тем больше его поляризуемость, тем больше адсорбция. В соответствии с этим ионы располагают в *лиотропные ряды*, или *ряды Гофмейстера*:



Адсорбционная способность возрастает 

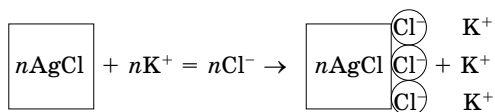
Чем больше заряд иона адсорбтива, тем сильнее он притягивается к противоположно заряженной поверхности адсорбента, тем сильнее адсорбция.



Усиление адсорбции 

Если твердый адсорбент представляет собой кристаллическую структуру, тогда согласно *правилу Панета–Фаянса* на кристаллической поверхности адсорбируются те ионы, которые способны достроить кристаллическую решетку и образуют труднорастворимые соединения с ионами, входящими в кристалл.

Если в качестве адсорбента используют кристалл хлорида серебра, а адсорбтивом является раствор хлорида калия, тогда на кристалле будут адсорбироваться ионы хлора, но ни в коем случае не ионы калия.



Особенностью ионной адсорбции считают способность к ионному обмену между ионами адсорбента и ионами адсорбтива. Такой процесс называют *ионообменной адсорбцией*.

Твердые адсорбенты, предназначенные для ионообменной адсорбции, называют *ионитами*. Обычно их классифицируют по происхождению на природные и синтетические; по составу на неорганические и органические; по знаку заряда обменивающихся ионов на катиониты, аниониты и амфолиты.

1.4. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографией называется метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ, основанный на распределении вещества между двумя фазами — неподвижной и подвижной.

Неподвижная фаза представляет собой сорбент с развита́й поверхностью, а подвижная (элюент) — поток газа или жидкости. Поток подвижной фазы фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль слоя сорбента.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы хроматография бывает *газовая* и *жидкостная*. По геометрии сорбционного (неподвижного) слоя различают колоночную и плоскостную хроматографию.

Динамическую сорбцию в хроматографических методах осуществляют двумя способами: непрерывно пропускают

через слой сорбента смесь разделяемых веществ (*фронтальная* хроматография) или вводят в начальную часть слоя разделяемую смесь, а затем пропускают через него растворитель или инертный газ для того, чтобы «протолкнуть», разделяемые вещества через слой сорбента (*элютивная* хроматография).

Если газовую смесь или жидкий раствор пропускать через слой адсорбента, то раньше будут выходить компоненты, которые сорбируются слабее. Чем толще слой адсорбента, тем полнее разделение.

Хроматографическое разделение смеси обычно осуществляется с помощью специальных приборов — *хроматографов*.

Основные узлы хроматографа: *хроматографическая колонка* (К), *детектор* (Д), а также устройство для ввода пробы. Колонка, содержащая адсорбент, выполняет функцию разделения анализируемой смеси на основные компоненты, а детектор — функцию их количественного определения. Детектор, расположенный на выходе из колонки, непрерывно определяет концентрацию разделяемых веществ в потоке подвижной фазы.

После ввода смеси с потоком подвижной фазы в колонку зоны всех веществ расположены в начале хроматографической колонки (рис. 8а).

Под действием потока подвижной фазы компоненты смеси начинают перемещаться вдоль колонки с различными скоростями, величины которых обратно пропорциональны коэффициентам распределения k хроматографируемых компонентов.

Хорошо сорбируемые вещества, значения коэффициентов распределения которых велики, передвигаются вдоль слоя сорбента медленнее, чем плохо сорбируемые. Поэтому быстрее всех из колонки выходит компонент А, затем компонент В и последним покидает колонку компонент С ($k_A < k_B < k_C$).

Сигнал детектора, величина которого пропорциональна концентрации определяемого вещества в потоке элюента, автоматически записывается на диаграммную ленту. Полученная *хроматограмма* (рис. 8б) отражает расположение хроматографических зон на слое сорбента.

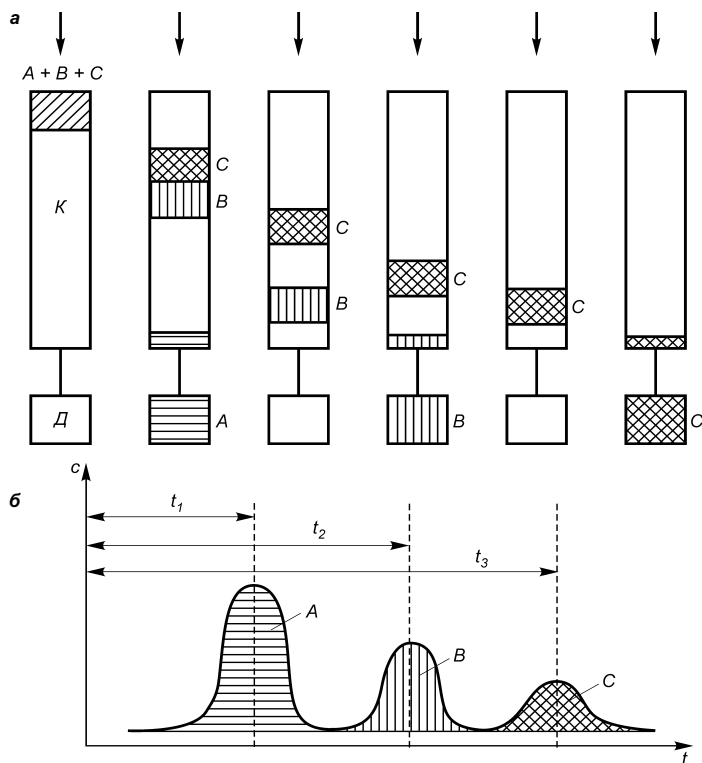


Рис. 8

Разделение смеси компонентов А, В и С
на хроматографической колонке К с детектором Д:

а — последовательные этапы разделения; б — выходная кривая — хроматограмма.

К плоскостной хроматографии относятся *хроматография на бумаге* и *тонкослойная хроматография*.

Хроматография на бумаге. По этому методу раствор разделяемой смеси наносят на бумажный лист. Когда растворитель улетучится, один край листа помещают в кювету с жидкостью. Под действием капиллярных сил жидкость продвигается между волокнами бумаги и «протаскивает» за собой разделяемую смесь. Вещества разделяются вследствие их различной способности адсорбироваться на целлюлозных волокнах. Обработывая бумагу различными реактивами, можно добиться изменения сорбционной активности волокон к тем или иным соединениям.

Хроматография в тонких слоях. Отличие от хроматографии на бумаге в том, что в качестве сорбента используется тонкий слой оксидов некоторых металлов, ионообменных смол, силикагеля и др., наносимый на стеклянную пластинку.

Благодаря выбору более эффективных сорбентов и однородности слоя разделение по этому методу осуществляется значительно быстрее, чем на бумаге.

Основным достоинством хроматографии является универсальность метода: он пригоден для разделения практически любых веществ. Увеличение высоты хроматографической колонки позволяет обеспечить разделение даже близких по свойствам веществ. Метод пригоден для работы с макро- и микроколичествами веществ, легко поддается автоматизации. Эти достоинства позволяют широко применять хроматографию в производстве и научных исследованиях. В промышленности хроматографию применяют для получения высокочистых веществ (редкоземельных металлов, актиноидов и др.). Хроматография — один из наиболее распространенных методов анализа и выделения витаминов, антибиотиков, белков, аминокислот и других природных соединений.

1.5. АДГЕЗИЯ И СМАЧИВАНИЕ

Адгезией (прилипанием, сцеплением) называют связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. К конденсированным телам относят жидкости и твердые тела. То тело, которое прилипает, называют *адгезивом*, а на котором происходит адгезия — *субстратом*.

Адгезия относится к поверхностным явлениям, которые протекают самопроизвольно, т. е. сопровождаются уменьшением поверхностной энергии. В результате адгезии удельная свободная поверхностная энергия уменьшается на величину, которая характеризует *работу адгезии* ($A_{ад}$):

$$A_{ад} = -\Delta G. \quad (1.12)$$

Работа адгезии — это работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади, Дж/м².

Полная работа адгезии, приходящаяся на всю площадь S контакта тел, равна:

$$A_S = A_{\text{ад}} \cdot S. \quad (1.13)$$

Адгезия жидкости — один из видов адгезионного взаимодействия, реализуется при контакте жидкости с твердой поверхностью или с другой несмешивающейся жидкостью. На рис. 9 представлена схема взаимодействия жидкой и твердой поверхностей.

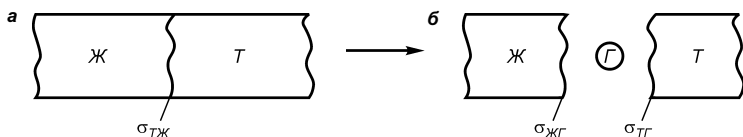


Рис. 9
Взаимодействие жидкой и твердой поверхностей:

а — во время адгезии; б — после адгезии.

Работу адгезии в этом случае можно определить по уравнению Дюпре:

$$A_{\text{ад}} = \sigma_{\text{ТГ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}, \quad (1.14)$$

где $\sigma_{\text{ТГ}}$ — поверхностное натяжение твердого тела на границе с газовой средой; $\sigma_{\text{ЖГ}}$ — поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой средой; $\sigma_{\text{ТЖ}}$ — поверхностное натяжение на границе твердое тело–жидкость.

Значения $\sigma_{\text{ТГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ (поверхностные натяжения твердого тела) экспериментально определить не представляется возможным, а $\sigma_{\text{ЖГ}}$ измерить довольно просто. Поэтому равновесную работу адгезии жидкости выражают через величины, поддающиеся экспериментальному определению. В связи с этим рассматривают положение капли жидкости на твердой поверхности, которое будет зависеть от значений поверхностных натяжений $\sigma_{\text{ЖГ}}$, $\sigma_{\text{ТГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$. Равновесие капли определяется одновременным воздействием этих трех поверхностных натяжений, которые по периметру контакта капли с твердым телом представлены на рис. 10 в виде векторов.

Положение капли воды определяется величиной угла θ , который называют *краевым углом смачивания*. Краевой угол равен углу между поверхностью, с которой контактирует

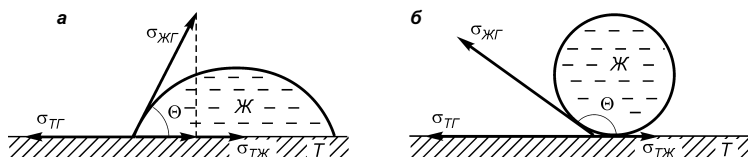


Рис. 10
Положение капли воды:

а — на гидрофильной поверхности; *б* — на гидрофобной поверхности.

жидкость, и касательной к контуру капли. Вершина этого угла лежит в точке контакта трех фаз; твердой, жидкой и газообразной, а его значение всегда отсчитывается в сторону жидкой фазы.

Если капля воды на твердой поверхности образует угол $\theta < 90^\circ$, такую поверхность называют *гидрофильной*, если $\theta > 90^\circ$ — *гидрофобной*.

В соответствии с уравнением Юнга

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЛ}}{\sigma_{ЛГ}}. \quad (1.15)$$

Тогда:

$$\sigma_{ЛГ} \cdot \cos\theta = \sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЛ}, \quad (1.16)$$

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЛ} + \sigma_{ЛГ} \cdot \cos\theta. \quad (1.17)$$

Подставляя значение $\sigma_{ТГ}$ в уравнение Дюпре, получим:

$$A_{ад} = \sigma_{ЛГ} \cdot (1 + \cos\theta) \quad (1.18)$$

По значениям $\sigma_{ЛГ}$ и измеренному краевому углу рассчитывают работу адгезии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ПАВ

Цели работы. 1. Ознакомление с методами измерения поверхностного натяжения. 2. Построение изотермы поверхностного натяжения раствора ПАВ по экспериментальным данным.

Вариант 1.
**ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
 РАСТВОРОВ ПАВ МЕТОДОМ
 НАИБОЛЬШЕГО ДАВЛЕНИЯ В ПУЗЫРЬКЕ**

Краткие теоретические положения. Метод заключается в том, что через стеклянный капилляр в жидкость выдувается пузырек воздуха. Так как поверхностное натяжение есть работа образования или разрушения единицы поверхности, то усилие, затраченное на разрыв пленки пузырька, будет пропорционально поверхностному натяжению. Это усилие определяется тем наибольшим давлением (P), при котором пузырек отрывается от капилляра. В момент отрыва пузырька выполняется следующее равенство:

$$P = P_{\text{гидр}} + P_{\text{кап}}, \quad (1.19)$$

где $P_{\text{гидр}}$ — гидростатическое давление столба жидкости в капилляре:

$$P_{\text{гидр}} = h(\rho_2 - \rho_1)g, \quad (1.20)$$

где h — глубина погружения капилляра в жидкость; ρ_2 , ρ_1 — плотности соответственно жидкости и насыщенного пара; g — ускорение свободного падения.

Капиллярное давление $P_{\text{кап}}$, действующее на вогнутую поверхность жидкости:

$$P_{\text{кап}} = \frac{2\sigma}{R}, \quad (1.21)$$

где σ — поверхностное натяжение; R — радиус капилляра, равный в момент отрыва пузырька радиусу кривизны его поверхности.

Если капилляр только касается поверхности жидкости, то можно принять, что $h = 0$, следовательно, $P_{\text{гидр}} = 0$, и тогда

$$P = \frac{2\sigma}{R}. \quad (1.22)$$

Отсюда

$$\sigma = RP/2. \quad (1.23)$$

Значение R можно рассчитать по давлению P_0 , при котором происходит отрыв пузырька воздуха с данного капилляра, соприкасающегося со стандартной жидкостью, поверхностное натяжение (σ_0) которой хорошо известно:

$$R = \frac{2\sigma_0}{P_0}.$$

Тогда:

$$\sigma = \frac{2\sigma_0 P}{2P_0} = \frac{\sigma_0 P}{P_0}. \quad (1.23a)$$

Если обозначить $\frac{\sigma_0}{P_0} = K$, то

$$\sigma = KP. \quad (1.24)$$

Схема установки представлена на рис. 11. Сосуд 1 с исследуемой жидкостью соединяется с источником разряжения — водяным эжектором 2. Давление измеряется наклонным манометром 3. Во время работы в сосуде над

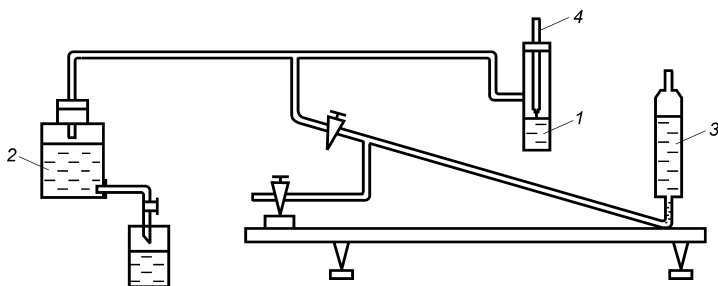


Рис. 11

Схема установки для определения поверхностного натяжения методом наибольшего давления пузырька

поверхностью жидкости создается разрежение в результате того, что из эжектора истекает вода, а над капиллярным кончиком в трубке 4 давление атмосферное, это приводит к тому, что через трубку 4 засасывается воздух и на капиллярном кончике ее образуется воздушный пузырек. При достижении определенной разности давлений (ΔP) происходит отрыв образовавшегося пузырька:

$$\Delta P = P - P_{\text{атм}},$$

где P — показания манометра в момент отрыва пузырька; $P_{\text{атм}}$ — показания манометра при атмосферном давлении.

Если $P_{\text{атм}}$ принять за точку отсчета (нулевое значение шкалы), то

$$\Delta P = P,$$

где P — максимальное давление газового пузырька.

Таким образом, простым умножением K на значение показания манометра получают величину поверхностного натяжения исследуемой жидкости

$$\sigma_x = KP.$$

Величину K , как было сказано выше, определяют экспериментально, используя в качестве стандартной жидкости дистиллированную воду, поверхностное натяжение которой ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$) хорошо известно:

$$K = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Приборы и реактивы. 1. Прибор Ребиндера. 2. Водяной эжектор. 3. Манометр. 4. Мерные колбы на 50 см³ — 8 шт. 5. Мерная пипетка. 6. Исследуемые ПАВ (по указанию преподавателя). 7. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы.

1. В сосуд прибора Ребиндера наливают дистиллированную воду. Ее должно быть столько, чтобы капиллярный кончик трубки только касался жидкости. Избыток жидкости отбирают через капиллярную трубку, как это делается при использовании пипетки.

2. Присоединяют прибор Ребиндера к источнику вакуума, для этого надевают на его патрубок резиновую трубку, идущую от водяного эжектора.

3. Отмечают нулевое показание шкалы манометра ($P_{\text{атм}}$).

4. Проверяют герметичность установки. Для этого тонкой струйкой сливают воду из водяного эжектора, пока в сосуде не начнут выделяться пузырьки воздуха. Тогда кран эжектора закрывают и убеждаются, что в течение 2–3 минут созданное в сосуде разрежение сохраняется (жидкость в манометре не опускается). Если давление в сосуде понижается (т. е. нет герметичности), то надо обратиться к лаборанту.

5. Регулируют слив воды из эжектора так, чтобы в минуту образовалось 2–3 пузырька. Нельзя допускать образования устойчивых гроздьев мелких пузырьков или слишком медленное их образование, это влияет на точность измерения. При образовании пузырька давление постепенно нарастает, достигает максимума, при отрыве пузырька резко падает и снова медленно нарастает при образовании следующего пузырька. Давление отрыва пузырька соответствует максимальному поднятию жидкости в манометре (P).

6. Производят 5 замеров и берут среднее из трех последних ($P_{\text{ср,0}}$), два первых замера не учитывают.

7. Рассчитывают константу сосуда (K) по формуле:

$$K = \frac{\sigma_0}{P_{\text{ср},0}},$$

где σ_0 — поверхностное натяжение воды при данной температуре (табл. Приложения).

6. В мерных колбах на 50 см³ готовят 8 растворов ПАВ заданной концентрации (по указанию преподавателя).

Т а б л и ц а 2

Исходные данные и результаты эксперимента

$T_{\text{опыта}} =$						$\sigma_0 =$					K	$\sigma, \text{Дж/м}^2$
$N_{\text{р-ра}}$	$c, \text{моль/дм}^3$	Показание шкалы манометра, мм										
		P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	$P_{\text{ср}} = (P_3 + P_4 + P_5)/3$					
H ₂ O												
1												
2												
....												
8												

7. Измеряют P для исследуемых растворов, как это было сделано для воды, начиная измерение с наиболее разбавленного раствора. Перед измерениями сосуд тщательно ополаскивают исследуемым раствором. В ходе всех измерений следят за тем, чтобы нулевое показание манометра (точка отсчета) оставалось неизменным.

8. Рассчитывают поверхностное натяжение исследуемых растворов по формуле:

$$\sigma = K P_{\text{ср}}.$$

9. Полученные данные сводят в таблицу 2.

Вариант 2.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ПАВ СТАГАГМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Краткие теоретические положения. Определение поверхностного натяжения этим методом основано на том, что в момент отрыва капли от нижнего конца вертикальной трубки вес капли (P) уравнивается силой (F), которая действует вдоль окружности шейки капли и препятствует ее отрыву: $P = F$.

$$F = 2\pi r\sigma, \quad (1.25)$$

где r — радиус шейки капли в момент отрыва от трубки; σ — поверхностное натяжение жидкости.

Так как r меньше, чем радиус трубки (R), то вводят поправочный коэффициент k :

$$r = kR \quad (1.26)$$

Поправочный коэффициент k зависит от отношения объема капли (V) к кубу радиуса трубки (R):

$$k = V/R^3.$$

Экспериментально показано, что этот коэффициент не очень сильно меняется при изменении объема капель даже в 1000 раз:

- для $V/R^3 = 5000$ $k = 0,172$;
- для $V/R^3 = 250$ $k = 0,198$;
- для $V/R^3 = 0,98$ $k = 0,260$;
- для $V/R^3 = 0,51$ $k = 0,244$.

Следовательно, можно считать, что он одинаков для разных жидкостей и зависит только от геометрических параметров самой трубки.

Тогда

$$F = 2\pi kR\sigma.$$

Так как в момент отрыва капли $F = P$, определив вес образующейся капли (P), можно вычислить поверхностное натяжение жидкости:

$$\sigma = \frac{P}{2\pi kR}. \quad (1.27)$$

Для определения веса капли пользуются *сталагмометром*, который представляет собой стеклянную трубку с расширением в средней части, заканчивающуюся внизу капилляром (рис. 12). Трубка обычно имеет горизонтальную коленчатую часть, в которую впаян капилляр для того, чтобы жидкость капала медленнее. Расширенная часть трубки ограничена двумя метками. Для измерения



Рис. 12
Схема установки для определения поверхностного натяжения сталагмометрическим методом

поверхностного натяжения в сталагмометр засасывают исследуемую жидкость выше верхней метки. Когда уровень жидкости опустится до верхней метки, начинают считать число капель n жидкости, вытекающей из трубки, до тех пор, пока уровень жидкости не достигнет нижней метки. Если известны объем расширенной части сталагмометра между метками (V) и плотность жидкости (ρ), то вес капли (P) можно вычислить по формуле:

$$P = \frac{V\rho g}{n}, \quad (1.28)$$

где g — ускорение свободного падения.

Подставив правую часть этого уравнения в выражение для расчета поверхностного натяжения (1.27), получаем:

$$\sigma = \frac{V\rho g}{n2\pi kR}. \quad (1.29)$$

В этом уравнении от природы жидкости зависят только ее плотность ρ и число капель n . Остальные величины определяются геометрическими параметрами самого сталагмометра (V , k , R) или являются константами (g , π). Поэтому удобно проводить относительное определение поверхностного натяжения, сравнивая истечение из данного сталагмометра исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением (σ_0):

$$\sigma = \frac{V\rho g}{n2\pi kR} \text{ и } \sigma_0 = \frac{V\rho_0 g}{n_0 2\pi kR}; \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho \cdot n_0}{n \cdot \rho_0}; \quad \sigma = \sigma_0 \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{n_0}{n}, \quad (1.30)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение воды; ρ и ρ_0 — плотности исследуемого раствора и воды соответственно (используют справочные значения или измеряют с помощью ареометра или пикнометра); для разбавленных растворов можно принять, что $\rho = \rho_0$.

Если стандартной жидкостью является вода, величину n_0 называют *водяным числом сталагмометра*.

Чем меньше поверхностное натяжение истекающей из сталагмометра жидкости, тем меньший объем имеет капля, тем, следовательно, больше будет число капель n .

При измерении сталагмометром поверхностного натяжения растворов коллоидных ПАВ, имеющих большие молекулы, необходимо увеличивать время образования капли. Так, если капля образуется быстро, на ее поверх-

ности из-за медленной диффузии таких молекул не успевает установиться равновесное значение поверхностного натяжения. Для таких растворов измерения проводят при различных, все уменьшающихся скоростях истечения, пока число капель n не приобретет максимальное постоянное значение. Это значение и берут для расчета. Для увеличения времени образования капли в простейшем случае используют винтовой зажим, позволяющий уменьшать просвет каучуковой трубки, надетой на верхний конец сталагмометра, тем самым уменьшая скорость истечения жидкости (достаточно вспомнить работу с пипеткой: когда верхний конец пипетки плотно закрыт пальцем, жидкость из нее не вытекает).

Обычно придерживаются скорости истечения, обеспечивающей образование 1–3 капель в минуту.

При правильно выбранном времени образования капля сталагмометрический метод дает достаточно точные значения поверхностного натяжения растворов ПАВ.

Приборы и реактивы. 1. Сталагмометр с резиновой грушей, штатив. 2. Стакан объемом 50 см³. 3. Мерные колбы на 50 см³ — 8 шт. 4. Мерная пипетка. 5. Исследуемые растворы ПАВ (по указанию преподавателя). 6. Дистиллированная вода. 7. Хромовая смесь.

Порядок выполнения работы. Перед началом работы сталагмометр тщательно промывают хромовой смесью, затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой, так как ничтожные следы жиров, которые являются поверхностно активными веществами, могут сильно искажать полученные результаты.

Сталагмометр закрепляют в штативе в вертикальном положении. Сначала опыт проводят с дистиллированной водой, для которой известно поверхностное натяжение σ_0 (табл. Приложения). Через резиновую трубку, надетую на верхний конец сталагмометра, грушей засасывают воду так, чтобы она стояла выше верхней метки (при этом в трубке не должно быть пузырьков воздуха). При вытекании воды из сталагмометра, когда мениск воды дойдет до верхней метки, начинают отсчет капель. Опыт повторяют 2 раза, подсчитывают среднее число капель n_0 . Разница между отдельными отсчетами не должна превышать 1–2 капли.

Т а б л и ц а 3

Исходные данные и результаты эксперимента

Т опыта	ρ_0	σ_0 , мДж/м ²	Число капель воды		
			1	2	n_0
№ опыта	c , моль/дм ³	ρ	число капель, n		σ , мДж/м ²
1					
2					
...					

При работе с растворами ПАВ увеличивают время образования капли. Для этого с помощью винтового зажима уменьшают просвет резиновой трубки, надетой на верхний конец сталагмометра. Добиваются скорости истечения 1–3 капель в минуту. Измеряют число капель n исследуемого раствора, вычисляют поверхностное натяжение исследуемого раствора σ по формуле (1.30).

Результаты измерений и расчетов сводят в таблицу 3.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу 2 или 3, в зависимости от выполняемого варианта работы, изотерму поверхностного натяжения (на миллиметровой бумаге), вывод по работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое поверхностное натяжение, какова его размерность?
2. Каковы причины возникновения поверхностного натяжения?
3. Как зависит поверхностное натяжение от температуры?
4. В чем заключается метод максимального давления пузырька, изобразите схему установки. Какова расчетная формула?
5. В чем заключается сталагмометрический метод, по какой формуле ведут расчет поверхностного натяжения?

Работа 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ МОЛЕКУЛЫ ПАВ

Цели работы. 1. Построение изотерм поверхностного натяжения растворов ПАВ. 2. Графическое определение поверхностной активности гомологов. 3. Расчет коэффициента Траубе.

Краткие теоретические положения. Влияние растворенного вещества на поверхностное натяжение раствора харак-

теризуется поверхностной активностью вещества. Количественно поверхностную активность выражают производной

$$g = (-d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0},$$

которая численно равна понижению поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации поверхностно-активного вещества на единицу. Символ $c \rightarrow 0$ означает, что производная σ по c должна быть взята в области бесконечно разбавленных растворов.

Для экспериментального определения поверхностной активности необходимо построить изотерму поверхностного натяжения и рассчитать поверхностную активность как тангенс угла наклона касательной, проведенной через начальную точку изотермы поверхностного натяжения σ_0 (рис. 13). Тангенс угла α выражают отношением катетов ob/oa в соответственных масштабах.

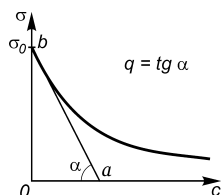


Рис. 13
Графическое
определение
поверхностной
активности ПАВ

Поверхностная активность органических соединений зависит, главным образом, от размера и строения их углеводородного радикала. Отношение поверхностных активностей двух ближайших гомологов называют *коэффициентом Траубе* (β):

$$\beta = \frac{g_{n+1}}{g_n}. \quad (1.31)$$

Для каждой границы раздела фаз величина β приблизительно постоянна в пределах гомологического ряда. Например, для системы вода–воздух β лежит в пределах 3–3,5, для системы вода–предельный углеводород $\beta = 4\text{--}4,2$.

Расчет коэффициента β проводят различными способами:

- 1) по формуле (1.31);
- 2) как отношение равновесных концентраций низшего и высшего соседних членов ряда при одинаковом понижении поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ в их растворах (рис. 14):

$$\beta = \frac{c_n}{c_{n+1}}. \quad (1.32)$$

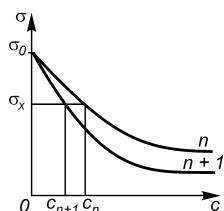


Рис. 14
Графическое
определение коэффициента
Траубе

Расчет величины β по формуле (1.32) рекомендуется проводить для начальных участков изотерм.

Приборы и реактивы. 1. Установка для определения поверхностного натяжения (работа 1). 2. Цилиндр на 50 см³. 3. Колбы или химические стаканы на 50 см³ — 6 шт. 4. Стеклянные палочки. 5. Водные растворы ПАВ (бутанола, изобутанола, пентанола, изопентанола) концентрации 0,2 моль/дм³. 6. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы.

1. Из исходных растворов ПАВ готовят по шесть растворов разной концентрации путем последовательного разбавления вдвое. Для этого в колбы (или стаканы) вносят цилиндром по 25 см³ дистиллированной воды. Затем в колбу № 1 приливают цилиндром 25 см³ исходного раствора ПАВ и тщательно перемешивают. Из колбы № 1 переносят 25 см³ раствора в колбу № 2. После тщательного перемешивания из колбы № 2 переносят 25 см³ раствора в колбу № 3 и т. д.

2. Измеряют поверхностное натяжение исходных и приготовленных растворов ПАВ методом наибольшего давления в пузырьке или сталагмометрическим методом (см. работу 1).

3. Экспериментальные данные вносят в таблицу 2 или 3 (см. работу 1).

4. Рассчитывают поверхностные натяжения растворов по формуле (1.24) или (1.30), результаты расчета для каждого ПАВ вносят в таблицу 2 или 3 (см. работу 1).

Обработка экспериментальных данных.

1. На основании полученных результатов строят изотермы поверхностного натяжения растворов исследуемых ПАВ в координатах $\sigma = f(c)$.

2. Графически определяют поверхностную активность исследуемых ПАВ.

3. Рассчитывают коэффициент Траубе.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, ее цель, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицу с исходными данными и результатами измерений и расчетов, графики $\sigma = f(c)$ для исследованных растворов ПАВ, расчеты поверхностных активностей гомологов и коэффициентов Траубе, выводы о характере зависимости поверхностной активности ПАВ от длины и структуры углеводородной цепи ПАВ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется поверхностной активностью?
2. Как графически определить поверхностную активность?
3. От каких факторов зависит величина поверхностной активности?
4. Что показывает коэффициент Траубе? Как его рассчитать?

*Работа 3.***ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ
НА ГРАНИЦЕ ДВУХ
НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ**

Цели работы. 1. Измерение поверхностного натяжения на границе $\text{CCl}_4\text{--H}_2\text{O}$. 2. Проверка применимости правила Антонова.

Краткие теоретические положения. Наличие над слоем первой жидкости слоя другой, не смешивающейся с ней жидкости приводит к понижению межфазного поверхностного натяжения, так как молекулы второй жидкости притягивают к себе молекулы первой и таким образом уменьшают действие нескомпенсированных сил на поверхности первой жидкости. Понижение межфазного поверхностного натяжения тем значительнее, чем меньше различие в полярностях обеих жидкостей. Жидкости, близкие по полярности, смешиваются друг с другом во всех отношениях, и поэтому поверхностное натяжение между ними должно равняться нулю. Если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то межфазное поверхностное натяжение σ можно оценить по правилу Антонова (1987):

$$\sigma = \sigma_1^{(2)} - \sigma_2^{(1)}, \quad (1.33)$$

где $\sigma_1^{(2)}$ — поверхностное натяжение насыщенного раствора второй жидкости в первой на границе с воздухом; $\sigma_2^{(1)}$ — поверхностное натяжение насыщенного раствора первой жидкости во второй на границе с воздухом.

В таблице 4 приведены данные, показывающие, насколько правило Антонова отвечает действительности, если одной из жидкостей является вода.

Для определения межфазного натяжения на поверхности двух жидких слоев пригодны методы, применяемые для измерения поверхностного натяжения на границе жидкость–газ (см. работу 1), если вязкости не слишком высоки.

Т а б л и ц а 4

Поверхностное натяжение на границе взаимно насыщенных жидкостей (жидкость–вода) и на границе этих жидкостей с воздухом (по И. И. Жукову)

Жидкость	Температура измерения, °C	σ на границе с воздухом, мДж/м ²		σ на границе жидкость–вода, мДж/м ²	
		водный слой	слой органической жидкости	вычисленное значение	экспериментальное значение
Бензол	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Анилин	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Хлороформ	18	59,8	26,4	33,4	33,8
Четыреххлористый углерод	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Амиловый спирт	18	26,3	21,5	4,8	4,8
Крезол	18	37,8	34,3	3,5	3,9

Наиболее широко применяются: 1) метод максимального давления в капле; 2) сталагмометрический метод.

Метод максимального давления в капле. Применение этого метода для измерения поверхностного натяжения на границе жидкость–газ подробно описано в работе 1. Здесь остановимся только на некоторых специфических особенностях использования его для границы жидкость–жидкость.

1. Так как поверхностное натяжение на границе двух жидкостей невелико, то для его измерения используют наклонный манометр, чувствительность которого в $1/\sin\alpha$ раз выше, чем вертикального (α — угол наклона манометрической трубки).

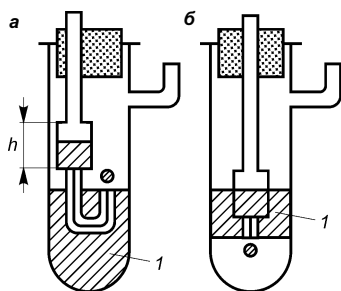


Рис. 15
Конструкции трубок с капиллярным кончиком:

a — при условии, что $\rho_1 > \rho_2$;
б — при условии, что $\rho_1 < \rho_2$;
1 — жидкость, из которой образуется капля, она набирается в капиллярную трубку; *h* — высота столба жидкости в капиллярной трубке, совпадающая с уровнем жидкости в сосуде.

2. Капля должна быть образована из жидкости, хуже смачивающей стекло, и в направлении, *противоположном* действию силы тяжести. В том случае, когда образующая каплю жидкость (жидкость в капиллярной трубке) имеет большую плотность ρ_1 , чем плотность второй жидкости ρ_2 , то используют капиллярный кончик, загнутый вверх (рис. 15а). Если же жидкость, образующая каплю, обладает меньшей плотностью, то капиллярный кончик имеет обычную форму (рис. 15б).

Для случая «а» ($\rho_1 > \rho_2$) расчет поверхностного натяжения ведут по формуле:

$$\sigma = R/2(P + h\rho_1 g - h\rho_2 g), \quad (1.34)$$

где R — радиус капилляра; P — показания манометра в момент отрыва капли от капиллярного кончика; g — ускорение свободного падения.

Для случая «б» ($\rho_1 < \rho_2$) расчет поверхностного натяжения ведут по формуле:

$$\sigma = \frac{RP}{2}. \quad (1.35)$$

Так как в капиллярной трубке и в верхнем слое сосуда находится одна и та же жидкость и гидростатические давления столба жидкости в капиллярной трубке ($h\rho_1 g$) и в сосуде над концом капилляра ($h\rho_1 g$) одинаковы по величине и противоположны по знаку.

Величину R находят по стандартной жидкости, обычно по воде, как это описано в работе 1.

Для случая «б» ($\rho_1 < \rho_2$) на границе раздела двух жидкостей межфазное поверхностное натяжение рассчитывается по формуле:

$$\sigma = KP,$$

где $K = \sigma_0/P_0$, а P — показание манометра, при котором происходит отрыв капли от капиллярного кончика.

Сталагмометрический метод. Подробное описание этого метода приводится в работе 1, здесь остановимся только на специфических особенностях применения его для определения поверхностного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей.

1. В сталагмометр следует набирать ту жидкость, которая лучше смачивает его поверхность (стекло).

2. Если набираемая в сталагмометр жидкость имеет меньшую плотность ρ_1 , чем та, в которой образуется капля ρ_2 , конец сталагмометра должен быть загнут вверх (рис. 16а).

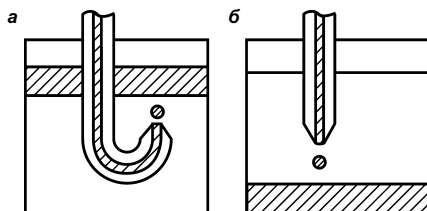


Рис. 16
Конструкция
конца
сталагмометра
для определения
межфазного
натяжения:

а — при условии, что $\rho_1 < \rho_2$; б — при условии, что $\rho_1 > \rho_2$.

Если набираемая в сталагмометр жидкость имеет большую плотность ρ_1 , чем та, в которой образуется капля ρ_2 , то используют сталагмометр той же конструкции, что и при измерении поверхностного натяжения на границе жидкость—газ (рис. 16б).

3. Время образования капли должно быть 20–30 секунд.

4. Межфазное натяжение рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_0} \cdot \frac{n_0}{n}, \quad (1.36)$$

где σ_0 , n_0 , ρ_0 — поверхностное натяжение, число капель и плотность стандартной жидкости; n — число капель, образующихся при истечении жидкости 1 в жидкость 2.

Приборы и реактивы. 1. Установка для измерения поверхностного натяжения. 2. Колбы на 100 см³ для приготовления насыщенных растворов. 3. Мешалка. 4. Делительная воронка. 5. Неполлярные жидкости: толуол, четыреххлористый углерод, гексан.

Порядок выполнения работы.

1. В колбу на 100 см³ заливают по 25 см³ H₂O и неполярной жидкости по указанию преподавателя.

2. Перемешивают с помощью мешалки в течение 1 часа.

3. Мешалку выключают, после полного расслаивания жидкостей их разделяют с помощью делительной воронки.

4. Измеряют поверхностные натяжения обоих взаимно насыщенных растворов на границе с воздухом ($\sigma_1^{(2)}$ и $\sigma_2^{(1)}$) и поверхностное натяжение на границе раздела этих взаимно насыщенных растворов, так называемое межфазное по-

верхностное натяжение σ . Для измерения поверхностного натяжения используется метод максимального давления в капле или сталагмометрический метод по указанию преподавателя. Расчетные формулы для обоих методов указаны в теоретической части данной работы, образцы таблиц для записи экспериментальных данных в соответствии с используемым методом приведены в работе 1.

5. Вычисляют межфазное натяжение по правилу Антонова:

$$\sigma_{\text{выч}} = \sigma_1^{(2)} - \sigma_2^{(1)}, \quad (1.33)$$

где $\sigma_1^{(2)}$ — поверхностное натяжение насыщенного раствора неполярной жидкости в воде на границе с воздухом, полученное в результате эксперимента; $\sigma_2^{(1)}$ — поверхностное натяжение насыщенного раствора воды в неполярной жидкости на границе с воздухом, полученное в результате эксперимента.

6. Сравнивают $\sigma_{\text{выч}}$ и $\sigma_{\text{эксп}}$ и рассчитывают абсолютную и относительную погрешности.

7. Делают вывод о соблюдении правила Антонова.

Форма отчета. Отчет должен содержать название лабораторной работы, описание цели работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицу с экспериментальными данными, расчет межфазного натяжения и вывод о применимости правила Антонова.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. С чем связано понижение межфазного поверхностного натяжения?
2. Какое соотношение полярностей должны иметь жидкости, чтобы они: а) полностью смешивались; б) полностью не смешивались; в) ограниченно смешивались?
3. Как формулируется правило Антонова?
4. Какие методы широко применяются для измерения межфазного натяжения?
5. Какие особенности можно отметить в применении сталагмометрического метода для измерения межфазного поверхностного натяжения?
6. Какие особенности можно отметить в применении метода максимального давления в капле для измерения межфазного поверхностного натяжения?
7. Как приготовить взаимно насыщенные растворы двух жидкостей?

Работа 4.
**ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ПАВ
 НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА
 ЖИДКИЙ РАСТВОР–ВОЗДУХ**

Цели работы. 1. Изучение адсорбции на границе жидкий раствор ПАВ–воздух. 2. Ознакомление с методами измерения поверхностного натяжения и построение изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$. 3. Определение поверхностной активности ПАВ и построение изотермы адсорбции $\Gamma = f(c)$.

Краткие теоретические положения. Связь между величиной адсорбции и влиянием вещества на поверхностное натяжение выражают уравнением Гиббса (1.1). Чтобы вычислить величину избыточной адсорбции Γ , необходимо построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ и определить поверхностную активность g (см. теоретическую часть, рис. 2)

Приборы и реактивы. 1. Установка для измерения поверхностного натяжения (см. работу 1). 2. Мерные колбы на 50 см³ — 8 шт. 3. Мерная пипетка на 25 см³. 4. Водные растворы ПАВ. 5. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы.

1. Из исходных растворов ПАВ путем последовательного разбавления дистиллированной водой готовят восемь растворов различной концентрации (по заданию преподавателя).

2. Одним из методов, рассмотренных в работе 1, измеряют поверхностное натяжение. Результаты эксперимента помещают в таблицу 5. По экспериментальным данным строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ при температуре опыта.

3. По изотерме поверхностного натяжения находят величину поверхностной активности:

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

4. Графически находят значения $\left(\frac{d\sigma_i}{dc_i} \right)$ и вычисляют величину избыточной адсорбции для каждой концентрации раствора ПАВ. Значения Γ_i помещают в таблицу 5.

Т а б л и ц а 5

Поверхностное натяжение и избыточная адсорбция

Концентрация раствора c_i , моль/дм ³	Поверхностное натяжение σ_i , Дж/м ²	Избыточная адсорбция Γ_i , моль/м ²

5. Строят изотерму адсорбции $\Gamma_i = f(c_i)$.

Форма отчета. Отчет должен содержать описание цели работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицу экспериментальных данных, изотерму поверхностного натяжения и изотерму адсорбции (на миллиметровой бумаге), вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем состоят особенности адсорбции на границе раствор–газ?
2. Как зависит поверхностное натяжение от концентрации раствора для ПАВ и ПИВ?
3. Что называется поверхностной активностью? Как ее определяют?
4. В чем состоит правило Дюкло–Траубе?
5. Как построить изотерму адсорбции на основании зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ?

*Работа 5.***ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции ИЗ РАСТВОРОВ
НА ТВЕРДОМ АДсорбенте**

Цель работы. Количественное изучение адсорбции на активированном угле.

Краткие теоретические положения. Адсорбция на границе твердое тело–раствор представляет собой изменение концентрации растворенного вещества (т. е. количества вещества в единице объема) в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме жидкой фазы.

Этот вид адсорбции является самым сложным, так как с одной стороны необходимо учитывать взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества, а с другой стороны — сложное строение поверхности твердого адсорбента.

К числу наиболее распространенных пористых адсорбентов относят активированные угли, получаемые из

каменного угля, дерева, животных костей, ореховых косточек и др. Адсорбирующее действие активированного угля обусловлено его большой удельной поверхностью, что позволяет использовать этот адсорбент для различных целей: извлечение из растворов посторонних веществ, поглощение газов, обесцвечивание жидкостей и т. д.

Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле основано на определении концентрации раствора до контакта с адсорбентом c_0 и после наступления адсорбционного равновесия c . Количество адсорбированной кислоты рассчитывается по формуле:

$$v = V(c_0 - c),$$

где V — объем раствора, из которого идет адсорбция, дм^3 .

Тогда удельная адсорбция:

$$a = \frac{v}{m} = \frac{V(c_0 - c)}{m}, \quad (1.37)$$

где a — количество вещества, адсорбированного одним граммом адсорбента; m — масса адсорбента, г.

В области средних концентраций растворенного вещества его адсорбция хорошо описывается уравнением Фрейндлиха:

$$a = \beta c^{1/n}, \quad (1.38)$$

где β и $1/n$ — постоянные величины, значения которых находят из экспериментальных данных.

Чтобы определить постоянные величины уравнения Фрейндлиха, его приводят к линейному виду логарифмированием:

$$\lg a = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg c. \quad (1.39)$$

Определив адсорбцию из серии растворов различной концентрации, можно построить график изотермы адсорбции в координатах « a – c ». Изотерма адсорбции в виде прямой, построенная в координатах « $\lg a$ – $\lg c$ », позволяет определить постоянные уравнения Фрейндлиха. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен угловому коэффициенту линейной функции, в нашем случае $1/n$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, есть свободный член линейной функции и равен $\lg \beta$.

Вариант 1.
**ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ
МЕТОДОМ ТИТРОВАНИЯ**

Приборы и реактивы. 1. Технические весы. 2. Фарфоровая ступка. 3. Конические колбы на 100 см^3 — 10 шт. 4. Мерные колбы на 50 см^3 — 5 шт. 5. Бюретки для титрования на 50 см^3 . 6. Градуированные пипетки на 2, 5, 10 и 25 см^3 . 7. Водный раствор CH_3COOH ($0,5\text{ моль/дм}^3$). 8. Водный раствор KOH ($0,1\text{ моль/дм}^3$). 9. Фенолфталеин. 10. Фильтровальная бумага. 11. Активированный уголь.

Порядок выполнения работы. Навеску около 6 г активированного угля измельчают в фарфоровой ступке так, чтобы не было зерен крупнее 1 мм, и не образовывалась излишне тонкая пыль. На технических весах берут 5 навесок угля массой 1 г каждая. Каждую навеску всыпают в отдельную коническую колбу на 100 см^3 .

В 5 мерных колб на 50 см^3 вливают указанные в таблице 6 количества уксусной кислоты $c = 0,5\text{ моль/дм}^3$, доводят объем колб до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Каждый из приготовленных растворов переносят в одну из конических колб с навеской угля и оставляют на 40 мин, взбалтывая содержимое колб через каждые 5 мин.

Пока идет процесс адсорбции, уточняют концентрацию исходного раствора уксусной кислоты ($c = 0,5\text{ моль/дм}^3$). Для этого в колбу для титрования отбирают аликвотную часть исходного раствора уксусной кислоты (2 см^3), приливают $10\text{--}20\text{ см}^3$ дистиллированной воды и титруют раствором KOH $c = 0,1\text{ моль/дм}^3$ в присутствии фенолфталеина.

По истечении 40 мин адсорбции растворы уксусной кислоты фильтруют. Определяют концентрацию уксусной кислоты в растворах после адсорбции титрованием щелочью известной концентрации с использованием индикатора — фенолфталеина. На титрование берут объемы фильтрата, указанные в таблице 6.

Обработка экспериментальных данных.

1. Рассчитывают точную концентрацию исходного раствора уксусной кислоты ($c = 0,5\text{ моль/дм}^3$):

$$c_{\text{исх}} = \frac{c_{\text{кон}} V_{\text{э}}}{V_{\text{ал.ч.}}}, \quad (1.40)$$

где $V_{\text{э}}$ — объем щелочи, затраченный на титрование, см^3 .

2. Рассчитывают концентрацию пяти приготовленных растворов уксусной кислоты:

$$c_0 = \frac{c_{\text{исх}} V_{\text{исх}}}{V_{\text{м.к.}}}, \quad (1.41)$$

где $V_{\text{исх}}$ — объем исходного раствора уксусной кислоты, указанный в таблице 6; $V_{\text{м.к.}}$ — объем мерной колбы, см^3 .

Результаты расчета заносят в таблицу 6.

3. Рассчитывают концентрацию растворов уксусной кислоты после адсорбции:

$$c = \frac{c_{\text{кон}} V_{\text{э}}}{V_{\text{ал.ч.}}}, \quad (1.42)$$

где $V_{\text{э}}$ — объем щелочи, затраченный на титрование, см^3 ; $V_{\text{ал.ч.}}$ — объем раствора кислоты, взятый на титрование, см^3 (указан в таблице).

Расход щелочи, затраченный на титрование, и концентрацию растворов CH_3COOH после адсорбции заносят в таблицу 6.

Таблица 6

Исходные данные и результаты эксперимента

Номер колбы	1	2	3	4	5
Навеска угля, г					
Объем исходного раствора CH_3COOH $c = 0,5 \text{ моль/дм}^3$ $V_{\text{исх}}, \text{ см}^3$	2	5	10	25	50
Концентрация приготовленных растворов CH_3COOH до адсорбции $c_0, \text{ моль/дм}^3$					
Объем пробы раствора на титрование после адсорбции $V_{\text{ал.ч.}}, \text{ см}^3$	10	10	5	5	2
Расход раствора щелочи на титрование после адсорбции $V_{\text{э}}, \text{ см}^3$					
Концентрация CH_3COOH после адсорбции $c, \text{ моль/дм}^3$					
$\lg c$					
Адсорбция $a, \text{ моль/г}$					
$\lg a$					

4. Используя полученные данные о концентрации кислоты до c_0 и после c адсорбции, для всех пяти проб рассчитывают значение адсорбции по формуле (1.37) и значения $\lg a$ и $\lg c$. Результаты расчета заносят в таблицу 6.

5. По полученным данным строят изотермы адсорбции в координатах « $a-c$ » и « $\lg a-\lg c$ ».

6. Пользуясь изотермой, построенной в координатах « $\lg a-\lg c$ », определяют графически константы уравнения Фрейндлиха.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, графики изотермы адсорбции (на миллиметровой бумаге), результаты расчетов, вывод по проделанной работе.

Вариант 2.

**ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Приборы и реактивы. 1. Кондуктометр. 2. Мерные колбы на 50 см^3 — 6 шт. 3. Мерные пипетки на 10 и 5 см^3 . 4. Конические колбы на 100 см^3 — 7 шт. 5. Фарфоровая ступка. 6. Раствор KCl ($0,1\text{ моль/дм}^3$). 7. Раствор CH_3COOH ($0,5\text{ моль/дм}^3$). 8. Активированный уголь.

Порядок выполнения работы.

1. Изучение зависимости электрической проводимости растворов уксусной кислоты от концентрации. Путем разбавления исходного раствора CH_3COOH $c = 0,5\text{ моль/дм}^3$ в мерных колбах на 50 см^3 готовят шесть растворов уксусной кислоты, концентрация которых c_0 указана в таблице 7.

Измеряют электрическую проводимость L_0 приготовленных растворов, результаты измерений заносят в таблицу.

2. Изучение адсорбции уксусной кислоты на угле. Навеску около 6 г активированного угля измельчают в фарфоровой ступке так, чтобы не было зерен крупнее 1 мм и не образовывалась излишне тонкая пыль. На технических весах берут 6 навесок угля массой $0,5\text{ г}$ каждая. Каждую навеску всыпают в отдельную коническую колбу на 100 см^3 .

Каждый из приготовленных растворов уксусной кислоты переносят в одну из конических колб с навеской

Т а б л и ц а 7

Исходные данные и результаты эксперимента

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Концентрация приготовленных растворов CH_3COOH до адсорбции, c_0 , моль/дм ³	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45
Электропроводность растворов CH_3COOH до адсорбции L_0 , См						
Электропроводность растворов CH_3COOH после адсорбции L , См						
Концентрация CH_3COOH после адсорбции c , моль/дм ³						
$\lg c$						
Адсорбция a , моль/г						
$\lg a$						

угля и оставляют на 40 мин, взбалтывая содержимое колб через каждые 5 мин.

По истечении 40 мин адсорбции растворы фильтруют и измеряют электрическую проводимость растворов CH_3COOH после адсорбции L . Результаты измерений заносят в таблицу 7.

Обработка экспериментальных данных.

1. Строят калибровочный график зависимости электропроводности от концентрации уксусной кислоты $L_0 = f(c_0)$.

2. По калибровочному графику определяют концентрацию растворов уксусной кислоты после адсорбции c . Результаты заносят в таблицу 7.

3. Используя полученные данные о концентрации кислоты до c_0 и после c адсорбции, для всех шести проб рассчитывают значение адсорбции по формуле (1.37) и значения $\lg a$ и $\lg c$. Результаты расчета заносят в таблицу 7.

4. По полученным данным строят изотермы адсорбции в координатах « $a-c$ » и « $\lg a-\lg c$ ».

5. Пользуясь изотермой, построенной в координатах « $\lg a-\lg c$ », определяют графически константы уравнения Фрейндлиха.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, калибровочный график, графики изотермы адсорбции (на миллиметровой бумаге), результаты расчетов, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятиям: адсорбция, адсорбент, адсорбтив, адсорбат.
2. В чем заключаются особенности адсорбции на границе раздела фаз твердое тело–жидкость?
3. Как определить постоянные уравнения Фрейндлиха, если получены экспериментальные данные по адсорбции в некотором интервале концентрации?
4. По каким признакам можно отличить физическую адсорбцию от хемосорбции?

*Работа 6.***РАЗДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
МЕТОДОМ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Цель работы. Разделение хлоридов железа (III), кобальта (II) и меди (II) с помощью хроматографической колонки.

Краткие теоретические положения. В данной работе в качестве адсорбента используется оксид алюминия. В его состав входит некоторое количество алюмината натрия. Ионы натрия способны обмениваться на другие катионы, в частности, на ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} и Co^{2+} .

Указанные ионы по их способности обмениваться на ионы натрия располагаются в ряд: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Проходя через слой адсорбента, эти катионы образуют окрашенные зоны, причем в верхней части колонки располагаются ионы Fe^{3+} , затем ионы меди (II) и ионы кобальта (II). Для получения более наглядной картины через колонку пропускают затем разбавленный раствор гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, который образует с указанными ионами соединения, окрашенные в разные цвета.

Приборы и реактивы. 1. Хроматографическая колонка. 2. Колба Бунзена. 3. Вакуумный насос. 4. Оксид алюминия. 5. Растворы FeCl_3 , CuCl_2 , CoCl_2 , $\omega = 0,1\%$, разбавленный раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Порядок выполнения работы.

1. Собирают установку для колоночного разделения смеси. Хроматографическая колонка представляет собой стеклянную трубку длиной около 25 см, суженную в нижней части. Колонку вставляют в пробку, а пробку — в колбу Бунзена, соединенную с вакуумным насосом (см. рис. 17).

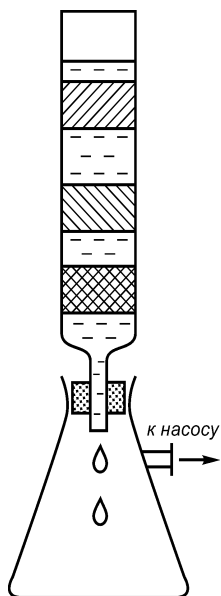


Рис. 17
Установка
для хроматогра-
фического
разделения смеси

2. Колонку наполняют на две трети ее высоты прокаленным оксидом алюминия. Для этого в нижнюю часть кладут слой ваты, а затем небольшими порциями насыпают оксид алюминия, периодически смачивая его дистиллированной водой и отсасывая избыток жидкости. Необходимо, чтобы оксид алюминия лежал равномерно, плотно, без пустот и комков.

3. Смешивают по 2 см³ растворов FeCl₃, CuCl₂ и CoCl₂. Полученную смесь выливают в колонку при включенном насосе. Небольшими порциями добавляют дистиллированную воду до четкого разделения смеси на 3 окрашенных зоны.

4. Через колонку пропускают разбавленный раствор K₄[Fe(CN)₆]. Наблюдают окраску трех образовавшихся зон.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, рисунок хроматографической колонки, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан принцип хроматографического разделения смесей?
2. Привести примеры применения хроматографии в промышленности.
3. Что такое хроматограф? Привести примеры использования хроматографии в аналитической практике.

Работа 7.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цели работы. 1. Ознакомление с методикой бумажной хроматографии. 2. Разделение смесей и определение R_f компонентов.

Краткие теоретические положения. В бумажной хроматографии адсорбентом служит бумага (фильтровальная или специальная хроматографическая). Неподвижной фа-

зой является воздушно-сухая бумага, содержащая около 25% воды. В качестве подвижной фазы обычно применяют различные органические растворители и их смеси, менее полярные, чем вода. Хроматографирование на бумаге проводят в атмосфере насыщенных паров применяемых растворителей. После достаточного продвижения фронта растворителя на бумаге процесс заканчивают и бумагу высушивают. При разделении бесцветных веществ хроматограмму опрыскивают (проявляют) реактивом, образующим окрашенные соединения с анализируемыми веществами. При этом на хроматограмме образуется ряд цветных пятен, расположенных в определенном порядке.

Разделяемые вещества характеризуют коэффициентом подвижности R_f . Он равен отношению расстояния m , пройденного растворенным веществом на бумаге, к расстоянию n , пройденному фронтом растворителя (рис. 18).

Для качественного анализа бумажных хроматограмм используют «способ свидетелей», нанося на одной и той же полосе бумаги пятно смеси и отдельно пятна набора веществ, присутствие которых в смеси требуется подтвердить. После проявления хроматограммы сопоставляют положение пятен «свидетелей» с положением пятен неизвестных веществ.

В данной работе для разделения аминокислот использован метод распределительной хроматографии на бумаге. Метод основан на различной растворимости аминокислот в двух ограниченно смешивающихся жидкостях: воде и смеси бутанола с уксусной кислотой. Вода, связанная с

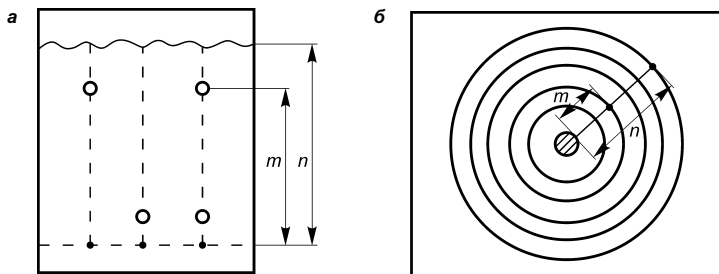


Рис. 18

Определение R_f компонентов смеси на бумажной хроматограмме:

а — восходящая хроматография; б — радиальная хроматография.

бумагой, является неподвижной фазой, органическая смесь — подвижной. Чем больше растворимость аминокислоты в воде, тем медленнее она двигается по бумаге и наоборот, чем выше ее растворимость в органической смеси, тем быстрее движется аминокислота, увлекаемая подвижной фазой.

Раствор исследуемой смеси веществ наносят в виде капли на конец бумажной полоски. Бумагу высушивают. Конец ее ниже места нанесения капли опускают в сосуд с растворителем. При медленном продвижении растворителя через поры бумаги вместе с ним перемещаются растворенные вещества, которые распределяются между двумя жидкими фазами — водой (неподвижной фазой, связанной с бумагой) и органическим растворителем. Разделение компонентов основано на различии их растворимости в водной и органической фазе.

Коэффициент подвижности R_f является константой для каждой аминокислоты при данных условиях опыта (температура, сорт бумаги и др.). Для проявления аминокислот после их разделения бумагу обрабатывают раствором нингидрина, с которым аминокислоты образуют окрашенные комплексы.

В зависимости от направления движения растворителя по бумаге различают нисходящую, восходящую и радиальную хроматографии. Так, в настоящей работе для разделения аминокислот использована радиальная, а для разделения компонентов красителей — восходящая бумажная хроматография.

Вариант 1.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ КРАСИТЕЛЕЙ

Оборудование и реактивы. 1. Н-бутанол. 2. Этанол. 3. Водный раствор NH_3 (2 моль/дм³). 4. Растворы красителей (красные и синие чернила). 5. Широкий стакан. 6. Бумага для хроматографии.

Порядок выполнения работы. Готовят 100 см³ смеси н-бутанола, этанола и раствора аммиака ($c = 2,0$ моль/дм³) в соотношении 3:1:1 (по объему). Раствор наливают на дно широкого стакана. Вырезают квадратный лист фильтровальной бумаги с длиной стороны 20 см, кладут на чистый лист писчей бумаги и проводят карандашом старто-

вую линию на расстоянии 3 см от края одной из сторон. Наносят вдоль линии 3 метки на расстоянии 3 см друг от друга. Смешивают в любых соотношениях растворы красителей, например, красные и синие чернила. С помощью тонкого стеклянного капилляра наносят на отмеченные точки по капле чернильной смеси и отдельно по капле красных и синих чернил. Высушивают бумагу, слабо сворачивают ее в цилиндр и закрепляют верх и низ цилиндра скрепками для бумаги. Бумажный цилиндр опускают метками вниз в сосуд с растворителем, так чтобы он не касался стенок. Уровень растворителя должен быть на 1,5 см ниже уровня стартовой линии. Сосуд закрывают крышкой. Когда фронт растворителя поднимется на 10–12 см выше стартовой линии (около 1 ч), бумагу вынимают, отмечают карандашом фронт растворителя и высушивают. Определяют R_f пятен для свидетелей и смеси (см. рис. 18а). Сравнивают коэффициенты подвижности R_f компонентов и сопоставляют их с R_f в смеси.

Вариант 2.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ АМИНОКИСЛОТ

Оборудование и реактивы. 1. Стандартные растворы аминокислот. 2. Гидролизат белка. 3. Бутанол. 4. Уксусная кислота. 5. Раствор нингидрина. 6. Делительная воронка. 7. Чашки Петри. 8. Хроматографическая бумага.

Порядок выполнения работы.

1. Готовят стандартные растворы аминокислот: глутаминовой, соляно-кислого аргинина, аланина и метионина, содержащих соответственно 147, 210, 89, 149 мг аминокислоты в 100 см³ раствора.

2. Готовят смеси аминокислот или гидролизат белка. Для этого равные объемы стандартных растворов аминокислот сливают в колбу и перемешивают. Для приготовления гидролизата исследуемого белка 1 г сухого тонко измельченного белка помещают в колбу, заливают 20 см³ 20%-ной соляной кислоты и кипятят при слабом нагревании с обратным холодильником в течение 22–24 ч. При нагревании белка с кислотой происходит разрыв пептидных связей с присоединением ионов воды, при этом в растворе появляются аминокислоты.

3. Готовят растворитель. Для этого наливают в делительную воронку бутанол, уксусную кислоту и воду в соотношении 4:1:5 (по объему). После энергичного встряхивания в течение 5 мин оставляют воронку в штативе для разделения слоев. Нижний слой (водный) сливают, а верхний бутиловоуксуснокислый слой, насыщенный водой, наливают в чашки Петри, которые будут использованы как камеры для радиальной хроматографии.

4. Нарезают листы хроматографической бумаги 12×12 см. В центре листа делают отверстие диаметром 3 мм. На расстоянии 5 мм от краев отверстия простым карандашом проводят круг — линию старта. Лист делят линиями на 4 сектора. В каждом секторе на линии старта намечают точки старта \varnothing 3 мм.

5. В три точки старта наносят микропипетками по $0,02 \text{ см}^3$ стандартных растворов аминокислот, в четвертую — $0,02 \text{ см}^3$ смеси аминокислот или гидролизата белка. Необходимо следить, чтобы капля раствора не растекалась за пределы точки старта. Каждую последующую порцию наносят после полного высыхания предыдущей.

6. Закончив нанесение растворов, вставляют в отверстие «фитилек» из фильтровальной бумаги и помещают хроматограмму на края нижней чашки Петри, фитилек погружают в раствор и накрывают лист второй половиной чашки. Растворитель поднимается по фитильку, продвигается далее по бумаге и, дойдя до линии старта, увлекает за собой аминокислоты. Скорость движения аминокислот неодинакова, поэтому происходит разделение компонентов смеси. Когда растворитель подойдет к краям чашки, отмечают карандашом границу растворителя в секторах, хроматограмму снимают с камеры и высушивают.

7. Высушенную хроматограмму проявляют раствором нингидрина, высушивают в вытяжном шкафу, а затем для ускорения проявления помещают на 5 мин в сушильный шкаф при 100°C .

8. Определяют коэффициенты подвижности R_f аминокислот. После проявления на хроматограмме появляются фиолетово-красные пятна, расположенные на разном расстоянии от линии старта. Измеряют расстояние в миллиметрах, пройденное каждой аминокислотой, от центра

точки старта до середины пятна m и расстояние от центра точки старта до линии фронта растворителя в данном секторе n (см. рис. 18б) и рассчитывают коэффициент подвижности R_f по формуле: $R_f = m/n$.

9. Проводят идентификацию аминокислот, содержащихся в смеси или гидролизате белка. Для этого нужно сравнить позицию пятна и коэффициент подвижности аминокислоты, содержащейся в смеси, и аминокислоты стандартного раствора (свидетеля). Аминокислоты, пятна которых расположены на одном уровне и имеющие близкие R_f считаются идентичными.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, результаты исследований, вывод по проделанной работе.

Работа 8. **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ**

Цели работы. 1. Определить углы смачивания парафина водой и растворами поверхностно-активных веществ. 2. Сделать вывод о влиянии ПАВ на смачивание поверхности парафина.

Краткие теоретические положения. Наиболее простым методом определения краевого угла θ является метод проецирования на экран пузырька воздуха, образующегося на поверхности твердого тела, погруженного в жидкость (рис. 19).

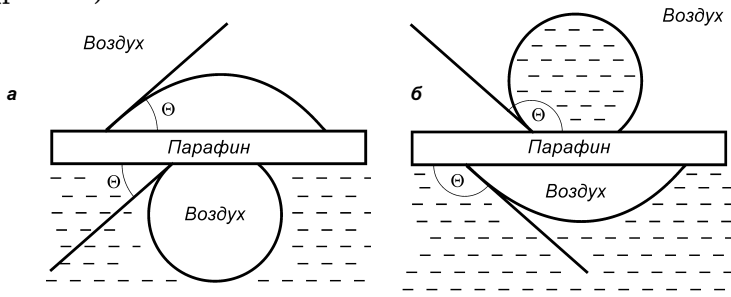


Рис. 19
Краевой угол смачивания в системах:
а — парафин-воздух-раствор ПАВ; б — парафин-воздух-вода.

Твердое тело в виде пластинки, поверхность которой тщательно очищена, погружают в жидкость на глубину 3–5 мм от поверхности. С помощью микропипетки с загнутым концом под пластинку вводят пузырек воздуха, который проецируется на экран с помощью проекционного фонаря. Контур пузырька либо фотографируют, либо обводят карандашом на листе бумаги, закрепленный на экране. Через точку периметра смачивания проводят касательную к поверхности раздела жидкость–газ и определяют краевой угол θ (со стороны жидкости). Измерения проводят для 3–4 пузырьков, так как точность метода невысока, и берут среднее значение θ . Работу адгезии рассчитывают по формуле (1.18).

Оборудование и реактивы. 1. Кювета с плоскопараллельными стенками. 2. Пипетка с загнутым концом. 3. Медная пластинка. 4. Проекционный фонарь. 5. Парафин. 6. Раствор ПАВ.

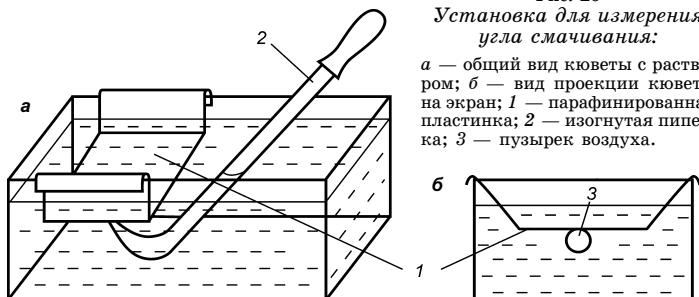
Порядок выполнения работы. Медную пластинку покрывают тонким ровным слоем парафина. Для этого ее погружают на короткое время в расплавленный парафин и дают стечь его избытку. Закрепляют пластинку в горизонтальном положении в кювете с плоскопараллельными стенками, как показано на рис. 20, и ставят на оптическую скамью проекционного фонаря.

В кювету наливают воду так, чтобы парафинированная поверхность пластинки на 3–5 мм была погружена в нее, подводят под пластинку загнутый конец пипетки и выпускают из нее пузырек воздуха. Контур пузырька обводят на листе бумаги и измеряют краевой угол θ . Повторяют измерения для 3–4 пузырьков.

Рис. 20

Установка для измерения угла смачивания:

a — общий вид кюветы с раствором; *б* — вид проекции кюветы на экран; 1 — парафинированная пластинка; 2 — изогнутая пипетка; 3 — пузырек воздуха.



В следующей серии опытов кювету заполняют разбавленным раствором сапони́на, олеата натрия, бутилового спирта, жидкого моющего средства или другого поверхностно-активного вещества по указанию преподавателя, измеряют краевой угол и делают вывод о том, как изменяется краевой угол смачивания парафина водой в присутствии поверхностно-активных веществ.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, рисунок установки для определения краевого угла смачивания, результаты измерения угла смачивания парафина водой и растворами ПАВ, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите уравнение Лапласа, описывающее зависимость краевого угла смачивания от поверхностного натяжения на границах фаз: $\sigma_{жг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{тг}$.
2. Опираясь на уравнение Лапласа, дайте ответы на вопросы:
а) какая вода — холодная или горячая — лучше смачивает поверхность «жирной» тарелки; б) какая вода чистая или мыльная лучше смачивает поверхность «замасленного» ворота рубашки.



ГЛАВА ВТОРАЯ

СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Золи (коллоидные растворы) — высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. Размер частиц дисперсной фазы обычно лежит в пределах 10^{-7} – 10^{-5} см.

Золи, в которых дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой, а следовательно, растворяться в ней, называются *лиофобными*.

Лиофобные золи обладают рядом специфических свойств: электрических, оптических, молекулярно-кинетических и др. С некоторыми из этих свойств мы познакомимся в этой главе.

Многие важные свойства зольей и, в частности, их устойчивость, обусловлены возникновением на поверхности частиц *двойного электрического слоя*.

2.1.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

В соответствии со вторым законом термодинамики на границе двух фаз самопроизвольно должны протекать процессы, снижающие избыточную поверхностную энергию. Если соприкасающиеся фазы содержат заряженные частицы (электроны, анионы, катионы) или хотя бы полярные молекулы, то результатом этих процессов становится образование на границе фаз *двойного электрического слоя* (ДЭС).

Это очень важно, так как именно двойной электрический слой обуславливает многие интереснейшие свойства дисперсных систем.

Как возникает двойной электрический слой?

1. На любой твердой поверхности при ее контакте с жидкостью возникает избыточный электрический заряд (положительный или отрицательный).

2. Этот заряд компенсируется находящимися в жидкой фазе ионами противоположного знака (противоионами). В результате этих процессов на границе раздела твердой и жидкой фаз формируется двойной электрический слой.

3. Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно, как следствие стремления поверхностной энергии к минимуму.

Избыточный электрический заряд на твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью, может возникнуть тремя путями.

Первый путь — ионная адсорбция. Поверхность кристалла адсорбирует из дисперсионной среды подходящие ионы; обычно это такие анионы или катионы, которые способны дотраивать его кристаллическую решетку (рис. 21).

Второй путь — поверхностная ионизация; в этом случае с поверхности твердого тела в дисперсионную среду переходят ионы одного знака, а на поверхности частицы оказывается избыток ионов другого знака (рис. 22).

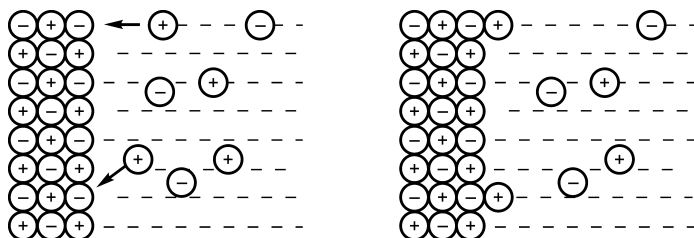


Рис. 21

Возникновение двойного электрического слоя вследствие адсорбции катионов

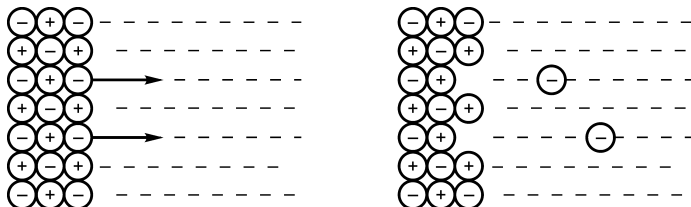


Рис. 22

Возникновение двойного электрического слоя вследствие поверхностной ионизации

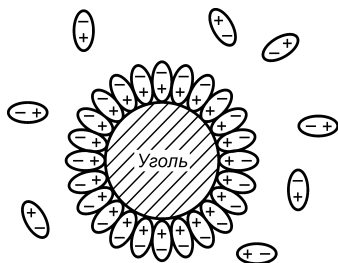


Рис. 23
Образование двойного
электрического слоя
вследствие ориентации
полярных молекул

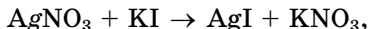
Примером ДЭС, образованного путем поверхностной диссоциации, является двойной электрический слой, возникающий на поверхности стекла, контактирующего с водой, за счет перехода в раствор катионов (Na^+ , K^+ и др.); таким образом, поверхность стекла в воде заряжена отрицательно.

Третий путь — в тех редких случаях, когда межфазная поверхность образована веществами,

не способными обмениваться зарядами, двойной электрический слой может образовываться благодаря ориентированию полярных молекул в поверхностном слое (рис. 23).

Если в формировании ДЭС не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности можно воспользоваться правилом Кена. Согласно этому правилу: *из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость*. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей очень большую диэлектрическую проницаемость заряжаются отрицательно.

Образование ДЭС путем ионной адсорбции. Рассмотрим образование ДЭС на поверхности кристалла AgI , полученного при взаимодействии водных растворов нитрата серебра и иодида калия:



причем одно из реагирующих веществ (например, KI) взято в избытке.

Образующиеся в результате реакции мелкие кристаллы AgI находятся в растворе, содержащем ионы K^+ , NO_3^- , I^- . Начинается процесс адсорбции ионов, в котором кристаллы AgI являются адсорбентом.

Согласно правилу адсорбции (правилу Панета–Фаянса), на кристалле адсорбируются:

1) ионы, которые способны достраивать его кристаллическую решетку, т. е. ионы, из которых построена данная решетка или изоморфные им;

2) ионы, которые могут образовывать с ионами кристаллической решетки малорастворимые соединения.

В рассматриваемом случае в соответствии с правилом Панета–Фаянса кристалл AgI будет адсорбировать ионы I^- .

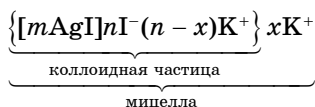
Адсорбция ионов I^- происходит за счет химических сил, приводящих к прочному присоединению их к кристаллу. Поверхность кристалла заряжается отрицательно. Ионы I^- , сообщившие поверхности этот заряд, называются *потенциалобразующими ионами*.

Оставшиеся в растворе ионы противоположного знака (противоионы) электростатически притягиваются к поверхности. Слой противоионов, компенсирующих заряд твердой поверхности, имеет сложное строение. Принято считать, что он состоит из двух частей.

Первая часть — это противоионы, которые непосредственно примыкают к заряженной поверхности твердой частицы и удерживаются на ней не только электростатическими, но и адсорбционными силами. Эти ионы образуют вместе с потенциалобразующими ионами *адсорбционную часть двойного электрического слоя (слой Гельмгольца)*. Противоионы адсорбционного слоя удерживаются поверхностью настолько прочно, что передвигаются вместе с твердой частицей, не отрываясь от нее, и образуют с ней единое кинетическое целое — *коллоидную частицу*.

Вторая часть — остальные противоионы, которые совершают тепловое движение около заряженной поверхности и удерживаются вблизи нее только электростатическими силами. Эти ионы образуют *диффузионную часть двойного электрического слоя*.

Кристаллик иодида серебра, находящийся в растворе, содержащем избыток иодида калия, в соответствии с нашими представлениями о двойном электрическом слое, возникающем вокруг кристаллика, можно схематично изобразить с помощью рисунка (рис. 24) и записать следующим образом его строение:



где m — число молекул AgI , образующих кристаллик; n — число потенциалобразующих ионов; $(n-x)$ — число

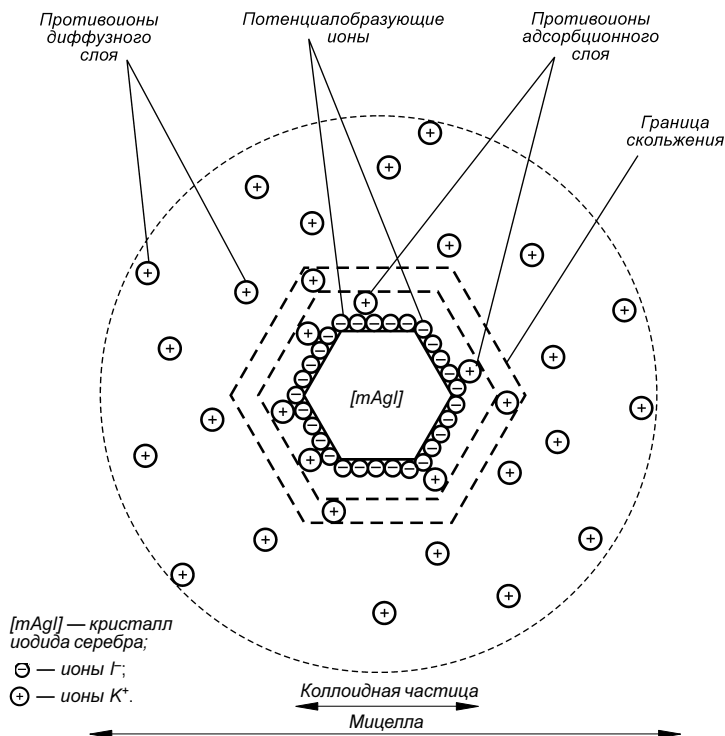


Рис. 24

Мицелла золя иодида серебра, стабилизированного иодидом калия

противоионов адсорбционного слоя; x — число противоионов диффузного слоя.

Кристаллик нерастворимого вещества, окруженный двойным электрическим слоем, называется *мицеллой*. Мицелла электронейтральна.

Кристаллик вместе с прочно удерживаемыми на его поверхности ионами адсорбционного слоя называется *коллоидной частицей*. Коллоидная частица заряжена; в нашем примере она отрицательна, ее заряд составляет « $-x$ ».

Строение двойного электрического слоя и изменение потенциала электрического поля на границе фаз. Потенциалобразующие ионы, адсорбируемые поверхностью, создают вокруг кристалла электрическое поле, которое постепенно ослабляется, так как заряд поверхности посте-

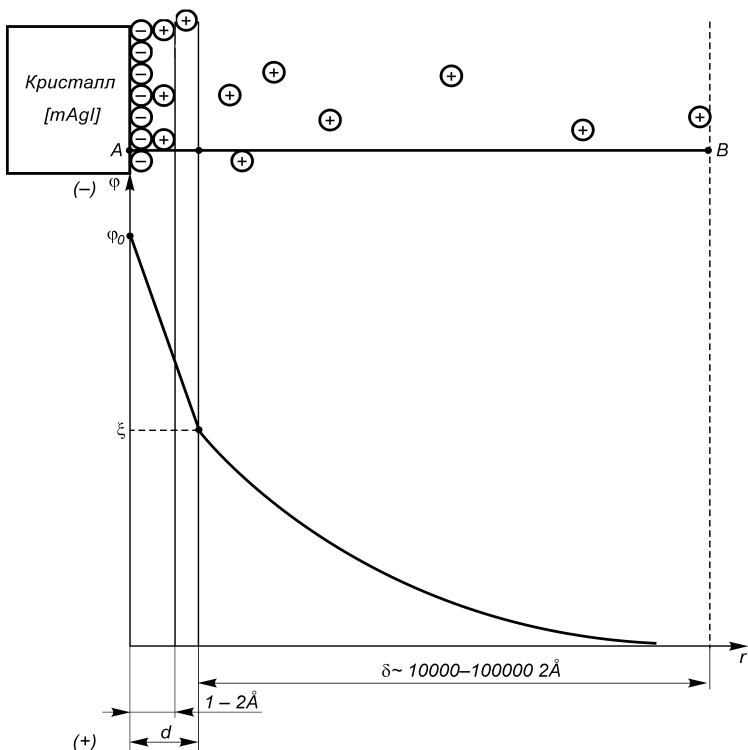


Рис. 25

Падение потенциала в двойном электрическом слое

пенно экранируется (компенсируется) противоионами. Интенсивность электрического поля в данной точке пространства характеризует значение электрического потенциала в этой точке ϕ .

На рис. 25 представлена структура ДЭС на плоской поверхности и график, описывающий изменение потенциала электрического поля, создаваемого двойным ионным слоем, по мере удаления от заряженной поверхности кристалла (например, вдоль линии АВ). Потенциал поверхности на границе обозначен ϕ_0 . Ясно, что абсолютная величина потенциала поверхности $|\phi_0|$ тем больше, чем больше потенциалообразующих ионов на единице поверхности.

Потенциал поверхности ϕ_0 называют *термодинамическим потенциалом*, его величина характеризует полный

скачок потенциала между заряженной потенциалобразующими ионами поверхностью и раствором. Протоионы, находящиеся в адсорбционном слое, частично компенсировали заряд поверхности, поэтому потенциал электрического поля на границе адсорбционного и диффузного слоя понизился. Падение (уменьшение) потенциала в адсорбционном слое в рамках *теории Штерна* считают линейным:

$$\varphi = \varphi_0 - ar, \quad (2.1)$$

где a — постоянная величина; r — расстояние от поверхности кристалла.

Ионная атмосфера, т. е. протоионы диффузного слоя постепенно полностью компенсируют заряд поверхности и на некотором расстоянии потенциал поля, созданного потенциалобразующими ионами становится равным нулю.

При движении мицелла разрывается на коллоидную частицу и диффузные протоионы. Разрыв происходит по *поверхности скольжения*, которая расположена или на границе адсорбционного и диффузионного слоев или несколько смещена в сторону диффузного слоя (« d » на рис. 25).

Потенциал на поверхности скольжения называется *электрокинетическим*, или ξ -*потенциалом* (*дзета-потенциалом*). Его можно определить экспериментально, измеряя скорость движения коллоидных частиц в электрическом поле или скорость движения дисперсионной среды в пористых телах, так как именно от величины электрокинетического потенциала зависит скорость относительного перемещения фаз.

Согласно теории Штерна, падение потенциала в диффузионном слое не линейно, а подчиняется экспоненциальному закону:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\alpha r}, \quad (2.2)$$

где r — расстояние от поверхности; α — параметр Дебая, который связан с толщиной ионной атмосферы δ соотношением $\alpha = 1/\delta$.

Толщина адсорбционного слоя определяется размерами ионов, которые его составляют, обычно она незначительна и не превышает 1–2 Å.

Толщина диффузного слоя δ зависит от концентрации ионов в дисперсионной среде и может составлять 1–10 000 Å,

т. е. ионная атмосфера может простираться в глубь дисперсионной среды в несколько тысяч раз больше, чем адсорбционный слой.

Влияние электролитов на двойной электрический слой. Добавление электролитов в дисперсионную среду, в которой находятся мицеллы $\{[m\text{AgI}] \cdot n\text{I}^- \cdot (n - x)\text{K}^+\} \cdot x\text{K}^+$, изменит двойной электрический слой, образовавшийся на поверхности кристаллов AgI .

Различают электролиты *индифферентные* (безразличные) и *неиндифферентные* («родные») по отношению к данному кристаллу.

Влияние индифферентных электролитов. Индифферентными называются электролиты, ионы которых *не способны к хемосорбции данной поверхностью* и в соответствии с правилом Панета–Фаянса не могут быть потенциалобразующими. Индифферентные электролиты *не меняют потенциал поверхности* ϕ_0 .

По отношению к кристаллу $[m\text{AgI}]$ такими электролитами являются NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Их добавление не может изменить число ионов I^- на поверхности кристалла AgI и, следовательно, не изменит ϕ_0 , но толщина ионной атмосферы δ , после добавления этих электролитов изменится, так как увеличение концентрации противоионов (в нашем случае катионов) приводит к тому, что отрицательный заряд поверхности полностью скомпенсируется на меньшем расстоянии от поверхности, чем раньше. Итак, добавление индифферентного электролита приводит к сжатию двойного электрического слоя, причем сжатие двойного слоя вызывают те ионы электролита, знак которых тот же, что и у противоионов диффузного слоя. Большую роль играет величина заряда ионов. Трехзарядный ион Al^{3+} сильнее экранирует отрицательный заряд поверхности, чем двухзарядный Ca^{2+} или однозарядный Na^+ , чем больше заряд противоиона добавленного электролита, тем сильнее сжимается двойной электрический слой.

Если добавить к рассматриваемому золю иодида серебра $\{[m\text{AgI}]n\text{I}^-(n - x)\text{K}^+\} \cdot x\text{K}^+$, индифферентный электролит, имеющий противоионы, заряд которых равен трем и выше (например, AlCl_3 или $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), в большом количестве, то можно наблюдать интересное явление —

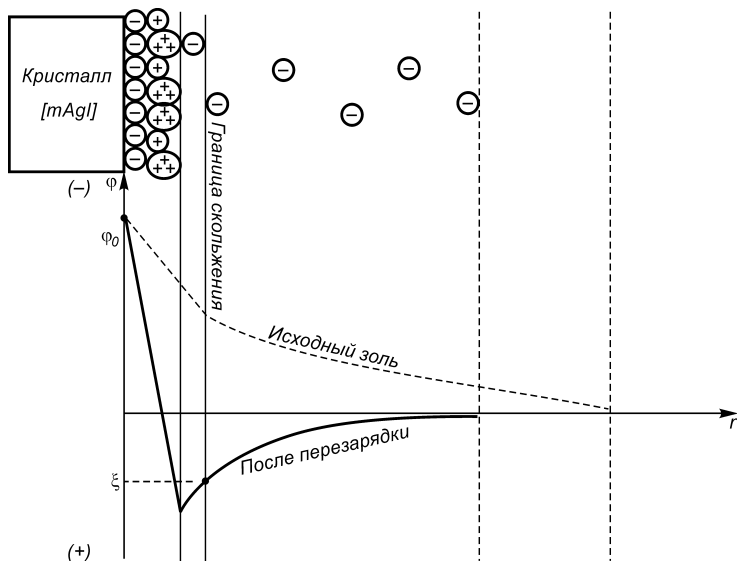


Рис. 26

Изменение знака ξ -потенциала при увеличении концентрации электролита, способного вызвать перезарядку частиц

перезарядку коллоидных частиц. Отрицательно заряженные коллоидные частицы станут положительно заряженными. Знак ξ -потенциала тоже изменится: из отрицательного он станет положительным (рис. 26).

Способность к обменной адсорбции возрастает с увеличением заряда иона. Многозарядные ионы вытесняют однозарядные противоионы и из диффузного, и из адсорбционного слоев. После замены однозарядных противоионов K^+ на ионы Al^{3+} последние, уже в адсорбционном слое полностью нейтрализуют заряд частицы; затем происходит специфическая сверхэквивалентная адсорбция ионов Al^{3+} на поверхности кристалла, приводящая к появлению на ней избыточного положительного заряда. Положительный заряд компенсируется отрицательными ионами из раствора (например, Cl^-) и на поверхности кристалла возникает новый ДЭС с положительным зарядом частицы и отрицательным слоем противоионов.

В новом ДЭС (после перезарядки) ϕ_0 не изменился, но в адсорбционном слое находятся ионы Al^{3+} в сверхэквива-

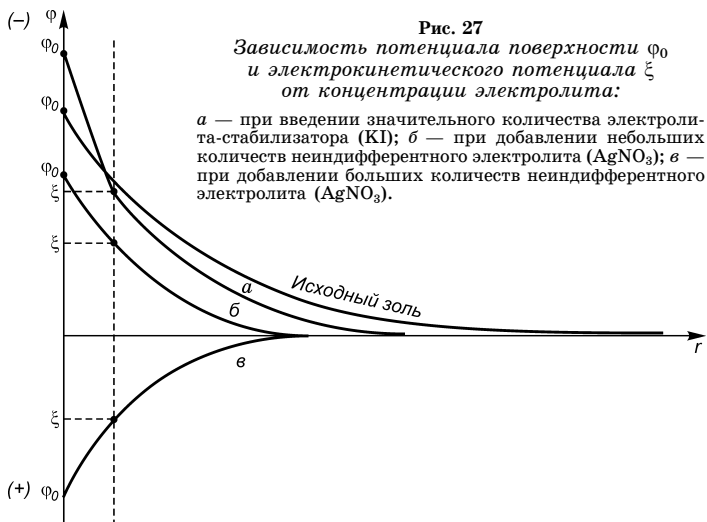
лентном количестве, поэтому потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоя поменял знак (в нашем случае стал положительным), ξ -потенциал тоже поменял знак.

Влияние неиндифферентных электролитов. *Неиндифферентные электролиты* способны изменить потенциал поверхности.

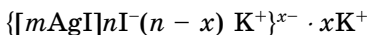
Если к золю иодида серебра, стабилизированного KI, добавить еще некоторое количество иодида калия или другого растворимого иодида, т. е. увеличить концентрацию потенциалообразующих ионов I^- в дисперсионной среде, то количество адсорбированных поверхностью кристалла $[mAgI]$ ионов I^- станет еще больше и потенциал поверхности ϕ_0 станет более отрицательным (увеличится по абсолютной величине) (рис. 27а).

То же произойдет, если к золю добавить любой электролит, который содержит анионы, способные достраивать кристаллическую решетку AgI , т. е. хемосорбироваться его поверхностью.

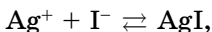
Чтобы понизить ϕ_0 , нужно уменьшить концентрацию потенциалообразующих ионов в дисперсионной среде. Для этого добавляют электролиты, ионы которых могут связывать потенциалообразующие ионы, образуя с ними малорастворимые соединения.



В нашем примере к золю



следует добавить AgNO_3 или другую растворимую соль серебра. Ионы Ag^+ связывают ионы I^- :



концентрация ионов I^- в среде уменьшается, следовательно, уменьшается и их количество в адсорбционном слое. Это приводит к снижению φ_0 (уменьшению его абсолютной величины).

Добавление AgNO_3 снижает термодинамический потенциал (φ_0) вплоть до 0, после чего при дальнейшем добавлении AgNO_3 на кристалле $[m\text{AgI}]$ начинают адсорбироваться в качестве потенциалобразующих уже ионы Ag^+ , поверхность кристалла $[m\text{AgI}]$ приобретает положительный заряд (см. рис. 27б, в). Термодинамический потенциал φ_0 , а следовательно, и ξ -потенциал меняют знак и становятся положительными.

Перезарядка поверхности под влиянием неиндифферентного электролита, сопровождающаяся изменением знака термодинамического φ_0 и электрокинетического (ξ) потенциалов, называется *химической* (или *нейтрализационной*) *перезарядкой*.

2.2. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Проблема устойчивости — одна из основных проблем коллоидной химии, это проблема «жизни и смерти» дисперсной системы. Устойчивость системы зависит от многого: размеров частиц дисперсной фазы, агрегатного состояния и вязкости дисперсионной среды, присутствия примесей. Практика, как всегда, ставит противоположные задачи: сохранить дисперсную систему или разрушить ее, т. е. сделать систему устойчивой или неустойчивой. Кровь, например, является дисперсной системой, устойчивость которой должна сохраняться на протяжении всей жизни организма. Устойчивыми дисперсными системами должны быть пищевые массы: молоко, майоне-

зы, шоколадные и творожные массы и т. п. В других случаях дисперсную систему требуется разрушить, например, очистить от взвешенных частиц воду природного водоема или воздушную среду и т. п.

Агрегативная и седиментационная устойчивость. Под устойчивостью дисперсной системы понимают неизменность ее основных свойств: 1) степени дисперсности (раздробленности); 2) равновесного распределения частиц в дисперсионной среде.

Другими словами в устойчивых дисперсных системах частицы дисперсной фазы не слипаются и не оседают (или не всплывают) под действием силы тяжести.

Способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы характеризует ее *агрегативную устойчивость*. Потеря агрегативной устойчивости обусловлена слипанием частиц, называемым *коагуляцией*.

Способность системы противодействовать оседанию (или всплыванию) частиц под действием силы тяжести характеризует ее *седиментационную устойчивость*. Коагуляция коллоидных частиц приводит к образованию крупных агрегатов, которые под действием силы тяжести оседают (или всплывают), т. е. система теряет седиментационную устойчивость.

Образующиеся в результате коагуляции коагуляты представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры — плотные, творожистые, волокнистые, хлопьевидные или кристаллоподобные.

Слияние коллоидных капелек жидкой фазы называется *коалесценцией*.

Термодинамические основы и факторы агрегативной устойчивости. Согласно 2-му закону термодинамики, все самопроизвольные процессы, протекающие в системе при постоянных давлении и температуре, должны приводить к уменьшению свободной энергии Гиббса (G).

Для лиофобных систем $G_2 - G_1 > 0$ ($\Delta G > 0$); такие системы не могут образовываться из макрофаз самопроизвольно; *лиофобные дисперсные системы — это неравновесные, термодинамически неустойчивые системы*, их коагуляция (разрушение) является с точки зрения термодинамики

выгодным процессом, так как слипание частиц приводит к уменьшению свободной энергии системы G , следовательно, коагуляция лиофобных дисперсных систем является самопроизвольным процессом.

Если рассмотреть термодинамику процесса диспергирования лиофобной фазы окажется, что энергия, выделяющаяся при сольватации лиофобных частиц, не может перекрыть затрат на ее дробление:

$$\Delta H = E_1 - E_{\text{сольватации}} \gg 0.$$

$\Delta H > T\Delta S$ и, следовательно, $\Delta G > 0$. Таким образом, главной причиной термодинамической неустойчивости лиофобных систем является то, что межмолекулярное притяжение внутри фаз значительно превышает межфазные взаимодействия, поэтому дробление фазы приводит к накоплению значительной поверхностной энергии и возрастанию G системы.

Таким образом, *любая лиофобная дисперсная система неравновесна и рано или поздно обязательно начнет коагулировать*, однако это происходит не мгновенно: некоторые лиофобные системы сохраняют устойчивость в течение суток и месяцев¹.

Что же мешает частицам слипаться, несмотря на то, что термодинамически это выгодно?

Различают несколько факторов устойчивости лиофобных дисперсных систем.

Электростатический фактор устойчивости обусловлен возникновением на поверхности частицы двойного электрического слоя. ДЭС возникает благодаря ионной адсорбции. Силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными частицами не позволяют им приблизиться друг к другу и слипнуться.

Адсорбционно-сольватный фактор устойчивости. Устойчивость некоторых золей и эмульсий обеспечивают, вводя в качестве стабилизатора поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ адсорбируются на поверхности частицы (или капельки) и образуют адсорбционные слои, что

¹ Золи золота, приготовленные Фарадеем в 1851 г., устойчивы до сих пор.

сильно снижает избыточную поверхностную энергию ($\sigma_{\text{частица/среда}}$ уменьшается при добавлении ПАВ).

Адсорбционные слои окружены сольватной оболочкой, состоящей из ориентированных полярных молекул дисперсионной среды (обычно воды). Адсорбционные слои превращаются в *адсорбционно-сольватные*.

Структурно-механический фактор устойчивости. Адсорбционные слои, которые образуют некоторые ПАВ и ВМС (глюкозиды, белки, производные целлюлозы и др.) образуют пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует затрат энергии и времени.

Здесь названы только важнейшие факторы, обеспечивающие устойчивость лиофобных дисперсных систем, но есть и другие. Следует учитывать и то, что в реальной системе действуют, как правило, не один, а несколько факторов. Все это сильно затрудняет создание общей теории устойчивости и коагуляции.

Чтобы вызвать коагуляцию лиофобной дисперсной системы, достаточно нарушить защитный слой, мешающий частицам слипаться.

Любое внешнее воздействие при достаточной интенсивности вызывает коагуляцию:

- повышение или понижение температуры;
- воздействие электрических и электромагнитных полей;
- перемешивание, встряхивание или другое механическое воздействие;
- ультразвук;
- добавление электролитов и т. п.

Изменение агрегативной устойчивости с помощью электролитов. Одним из способов изменения агрегативной устойчивости дисперсных систем, особенно золей, является введение электролитов.

Электролиты могут изменить структуру двойного электрического слоя, уменьшить или увеличить ξ -потенциал и, следовательно, увеличить или уменьшить электростатическое отталкивание.

Леофобные золи очень чувствительны к электролитам. Ничтожные добавки солей ведут к выпадению дисперсной фазы этих золей в осадок. Все электролиты, добавленные

в определенных количествах, способны вызвать коагуляцию, в том числе и электролиты-стабилизаторы.

Минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к 1 дм³ золя, чтобы вызвать его коагуляцию, называется порогом коагуляции золя данным электролитом (c_K , ммоль/дм³).

В результате экспериментальных исследований установлено приблизительное правило.

Под действием электролитов коагуляция наступает, если электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) мицеллы уменьшается до 30 мВ. Это значение ξ -потенциала называют критическим.

Различают нейтрализационную и концентрационную коагуляцию электролитами.

Нейтрализационную (адсорбционную) коагуляцию вызывают неиндифферентные электролиты, имеющие ионы, которые способны адсорбироваться поверхностью и нейтрализовать заряды потенциалообразующего слоя. Это приводит к снижению потенциала поверхности ϕ_0 и ξ -потенциала, что в свою очередь вызывает ослабление электростатического отталкивания и слипание частиц.

При концентрационной коагуляции потеря устойчивости вызывается сжатием диффузной части двойного электрического слоя при неизменном потенциале поверхности ϕ_0 .

Концентрационная коагуляция протекает под действием индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции. Сжатие ДЭС приводит к перемещению ионов из диффузионного слоя в адсорбционный и снижению ξ -потенциала.

На диффузионный слой мицеллы влияют только те ионы добавляемого электролита, заряд которых тот же, что и у противоионов мицеллы, именно эти ионы сжимают ДЭС, снижают ξ -потенциал и вызывают коагуляцию.

Правила электролитной коагуляции.

1. Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, знак которого тот же, что и у противоиона мицеллы.

2. Чем больше заряд иона-коагулянта Z , тем меньше порог коагуляции золя данным электролитом c_K .

Количественно эта закономерность часто описывается эмпирическим *правилом Шульце–Гарди*:

$$c_K^I : c_K^{II} : c_K^{III} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 729 : 11 : 1$$

или

$$c_K = \alpha(1/Z)^6,$$

где α — постоянная для данного золя величина; Z — заряд иона-коагулянта; $c_K^I : c_K^{II} : c_K^{III}$ — порог коагуляции, соответственно, однозарядного, двухзарядного и трехзарядного иона-коагулянта.

3. Коагулирующая способность иона с одинаковым по величине зарядом тем больше, чем больше кристаллический радиус иона-коагулянта, поэтому ионы органических соединений обладают более высокой коагулирующей способностью, чем неорганические ионы того же заряда.

4. Если в качестве коагулянта использовать электролит, способный вызвать перезарядку коллоидных частиц, можно наблюдать интересное явление: при введении коагулянта золь сначала коагулирует, но при добавлении новых порций коагулянта золь восстанавливается и остается устойчивым, пока продолжающееся добавление электролита не приведет к повторной и окончательной коагуляции.

Неиндифферентные электролиты, снижающие ϕ_0 , или индифферентные, содержащие многозарядные противоионы, способны перезарядить коллоидную частицу и изменить знак ξ -потенциала. На рис. 27 показана зависимость ξ -потенциала от концентрации таких электролитов. Золь устойчив, если $|\xi| > 30$ мВ, и коагулирует, если $|\xi| < 30$ мВ. Так как ξ -потенциал меняет знак, наблюдается чередование зон устойчивости и неустойчивости золя.

Чередование устойчивости и неустойчивости золя при добавлении электролитов, способных вызвать перезарядку частиц, называется *явлением неправильных рядов*.

5. Интересные закономерности наблюдаются при коагуляции смесями электролитов. Коагулирующее действие смеси может быть равно сумме коагулирующих действий отдельных электролитов (аддитивное действие электролитов), может быть больше (*синергизм* действия) или меньше этой суммы (*антагонизм* действия электролитов). Явление аддитивности наблюдается сравнительно редко, обычно в тех

случаях, когда ионы-коагулянты имеют одинаковый заряд и близкую степень гидратации; например, смесь NaCl и KCl при коагуляции золей с отрицательными частицами. Явление антагонизма встречается чаще всего. Установлено, что оно обычно наблюдается, когда ионы-коагулянты имеют разные заряды; например, смесь CaCl_2 и NaCl при действии на золи с отрицательными частицами. Иногда коагулирующее действие электролитов взаимно усиливается. Примером может служить смесь LiCl и CaCl_2 при действии на гидрозоль HgS . Изучение коагуляции смесью электролитов очень важно, этот вид коагуляции имеет место в природе, например, в почвах. В технологических процессах для коагуляции часто применяют смеси нескольких (обычно двух) электролитов.

6. Еще в начале XX столетия было обнаружено явление привыкания, которое состоит в том, что при медленном прибавлении электролита для коагуляции золя требуется большее его количество, чем при прибавлении его одновременно. Наблюдается и обратное явление: при медленном прибавлении электролита его, наоборот, требуется меньше, чем при одновременном прибавлении всего количества. Это явление называется отрицательным привыканием. Привыкание можно объяснить разными причинами, в любом случае следует учитывать, что каждая следующая порция электролита действует на уже «изменившийся» золь, дестабилизированный или, наоборот, стабилизированный предыдущей порцией электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1.

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

- Цели работы.** 1. Освоение методики получения золей.
2. Построение формул мицелл полученных золей.

Краткие теоретические положения. Коллоидные системы по размерам частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами (более 10^{-9} м) и грубодисперсными системами (10^{-5} – 10^{-6} м).

Они могут быть получены двумя путями: *конденсацией* молекул или ионов (метод конденсации) и дроблением более крупных частиц до нужной степени дисперсности (метод *диспергирования*). Известны также случаи самопроизвольного диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Для придания частицам устойчивости против слипания (агрегативной устойчивости) необходимо создание на поверхности частиц защитных слоев: двойных ионных слоев, вызывающих электростатическое отталкивание (электростатический фактор устойчивости), и сольватных, или адсорбционно-сольватных слоев, препятствующих в силу своих особых структурно-механических свойств соприкосновению и слипанию частиц (структурно-механический фактор стабилизации).

Основные диспергационные методы.

1. Механическое диспергирование — измельчение твердых тел в данной среде в присутствии стабилизаторов в шаровых или коллоидных мельницах, а также с помощью вибрационных измельчителей или ультразвука, вольтовой дуги и т. д.

Дробление до частиц малых размеров требует большой затраты работы, так как поверхность раздела между фазами в таких системах весьма велика.

2. Физико-химическое дробление осадков (*пептизация*) — дробление рыхлых осадков, в которых имеются отдельные частицы дисперсной фазы, разделенные прослойками дисперсионной среды. Их непосредственному соприкосновению мешают либо двойные ионные слои (они имеют небольшую толщину, но все же не дают частицам слипаться), либо сольватные оболочки, имеющиеся на поверхности частиц. Как первая, так и вторая причина 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*) можно разными способами:

а) *адсорбционная пептизация* — в этом случае отталкивание частиц осадка друг от друга вызывается двойными

ионными слоями, образуемыми на поверхности частиц за счет адсорбции ионов добавляемого электролита-пептизатора;

б) пептизация путем *поверхностной диссоциации* связана с образованием двойного ионного слоя в результате диссоциации молекул, находящихся на поверхности твердой фазы. Пептизатор в этом случае способствует процессу диссоциации (например, вызывает образование на поверхности частиц растворимых соединений);

в) пептизация *путем промывания осадка* применяется тогда, когда на поверхности частиц, образующих осадок, есть двойные ионные слои, но они сжаты, так как концентрация электролита достаточно большая. При промывании такого осадка водой концентрация электролита в нем уменьшается, двойные ионные слои увеличивают свою толщину, силы электростатического отталкивания между частицами действуют на более далекие расстояния и вызывают коллоидное растворение осадка.

Конденсационные методы получения дисперсионных систем.

1. *Физическая конденсация* — конденсация молекул одного вещества (будущей дисперсной фазы) в другой (будущей дисперсионной среде). Практически это может быть осуществлено различными путями, например, пропусканием паров одного вещества в другое.

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

2. *Химическая конденсация* — получение коллоидных систем с помощью химических реакций.

Коллоидные растворы могут быть получены с помощью реакций различных типов: двойного обмена, восстановления, гидролиза и других.

Наиболее распространены методы, при которых труднорастворимое вещество образуется в результате химической реакции, протекающей в той среде, которая в дальнейшем является дисперсионной.

При получении коллоидных растворов необходимо вести реакцию в разбавленном растворе, чтобы скорость роста кристаллических частиц была невелика, тогда частицы получаются мелкие (10^{-7} – 10^{-9} м) и системе будет обеспечена седиментационная устойчивость. Кроме того, одно из реагирующих веществ должно быть взято в избытке. Это обеспечит образование на поверхности двойного электрического слоя основного фактора агрегативной устойчивости.

Следует отметить, что золи будут наиболее устойчивыми тогда, когда в результате реакции получается небольшое количество электролитов.

Приборы и реактивы. 1. Электрическая плитка. 2. Набор мерных пипеток 2 см³, 5 см³, 10 см³. 3. Стаканы 100 см³, 150 см³, 250 см³. 4. Мерный цилиндр 100 см³. 5. Воронки для фильтрования. 6. Бумажный фильтр. 7. Водные растворы 1,7% AgNO₃ (в склянке и капельнице), 0,1% танина (C₇₆H₅O₄₆), 1% K₂CO₃ (в капельнице), 1,5% KMnO₄, конц. NH₃, 1% Na₂S₂O₃, 20% K₄Fe(CN)₆, FeCl₃ насыщенный на холоде и насыщенный при $t = 25^{\circ}\text{C}$, 10% CuSO₄, 1,7% KI, 1,2% KBr, 20% (NH₄)₂CO₃, 30% AlCl₃ (в капельнице), 2% CrCl₃, 0,05 моль/дм³ H₂C₂O₄, 2% CuCl₂, 1% (NH₄)₂CO₃, 0,1% CoSO₄, 10% -ный раствор канифоли в спирте (в капельнице), насыщенные при $t = 25^{\circ}\text{C}$ раствор серы в ацетоне и раствор парафина в спирте.

Порядок выполнения работы. Все опыты проводят, используя только тщательно вымытую посуду. Полученные золи сохраняют до конца работы и выливают только с разрешения преподавателя.

Опыт 1. Золь металлического серебра.

Соль серебра восстанавливают танином в щелочной среде до металла. Для этого 2 см³ 1,7%-ного раствора AgNO₃ разбавляют до 100 см³ водой, вводят 1 см³ 0,1%-ного раствора танина, а затем 3–4 капли 1%-ного раствора K₂CO₃. Получается красно-коричневый золь металлического серебра.

Опыт 2. Золь диоксида марганца.

Восстановление соли марганца (KMnO₄) ведут при помощи аммиака. Для этого 5 см³ 1,5%-ного раствора KMnO₄ нагревают до кипения и в течение примерно 15 мин вводят небольшими порциями (приблизительно по 0,5 см³)

5 см³ концентрированного раствора аммиака. Образуется красно-коричневый золь MnO₂.

Опыт 3. Золь диоксида марганца.

Соль марганца восстанавливают тиосульфатом натрия. Для этого 5 см³ 1,5%-ного раствора KMnO₄ разбавляют водой до 50 см³. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5–2 см³ 1%-ного раствора Na₂S₂O₃. Образуется вишнево-красный золь MnO₂.

Опыт 4. Золь берлинской лазури с отрицательно заряженными частицами.

0,5 см³ 20%-ного раствора K₄[Fe(CN)₆] разбавляют водой до 100 см³. К разбавленному раствору добавляют 1 каплю насыщенного раствора FeCl₃. Образуется прозрачный синего цвета золь берлинской лазури. От двух капель раствора FeCl₃ золь еще больше синее.

Опыт 5. Золь берлинской лазури с положительно заряженными частицами.

0,1 см³ насыщенного на холоде раствора FeCl₃ вводят в 100 см³ воды. В разбавленный раствор вводят при взбалтывании 1 каплю 20%-ного раствора K₄[Fe(CN)₆]. Образуется золь берлинской лазури синего цвета.

Опыт 6. Золь Cu₂[Fe(CN)₆].

0,5 см³ 20%-ного раствора K₄[Fe(CN)₆] разбавляют до 100 см³ водой. В разбавленный раствор прибавляют 3–4 капли 10%-ного раствора CuSO₄ при взбалтывании. Образуется красно-бурого цвета золь Cu₂[Fe(CN)₆].

Опыт 7. Золь Co₂[Fe(CN)₆].

2 см³ 20%-ного K₄[Fe(CN)₆] разбавляют водой до 100 см³. В этот раствор медленно при взбалтывании вводят 6–7 см³ 0,1%-ного раствора CoSO₄. Образуется зеленого цвета золь Co₂[Fe(CN)₆].

Опыт 8. Золь Ag₄[Fe(CN)₆].

2 см³ 20%-ного раствора K₄[Fe(CN)₆] разбавляют водой до 20 см³. К этому раствору добавляют по каплям при взбалтывании 1 см³ 1,7%-ного раствора AgNO₃. Образуется опалесцирующий с зеленоватой окраской золь Ag₄[Fe(CN)₆].

Опыт 9. Золь иодида серебра.

10 капель 1,7%-ного раствора AgNO₃ разбавляют водой до 100 см³. К разбавленному раствору добавляют по каплям при взбалтывании 1 см³ 1,7%-ного раствора KI.

Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра.

Опыт 10. Золь бромида серебра.

15 капель 1,7%-ного раствора AgNO_3 разбавляют водой до 100 см^3 . К разбавленному раствору добавляют по каплям при взбалтывании $0,5 \text{ см}^3$ 1,2%-ного раствора KBr . Образуется голубоватый опалесцирующий золь.

Опыт 11. Золь гидроксида железа (III).

К 100 см^3 кипящей воды прибавляют 3–4 капли насыщенного раствора FeCl_3 . При этом энергично протекает гидролиз хлорида железа и появляющиеся молекулы гидроксида железа конденсируются в коллоидные частицы. Образуемый золь гидроксида железа имеет вишнево-коричневый цвет.

Опыт 12. Золь канифоли.

К 50 см^3 воды добавляют при взбалтывании 10–15 капель 10%-ного раствора канифоли в этаноле (из капельницы). Образуется золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Опыт 13. Золь серы.

К 50 см^3 воды добавляют при взбалтывании 1 см^3 насыщенного (без нагревания) раствора серы в ацетоне (из капельницы). Образуется голубовато-белый золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Опыт 14. Золь парафина.

К 50 см^3 воды добавляют (из капельницы) при взбалтывании 1 см^3 насыщенного (без нагревания) раствора парафина в этаноле. Получается опалесцирующий золь парафина в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Опыт 15. Золь гидроксида железа.

Гидроксид железа (III) образуется при взаимодействии хлорида железа (III) с карбонатом аммония. С этой целью 2 см^3 насыщенного (без нагревания) раствора FeCl_3 разбавляют водой до 50 см^3 . При энергичном взбалтывании в раствор вводят по каплям 20%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до тех пор, пока выпадающий гидроксид железа перестанет растворяться при взбалтывании. Для растворения осадка прибавляют несколько капель насыщенного раствора FeCl_3 и сильно встряхивают колбу с раствором до полного растворения осадка.

Опыт 16. Золь гидроксида железа (III).

1 см³ насыщенного раствора хлорида железа (III) разбавляют водой до 10 см³ и 1 см³ разбавленного раствора вводят при взбалтывании в 25 см³ 20%-ного раствора (NH₄)₂CO₃. Образуется красновато-бурый золь гидроксида железа.

Опыт 17. Золь гидроксида алюминия.

10 см³ 20%-ного раствора (NH₄)₂CO₃ разбавляют водой до 100 см³. К этому разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 5 капель (около 0,2 см³) 30%-ного раствора AlCl₃. Образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия.

Опыт 18. Золь гидроксида хрома (III).

Гидроксид хрома получают в результате взаимодействия хлорида хрома (III) с карбонатом аммония. Для этого 10 см³ 2%-ного раствора CrCl₃ разбавляют водой до 100 см³. К разбавленному раствору прибавляют при встряхивании по каплям около 5 см³ 20%-ного раствора (NH₄)₂CO₃ до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида будет растворяться уже с трудом. Образуется мутновато-зеленый золь гидроксида хрома.

Опыт 19. Золь гидрофосфата железа (III).

5 см³ насыщенного раствора FeCl₃ разбавляют водой до 50 см³. К этому раствору прибавляют по каплям при взбалтывании 10%-ный раствор Na₂HPO₄ до тех пор, пока перестанет растворяться выпадающий фосфат железа. Образуется зеленовато-белесый золь фосфата железа (III).

Опыт 20. Золь фосфата алюминия.

5 см³ 30%-ного раствора AlCl₃ разбавляют до 100 см³. К этому раствору прибавляют по каплям при взбалтывании 10%-ный раствор Na₂HPO₄ до тех пор, пока появляющиеся хлопья фосфата алюминия уже растворяются с трудом. Образуется бесцветный золь фосфата алюминия.

Опыт 21. Золь гидрофосфата серебра.

10 капель 1,7%-ного раствора AgNO₃ разбавляют водой до 100 см³. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 5 капель 10%-ного раствора Na₂HPO₄. Выпадающий осадок фосфата серебра пептизируется при встряхивании с избытком нитрата серебра с образованием золя.

Опыт 22. Золь берлинской лазури.

1,5 см³ 20%-ного раствора K₄[Fe(CN)₆] разбавляют водой до 100 см³ и прибавляют 5 капель насыщенного рас-

твора FeCl_3 . Выпадает осадок берлинской лазури, который переносят на фильтр, промывают водой и заливают на фильтре $0,05$ моль/ дм^3 раствором щавелевой кислоты. Осадок быстро пептизируется щавелевой кислотой, через фильтр проходит золь берлинской лазури.

Опыт 23. Золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Смешивают 1 см^3 20%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с 5 см^3 2%-ного раствора CuCl_2 . Выпадает осадок железосинеродистой меди. Осадок переносят на воронку с бумажным фильтром, промывают водой, переносят в колбу и заливают 1%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. При взбалтывании получается красно-бурый золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Опыт 24. Золь берлинской лазури.

Получают осадок берлинской лазури добавлением к 5 каплям насыщенного раствора FeCl_3 одной капли 20%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Осадок слегка размешивают палочкой и разбавляют большим объемом воды. Получается синий золь берлинской лазури.

Опыт 25. Золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Получают осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавлением 1 см^3 20%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ к 5 см^3 2%-ного раствора CuCl_2 . Осадок переносят на фильтр и промывают водой. Вначале фильтрат бесцветен, затем медленно переходит в красно-бурый золь.

Определение знака заряда коллоидных частиц. Знак заряда коллоидных частиц в окрашенных золях можно определить *методом капиллярного анализа*. Метод основан на том, что целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжаются отрицательно, а пропитывающая бумагу вода положительно. Если на листок бумаги нанести каплю исследуемого золя, то частицы, заряженные положительно, адсорбируются на стенках капилляров, поэтому золь с положительными частицами дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно. Золь с отрицательно заряженными частицами, не адсорбирующимися на стенках капилляров, образует равномерно окрашенное пятно.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, описание методики проведения опытов, уравнения химических реакций и формулы мицелл получаемых золей, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие золи в данной работе получены методами: а) окисления; б) восстановления; в) гидролиза?
2. В чем заключается метод замены растворителя?
3. Что называется пептизацией? Какие золи в работе получены пептизацией осадка?

Работа 2.

ФОТОНЕФЕЛОМЕТРИЯ

Цели работы. 1. Ознакомление с нефелометрическим методом анализа. 2. Определение концентрации исследуемого золя канифоли по его светорассеянию.

Краткие теоретические положения. Свет, проходя через дисперсную систему, может отражаться, преломляться, рассеиваться и поглощаться. Для коллоидных систем с частицами меньшими, но соизмеримыми с длиной волны падающего света, характерно поглощение (абсорбция) и рассеяние света.

Теорию светорассеяния создал Дж. У. Рэлей. Для сферических коллоидных частиц, не поглощающих свет, не проводящих электрического тока и находящихся в разбавленной системе, Рэлей вывел уравнение, связывающее интенсивность падающего света с интенсивностью света, рассеянного системой:

$$I_p = I_0 K \frac{\nu V^2}{\lambda^4},$$

а

$$K = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (2.3)$$

где I_0 , I_p — интенсивность падающего света и рассеянного единиц объема коллоидной системы; ν — численная концентрация, т. е. число частиц, содержащихся в 1см^3 коллоидной системы; V — объем одной частицы; λ — длина световой волны; n_0 , n_1 — показатели преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Численная концентрация ν связана с массовой концентрацией c , г/дм³, которой обычно пользуются при приготовлении растворов, выражением:

$$c = \nu V \rho,$$

где ρ — плотность частицы.

Из уравнения Рэлея следует, что для частиц данного размера интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна массовой концентрации золя. Это положение лежит в основе *нефелометрии* — оптического метода определения концентрации дисперсной фазы с помощью измерения светорассеяния золя.

В данной работе концентрацию золя определяют, сравнивая интенсивности света, рассеянного исследуемым раствором и стандартным раствором с известной концентрацией. При этом оба раствора должны содержать частицы одной и той же природы и одного и того же размера. С этой целью строят градуировочный график, откладывая по оси ординат интенсивности света, рассеянного стандартным и коллоидными растворами, а по оси абсцисс — их концентрации. Измерив интенсивность света, рассеянного исследуемым золем, по графику определяют его концентрацию.

Приборы и реактивы. 1. Нефелометр лабораторный. 2. Кюветы. 3. Мерные колбы на 25 см³. 4. Пипетки на 5 и 10 см³. 5. Исходный золь канифоли с концентрацией 392 мг/дм³. 6. Исследуемый золь канифоли. 7. Фильтровальная бумага. 8. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы. Измерение светорассеяния золей производят на нефелометре. Методику измерения см. в инструкции к прибору.

1. Разбавляя исходный золь канифоли дистиллированной водой, готовят ряд золей с концентрациями согласно варианту по таблице 8:

Таблица 8

Состав исследуемых золей

Варианты	Концентрация, мг/дм ³						
1	150	125	100	80	60	40	20
2	140	120	85	65	45	25	20
2	120	100	80	60	40	30	20
4	110	90	70	50	35	30	20

Объемы исходного золя V_1 , необходимые для приготовления растворов, рассчитывают по формуле:

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1},$$

где c_1 — концентрация исходного золя канифоли (392 мг/дм³); c_2 — концентрация приготовленного раствора; V_2 — объем приготовленного раствора (25 см³).

2. После прогревания прибора в течение 30 мин в кюветную камеру помещают кювету с золем максимальной концентрации и устанавливают стрелку прибора на деление «100» шкалы светорассеяния.

3. После промывания кюветы водой производят измерение светорассеяния приготовленных растворов золя, начиная с самого разбавленного I_p . Рабочие поверхности кюветы перед измерением необходимо тщательно протереть фильтровальной бумагой.

4. После промывания кюветы измеряют светорассеяние исследуемого золя с неизвестной концентрацией I_p .

Исходные данные и результаты измерений заносят в таблицу 9.

Т а б л и ц а 9

Исходные данные и результаты измерений

№	Концентрация приготовленного раствора, мг/дм ³	Объем исходного раствора, V_1 , см ³	Светорассеяние, I_p , %
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			

Обработка экспериментальных данных.

1. Строят градуировочный график зависимости светорассеяния приготовленных золей от их концентрации $I_p = f(c)$.

2. По измеренному значению светорассеяния исследуемого золя I_p с помощью градуировочного графика определяют концентрацию исследуемого золя.

3. Рассчитывают относительную погрешность определения концентрации (истинное значение концентрации исследуемого золя необходимо взять у преподавателя).

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее цели, краткие теоретические положения, порядок выполнения эксперимента, таблицу с исходными данными и результатами измерений, градуировочный график $I_p = f(c)$, выводы по работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие оптические свойства вам известны?
2. Какие оптические свойства наблюдаются при падении света на коллоидную систему?
3. При каких условиях справедливо уравнение Рэлея?
4. Перечислите факторы, от которых зависит интенсивность рассеянного света.
5. Какая зависимость лежит в основе нефелометрического метода анализа?
6. Как можно определить концентрацию золя с помощью нефелометрии?

Работа 3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ЗОЛЯ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цели работы. 1. Ознакомление с турбидиметрическим методом анализа. 2. Определение размера частиц золя.

Краткие теоретические положения. *Турбидиметрия* — метод исследования, основанный на измерении ослабления проходящего через коллоидную систему света в результате светорассеяния. Измерения проводят с помощью обычных колориметров или спектрофотометров, позволяющих определить *мутность*.

Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным и поэтому принять, что закономерности рассеяния света подчиняются уравнению Бугера–Ламберта–Бера:

$$\ln \frac{I_0}{I_n} = 2,3D = \tau l;$$

$$\tau = \frac{2,3D}{l}, \quad (2.4)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; I_n — интенсивность света, прошедшего через систему; $D = \lg(I_0/I_n)$ — оптическая плотность; τ — мутность; l — толщина слоя.

Мутность системы τ можно выразить через интенсивность рассеянного света (I_p). Для 1 см³ дисперсной системы

справедливо равенство $I_n = I_0 - I_p$, основанное на законе сохранения энергии. Тогда при $l = 1$ см следует:

$$\tau = \ln \frac{I_0}{I_n} = \ln \frac{I_0}{I_0 - I_p}. \quad (2.5)$$

Путем математических преобразований можно показать, что:

$$\tau = \frac{I_p}{I_0}. \quad (2.6)$$

Тогда уравнение Рэлея для дисперсных систем со сферическими твердыми частицами дисперсной фазы будет иметь вид:

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot c_{об} \cdot V, \quad (2.7)$$

где λ — длина волны падающего света, см; n_1 — показатель преломления дисперсной фазы; n_0 — показатель преломления дисперсионной среды; $c_{об}$ — объемная доля дисперсной фазы; V — объем частицы, см³.

Если принять

$$K = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (2.8)$$

получим

$$\tau = K \cdot c_{об} \cdot V, \quad (2.9),$$

откуда

$$V = \frac{\tau}{c_{об}} \cdot \frac{1}{K}.$$

Уравнение Рэлея справедливо лишь для разбавленных растворов, так как оно не учитывает вторичного рассеяния света и взаимодействия между частицами. Поэтому для определения размера частиц следует определить мутность τ для ряда растворов с разной кратностью разбавления и экстраполировать величину $\tau/c_{об}$ до $c_{об} = 0$:

$$[\tau] = \lim_{c_{об} \rightarrow 0} \left(\frac{\tau}{c_{об}} \right). \quad (2.10)$$

Далее строят график в координатах $\tau/c_{об} = f(c_{об})$ и путем экстраполяции находят значение $\tau/c_{об}$ при $c_{об} = 0$.

Для вычисления (K) необходимо знать значение

$$\lambda = \lambda_{вак}/n_0,$$

где $\lambda_{\text{вак}} = 540$ нм для светофильтра № 5 и кюветы длиной 5 см.

После вычисления объема частицы V рассчитывают радиус частицы по уравнению:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}. \quad (2.11)$$

Необходимые для расчета значения плотностей и показателей преломления некоторых веществ приведены в таблице 10.

Т а б л и ц а 10

Свойства некоторых веществ, необходимые для вычисления размера частиц

Вещество	Плотность ρ , г/см ³	Показатель преломления, n
Полистирол	1,06	1,593
СКС-30	0,93	1,545
СКС-50	0,99	1,558
Полихлоропрен	1,23	1,558
Вода	1,00	1,333

Приборы и реактивы. 1. Фотоэлектроколориметр. 2. Мерные колбы на 100 см³. 3. Пипетки на 1 и 10 см³. 4. Высокодисперсный золь. 5. Водный 1%-ный раствор аммиака.

Порядок выполнения работы. Из исследуемого золя с известным содержанием дисперсной фазы готовят четыре пробы с кратностью разбавления 1:2000; 1:3000; 1:5000; 1:10000. Вначале готовят раствор с кратностью разбавления 1:100, вводя пипеткой 1 см³ исходного раствора в колбу, содержащую около 10 см³ 1%-ного водного раствора аммиака и тем же раствором доводят объем жидкости в колбе до 100 см³. Затем из полученного раствора готовят остальные, отобрав пипеткой соответствующее количество раствора в мерные колбы и разбавив их раствором аммиака до 100 см³.

Измеряют величину оптической плотности D приготовленных растворов, используя кювету длиной 5 см и светофильтр № 5. Измерения проводятся в соответствии с инструкцией к фотоэлектроколориметру. Для каждого образца золя измерения проводят три раза и определяют

Т а б л и ц а 11

**Экспериментальные данные для расчета размеров частиц
по уравнению Рэлея**

Разбавление	D	$c_{\text{вес}}, \text{г/см}^3$	$c_{\text{об}}, \text{см}^3 \text{ золя/см}^3 \text{ системы}$	$\tau, \text{см}^{-1}$	$\tau/c_{\text{об}}$
1:10 000					
1:5000					
1:3000					
1:2000					

среднее значение оптической плотности D . По формуле (2.4) вычисляют мутность τ . Полученные значения записывают в таблицу 11.

1. На миллиметровой бумаге строят график в координатах $\tau/c_{\text{об}} = f(c_{\text{об}})$ и путем экстраполяции определяют значение $\tau/c_{\text{об}}$ при $c_{\text{об}} = 0$.

2. По уравнению (2.8) находят величину K и рассчитывают объем частицы золя V по уравнению (2.9), подставив в него значение $\tau/c_{\text{об}}$ при $c_{\text{об}} = 0$.

3. Рассчитывают радиус частицы по уравнению (2.11).

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения эксперимента, заполненную таблицу 11, график $\tau/c_{\text{об}} = f(c_{\text{об}})$, найденное экстраполяцией значение $\tau/c_{\text{об}}$ при $c_{\text{об}} = 0$, найденные из результатов опыта объем и радиус частицы, вывод по результатам работы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сущность турбидиметрического метода анализа.
2. Почему уравнение Бугера–Ламберта–Бера используют в турбидиметрии?
3. Какие дисперсные системы можно исследовать, используя уравнение Рэлея?

Работа 4. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Цели работы. 1. Ознакомление с явлением электрофореза. 2. Определение скорости движения частиц в электрическом поле. 3. Определение знака заряда и величины электрокинетического потенциала золя берлинской лазури.

Краткие теоретические положения. При движении твердой частицы ДЭС разрывается по так называемой *плоскости (границе) скольжения* с образованием заряженной коллоидной частицы и диффузных противоионов. Величина заряда коллоидной частицы характеризуется величиной *электрокинетического потенциала*. Все электрокинетические явления в лиофобных золях, а это электроосмос, электрофорез, потенциал течения, потенциал седиментации, определяются величиной и знаком ξ -потенциала. Во многом эта величина определяет и устойчивость коллоидного раствора. Эту чрезвычайно важную в практическом отношении величину определяют обычно на основе электрофоретических измерений.

Если в коллоидный раствор опустить электроды и на них создать постоянную разность потенциалов, то коллоидные частицы и диффузные противоионы будут двигаться к противоположно заряженным электродам.

Движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля называется *электрофорезом*.

Электрофорез обнаруживается экспериментально по выделению на одном из электродов (или около него) дисперсной фазы, а также по смещению границы раздела «коллоидный раствор–дисперсионная среда» к одному из электродов.

Значение ξ -потенциала (в вольтах) рассчитывается из измеренной в ходе опыта скорости движения частиц по уравнению Гельмгольца–Смолуховского:

$$\xi = \frac{4\pi\eta U}{\varepsilon H} \cdot 300^2, \quad (2.12)$$

где η и ε — вязкость и диэлектрическая проницаемость среды на границе скольжения; H — градиент потенциала внешнего электрического поля; $H = E/L$, здесь E — приложенная извне разность потенциалов на электродах, В, L — расстояние между электродами, см; U — скорость электрофореза; 300^2 — переводной множитель для вычисления ξ -потенциала в вольтах.

Значения η и ε , подставляемые в уравнение Гельмгольца–Смолуховского, берутся обычно для дисперсионной среды. При этом, конечно, допускается некоторая

ошибка, так как благодаря повышенной концентрации ионов значения η и ε в двойном электрическом слое иные, чем для дисперсионной среды. Для воды при комнатной температуре можно с достаточной точностью принять, что $\varepsilon = 81$, $\eta = 0,01$ П. Эти значения используются при расчете ξ -потенциала в данной работе.

Скорость электрофореза определяют используя метод передвигающейся границы. Он заключается в том, что окрашенный коллоидный раствор помещают в электрофоретическую ячейку, сверху наливают боковую жидкость и наблюдают за скоростью перемещения границы раздела «золь–боковая жидкость» под действием приложенной к электродам разности потенциалов (E). В одном колене ячейки граница раздела поднимается, так как коллоидные частицы переходят в боковую жидкость, в другом — опускается, поскольку коллоидные частицы движутся вглубь коллоидного раствора.

Боковая жидкость необходима для создания границы раздела. При выборе боковой жидкости к ней предъявляют следующие требования.

1. Боковая жидкость не должна содержать коагулирующих ионов и по своему составу должна быть близка к дисперсионной среде золя, иначе при переходе частиц золя в боковую жидкость будет меняться толщина диффузного слоя и, следовательно, ξ -потенциал.

2. Для получения четкой границы раздела необходимо, чтобы электрическая проводимость боковой жидкости была равна или немного больше электрической проводимости золя. Выполнение этого требования важно еще и потому, что облегчает расчеты, так как падение потенциала в электрофоретической трубке будет происходить равномерно и градиент потенциала как в золе, так и в боковой жидкости будет иметь одинаковое постоянное значение. Наилучшей боковой жидкостью является дисперсионная среда изучаемого золя. Ее можно выделить из порции золя с помощью ультрафильтрации, центрифугирования или замораживания.

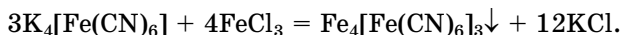
В несколько упрощенном случае можно приготовить модельную боковую жидкость, основываясь на условиях получения исследуемого золя.

Приборы и реактивы. 1. Электрофоретическая ячейка. 2. Источник постоянного тока (напряжения) до 300 В. 3. Колбы на 200 см³ — 6 шт. 4. Цилиндр на 150 см³. 5. Стаканы на 50 см³ — 2 шт. 6. Пипетки глазные — 2 шт. 7. 20% -ный раствор K₄[Fe(CN)₆]. 8. Насыщенный на холоде раствор FeCl₃. 9. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы.

ВНИМАНИЕ! На ячейку подается высокое напряжение! Во избежание поражения током все подготовительные и регулировочные операции на ячейке проводят только при *отключенном напряжении*. То же касается разборки ячейки для мытья. Запрещается касаться оголенных частей электродов, соприкасать их, а также укладывать электроды вне изолированных гнезд.

Приготовление золя берлинской лазури. Берлинскую лазурь (гексацианоферрат (II) железа (III)) получают в результате химической реакции:



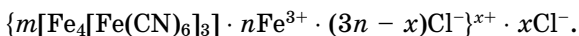
Для того чтобы берлинскую лазурь получить не в виде осадка, так как она не растворима в воде, а в коллоидном состоянии, исходные компоненты необходимо взять в неэквивалентных количествах. Вещество, взятое в избытке, будет образовывать двойной электрический слой мицеллы и определять знак заряда коллоидной частицы.

Необходимо соблюдать порядок в смешивании растворов исходных веществ: к разбавленному раствору вещества, которое будет в избытке, по каплям при интенсивном перемешивании добавляется раствор вещества, которое будет в недостатке.

1. *Получение золя берлинской лазури с отрицательно заряженными коллоидными частицами.* В 3 колбы наливают по 150 см³ дистиллированной воды и в каждую добавляют соответственно 8, 9, 10 капель 20%-ного раствора K₄[Fe(CN)₆]. Затем при интенсивном перемешивании во все три колбы глазной пипеткой вливают по 1 капле насыщенного на холоде раствора FeCl₃. Получают золь берлинской лазури, стабилизированный K₄[Fe(CN)₆], мицелла которого имеет вид:



2. *Получение золя берлинской лазури с положительно заряженными коллоидными частицами.* В 3 колбы наливают по 150 см³ дистиллированной воды и в каждую добавляют по 1 капле раствора FeCl₃. Затем при интенсивном перемешивании в каждую колбу глазной пипеткой вливают по 1, 2, 3 капли раствора K₄[Fe(CN)₆]. Получают золь берлинской лазури, стабилизированный FeCl₃, мицелла которого имеет вид:



Полученные золи оставляют на 5–10 мин и в течение этого времени проверяют знак заряда коллоидной частицы с помощью фильтровальной бумаги (см. работу 1). Для дальнейшей работы используют один из золь по указанию преподавателя.

Подготовка прибора к работе. Опустив зажимы, снимают и промывают стеклянные части прибора дистиллированной водой.

Готовят боковую жидкость, для этого наливают в колбу 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 10 капель 0,1 моль/дм³ раствора KCl, содержимое тщательно перемешивают. Заливают боковую жидкость до половины

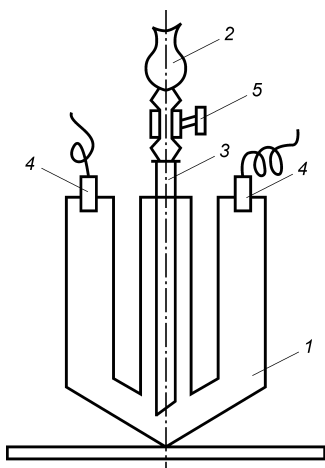


Рис. 28
Прибор для наблюдения
электрофореза

колен трехколенной ячейки 1 (рис. 28) и устанавливают ячейку вертикально на основании штатива, слегка зажав ее среднее колено в винтовом зажиме (ячейка должна иметь возможность скользить в зажиме). Вставляют электроды 4 в крайние колена ячейки 1. Вспомогательный сосуд 2 и пипетку заполняют исследуемым золь без пузырей и устанавливают его с закрытым зажимом 5 на штативе так, чтобы носик пипетки 3 располагался по оси гнезда и не доходил до его дна на 3–5 мм. Осторожно открывая зажим 5, вводят золь в ячейку.

ку так, чтобы скорость подъема жидкости в коленях составляла 0,2–0,3 мм/с. Когда электроды 4 окажутся погруженными в жидкость на 5–7 мм, зажим закрывают. В крайних коленях при этом должна быть четкая граница между золей и боковой жидкостью. После этого включают источник питания и подают на электроды 4 напряжение 100–300 В по указанию преподавателя.

Выполнение опыта. Определение электрокинетического потенциала золя рассматриваемым методом основано на определении скорости перемещения границы золя под влиянием электрического поля. Поддерживая напряжение на электродах на постоянно заданном уровне, через каждые 5 мин в течение получаса записывают положение границы золя в каждом из крайних колен. Данные наблюдений заносят в таблицу 12. Наблюдают появление пузырьков водорода на одном из электродов. Закончив наблюдения, выключают источник питания и отключают от него электроды.

Т а б л и ц а 12

Экспериментальные данные электрофоретических измерений

№	$E = \dots \text{В}; L = \dots \text{см}$		
	$\tau, \text{мин}$	Положение границы в правом колене, см	Положение границы в левом колене, см
1	5		
2	10		
3	15		
4	20		
5	25		
6	30		

По данным таблицы строят график в координатах перемещения границы h — время для правого и левого колена. Для расчета величины ξ -потенциала используют линейный участок графика

$$\xi = \frac{\Delta h \eta L}{\tau \epsilon \epsilon_0 E}, \quad (2.13)$$

где $\eta = 0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$ — вязкость воды, Δh — взятое с линейной части графика смещение границы золя за время τ , см; ϵ — диэлектрическая проницаемость воды, при 20°C $\epsilon = 80,1$; ϵ_0 — электрическая постоянная, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ ф/м}$; E — разность потенциалов на электродах, В; L — расстояние

между электродами, измеренное вдоль колен и дуги ячейки, см.

После подстановки постоянных величин и переводных множителей уравнение упрощается:

$$\xi = \frac{0,001 \cdot \Delta h \cdot 10^{-2} \cdot L \cdot 10^{-2}}{60 \cdot \tau \cdot E \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}};$$

$$\xi = 2,35 \frac{\Delta h L}{\tau E}, \quad (2.14)$$

где 60 — множитель для перевода минут в секунды; 10^{-2} — множитель для перевода Δh , L из сантиметров в метры.

В окончательном уравнении Δh , L подставляются в сантиметрах, τ — в минутах; $\Delta h/\tau$ — скорость перемещения границы золя, см/мин.

Рассчитывают ξ -потенциал по данным скорости движения плоскости скольжения в правом и левом коленях. По результатам наблюдений и расчетов делают вывод о величине и знаке ξ -потенциала.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее цели, краткий конспект теоретической части, краткую методику проведения опыта, схематический рисунок прибора для наблюдения скорости электрофореза, заполненную таблицу, графики, вычисление ξ -потенциала, выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется электрофорезом?
2. Строение мицелл берлинской лазури, стабилизированных FeCl_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
3. Как рассчитать величину электрокинетического потенциала на основе электрофоретических измерений?

Работа 5.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ

С ПОМОЩЬЮ ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРА

Цели работы. 1. Освоение методики измерения оптической плотности золя. 2. Определение порога коагуляции золя гидроксида железа сульфатом натрия.

Краткие теоретические положения. Исследование коагуляции золь можно проводить с помощью турбидимет-

Общий объем проб в пробирках должен быть одинаковым и составлять 20 см^3 . В последнюю очередь в каждую из пробирок добавляют электролит-коагулянт и перемешивают. Через 20 мин отмечают, в каких пробирках произошла коагуляция, и определяют интервал ($V_0 - V_1$), в котором находится порог коагуляции.

Из визуальных наблюдений ясно, что количество электролита, содержащееся в объеме V_0 $1,25 \text{ ммоль/дм}^3$ раствора Na_2SO_4 , недостаточно для того, чтобы вызвать коагуляцию.

В то же время количество электролита в объеме V_2 этого раствора уже превышает минимальную величину, необходимую для коагуляции.

Таблица 14

Состав растворов и экспериментальные результаты

Компоненты	Номера пробирок									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, см^3	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Объем воды, см^3 $10 - V_0 - V_2$										
Объем V_2 раствора Na_2SO_4 $0,125 \text{ ммоль/дм}^3$, см^3	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	2,3	3,5	4,0	4,5
Объем V_0 раствора Na_2SO_4 $1,25 \text{ ммоль/дм}^3$, см^3	Одинаков во всех пробирках и определяется из первой серии опытов									
Оптическая плотность D_λ										

Составляют план следующей серии опытов, для чего рассчитывают необходимый объем воды и вносят цифры в таблицу 14. Количество воды определяют, исходя из соображений, что общий объем воды и растворов Na_2SO_4 $1,25 \text{ ммоль/дм}^3$ (V_0) и $0,125 \text{ ммоль/дм}^3$ (V_2) должен составлять 10 см^3 .

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 10 - V_0 - V_2.$$

В каждую из 10 сухих пробирок добавляют 10 см^3 золя, и рассчитанное количество воды. Поскольку процесс коагуляции протекает во времени, электролит не

следует вводить во все пробы одновременно. Исследование коагуляции проводят последовательно в каждой пробе золя. В очередную пробирку вносят сначала нужный объем V_2 разбавленного ($0,125$ ммоль/дм³), а затем V_0 см³ более концентрированного ($1,25$ ммоль/дм³) раствора Na_2SO_4 .

Содержимое пробирки перемешивают и через 3 мин определяют оптическую плотность D_λ .

Определение D_λ на фотоколориметре проводят со светофильтром 8 или 9 (при $\lambda = 620\text{--}625$ нм). Данные D_λ заносят в таблицу 14 и строят зависимость $D_\lambda = f(V_2)$. По графику (рис. 29) находят пороговое значение объема раствора электролита, вызывающего быструю коагуляцию золя.

Величину порога быстрой коагуляции рассчитывают по формуле:

$$c_k = \frac{1,25(V_0 + 0,1V_9)}{V_{\text{золя}}} \frac{\text{ммоль}}{\text{см}^3}, \quad (2.15)$$

где V_0 — объем раствора концентрации $1,25$ ммоль/дм³, см³; V_9 — минимальный объем электролита концентрации $0,125$ ммоль/дм³, добавление которого вызвало коагуляцию, см³; $V_{\text{золя}}$ — объем золя, см³.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание методики проведения эксперимента, таблицу с экспериментальными результатами, график $D_\lambda = f(V_2)$, расчет порога коагуляции золя, краткий вывод.

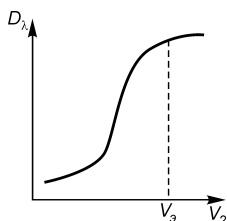


Рис. 29
Зависимость оптической плотности D_λ золя гидроксида железа (III) от объема введенного электролита V_2

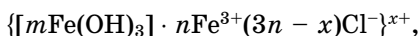
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется порогом коагуляции золя?
2. Каково строение мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стабилизированного FeCl_3 ?
3. Какие ионы электролита-коагулянта, катионы или анионы вызывают сжатие двойного электрического слоя мицеллы исследуемого золя?
4. Может ли сульфат натрия вызывать перезарядку коллоидных частиц исследуемого золя? Почему?

Работа 6.
ИССЛЕДОВАНИЕ
КОАГУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ИОНОВ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ЗАРЯДА

Цели работы. 1. Определение порога коагуляции золя гидроксида железа различными электролитами. 2. Проверка справедливости правила Шульце–Гарди.

Краткие теоретические положения. Коллоидные частицы гидрозоля железа, полученного гидролизом FeCl_3 , заряжены положительно:



поэтому коагулирующим действием обладают анионы электролита-коагулянта. Согласно правилу Шульце–Гарди порог коагуляции золя электролитом c_k обратно пропорционален заряду коагулирующего иона Z в шестой степени:

$$c_k = K/Z^6$$

где K — постоянная для данного золя величина.

Оборудование и реактивы. 1. Конические колбы на 100 см^3 — 3 шт. 2. Пипетка. 3. Бюретки — 3 шт. 4. Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 5. Растворы KCl (2 моль/ дм^3), K_2SO_4 (0,05 моль/ дм^3), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,005 моль/ дм^3).

Порядок выполнения работы. Необходимый для исследований золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ готовят следующим образом: в 250 см^3 кипящей дистиллированной воды вливают 10 см^3 2%-ного раствора FeCl_3 . Образовавшийся золь красно-коричневого цвета охлаждают до комнатной температуры.

В три сухие конические колбы на 100 см^3 пипеткой вливают по 35 см^3 гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Берут 3 бюретки с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$ и заполняют их растворами электро-

Таблица 15

Коагуляция золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ различными электролитами

Электролит коагулянт	Концентрация коагулянта, моль/ дм^3	Объем электролита, необходимый для коагуляции, см^3	c_k , порог коагуляции, моль/ дм^3
KCl	2,0		
K_2SO_4	0,05		
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,005		

литов-коагулянтов: первую раствором KCl (2 моль/дм³), вторую — K_2SO_4 (0,05 моль/дм³) и третью — $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,005 моль/дм³).

После этого в каждую колбу с золей добавляют из бюретки по каплям растворы исследуемых электролитов до появления первых признаков коагуляции. Начало коагуляции, т. е. изменение числа частиц, можно точно наблюдать только при помощи ультрамикроскопа. Невооруженным глазом удастся заметить только начало явной коагуляции — появление муты.

Количество электролита, которое потребовалось, чтобы вызвать коагуляцию золя, определяют с точностью до одной капли (объем капли приблизительно 0,05 см³). Результаты записывают в таблицу 15.

Порог коагуляции c_k в ммоль/дм³ рассчитывают по формуле:

$$c_k = \frac{V_{\text{коагулянта}}}{V_{\text{золя}}} \cdot 1000 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3}, \quad (2.16)$$

где $c_{\text{коагулянта}}$ — концентрация электролита-коагулянта, моль/дм³; $V_{\text{золя}}$ — объем золя, см³; V — объем раствора электролита, необходимый для коагуляции.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы и описание цели ее выполнения, краткие теоретические положения, описание методики выполнения работы, таблицу с экспериментальными результатами, расчет порогов коагуляции разными электролитами, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте правила электролитной коагуляции золей.
2. Какие ионы — положительные или отрицательные обладают коагулирующим действием по отношению к золю: а) с отрицательно заряженными частицами; б) с положительно заряженными частицами.
3. Определите порог коагуляции золя, если известно, что для коагуляции $1,5 \cdot 10^{-3}$ м³ золя потребуется $1,2 \cdot 10^{-6}$ м³ раствора NaCl концентрацией 0,5 кмоль/м³.
4. Порог коагуляции золя с положительно заряженными частицами хлоридом натрия составляет 4,2 ммоль/дм³. Пользуясь правилом Шульце–Гарди, оцените порог коагуляции этого золя следующими электролитами: а) Na_3PO_4 ; б) ZnSO_4 ; в) AlCl_3 .

Работа 7.
**ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ
НЕПРАВИЛЬНЫХ РЯДОВ С ПОМОЩЬЮ
ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРА**

Цели работы. 1. Ознакомление с явлением неправильных рядов. 2. Определение зоны устойчивости и неустойчивости золя иодида серебра электроколориметрическим методом.

Краткие теоретические положения. Под устойчивостью дисперсных систем понимают способность дисперсной фазы сохранять первоначальную степень дисперсности частиц (*агрегативная устойчивость*), а также равномерное их распределение в дисперсионной среде (*седиментационная устойчивость*).

Агрегативная устойчивость коллоидного раствора возможна при наличии в системе стабилизатора. Стабилизатором может служить электролит, взятый в избытке при получении коллоидного раствора. Адсорбция ионов электролита-стабилизатора на частицах приводит к появлению заряда и потенциала на границе раздела фаз, называемого *электрокинетическим потенциалом* (ζ -потенциал). Электрокинетический потенциал препятствует слипанию частиц — *коагуляции*, т. е. обеспечивает агрегативную устойчивость коллоидного раствора.

Уменьшение электрокинетического потенциала, а значит и агрегативной устойчивости коллоидного раствора может быть вызвано добавлением электролитов: *индифферентных* и *неиндифферентных*. При добавлении электролитов электрокинетический потенциал уменьшается. Когда его значение достигнет критического ($\zeta \approx 30$ мВ), наступает коагуляция. Индифферентные электролиты вызывают *концентрационную* коагуляцию, а неиндифферентные — *нейтрализационную*.

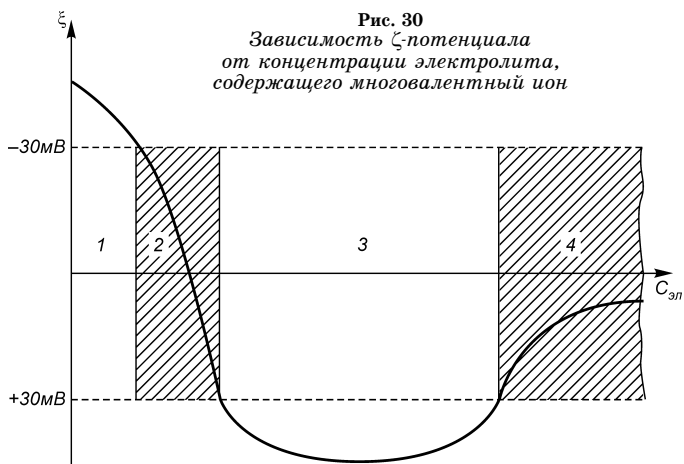
Наименьшая концентрация электролита в золе, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции* c_k *данным электролитом*. Согласно правилу Шульце–Гарди, порог коагуляции индифферентного электролита обратно пропорционален заряду иона-коагулятора (Z) в шестой степени:

$$c_k = \frac{\text{const}}{Z^6}.$$

Ионом-коагулятором в электролите является ион, заряженный противоположно заряду коллоидной частицы.

Некоторые электролиты, например, индифферентные с многовалентными ионами-коагуляторами (валентность ≥ 3) способны не только уменьшать ζ -потенциал и тем вызывать коагуляцию, но и изменять знак ζ -потенциала на противоположный (перезарядка).

На рис. 30 показано изменение ζ -потенциала при введении в золь электролита, вызывающего перезарядку. При добавлении к золью электролита во все возрастающем количестве золь сначала остается устойчивым (зона 1), затем в определенном интервале концентрации электролита происходит коагуляция (зона 2), далее золь снова становится устойчивым (зона 3) и, наконец, при высоком содержании электролита наступает коагуляция уже окончательная (зона 4).



Явление чередования зон устойчивости и неустойчивости называют *явлением неправильных рядов*.

Изучать явление неправильных рядов и определять зоны устойчивости золя и его коагуляции можно оптическими методами, так как коагулированный золь обладает большей мутностью, чем некоагулированный. Зависимость оптической плотности золя от логарифма концентрации электролита показана на рис. 31.

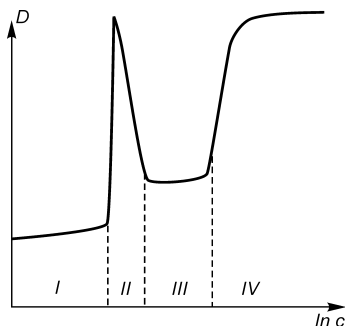


Рис. 31
Зависимость
оптической плотности золя
от логарифма концентрации
электролита, содержащего
многовалентный ион

В зоне I золь устойчив и величина оптической плотности невелика. Увеличение концентрации электролита-коагулятора приводит к коагуляции золя, сопровождающейся резким возрастанием оптической плотности (зона II), однако дальнейший рост концентрации электролита-коагулятора приводит к перезарядке золя и появлению новой зоны устойчивости золя (зона III), и оптическая плотность уменьшается. Наконец,

при еще больших концентрациях электролита-коагулятора наступает вторая зона коагуляции (зона IV).

Оборудование и реактивы. 1. Фотоэлектроколориметр. 2. Набор пробирок на 20 см³ (12 шт.) в штативе. 3. Бюретки на 100 см³ — 2 шт. 4. Пипетки на 1 см³ — 2 шт. 5. Секундомер. 6. Фильтровальная бумага. 7. Растворы: KI ($4 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³); AgNO₃ ($1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³); Al(NO₃)₃ ($2,1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³; $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³).

Порядок выполнения работы. Измерения оптической плотности растворов производят на фотоэлектроколориметре. Светофильтр — синий, длина кюветы $\lambda = 3$ см.

Методику измерения оптической плотности см. в инструкции к прибору.

1. В пробирки вносят пипетками указанные в таблице 16 количества нитрата алюминия и воды. Затем в каждую пробирку приливают из бюреток по 10 см³ AgNO₃ и KI. Содержимое каждой пробирки тщательно перемешивают. Через 2 мин производят измерение оптической плотности растворов № 2—№ 12 относительно раствора № 1. Полученные значения оптической плотности записывают в таблицу 16.

Обработка экспериментальных данных. На основании полученных результатов строят график зависимости оптической плотности от логарифма концентрации электролита $D = f(\lg c_{\text{Al(NO}_3)_3})$ и определяют следующее.

Т а б л и ц а 16

Исходные данные и результаты измерений

№	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		Объем H_2O , см^3	$c_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}$ в золе, моль/дм^3	$\ln c_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}$	Опти- ческая плот- ность D
	Объем, V , см^3	Концентрация, c , моль/дм^3				
1	0,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0			
2	0,1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,9			
3	0,2	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,8			
4	0,3	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,7			
5	0,5	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,5			
6	0,8	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,2			
7	1,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0			
8	0,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,8			
9	0,3	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,7			
10	0,5	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,5			
11	0,8	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,2			
12	1,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0			

1. При каких концентрациях электролита-коагулято-
ра золь иодида серебра

- устойчив;
- неустойчив.

2. При каких концентрациях электролита-коагулято-
ра происходит перезарядка коллоидных частиц иодида
серебра.

3. По графику $D = f(\lg c_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3})$ определяют c_k — по-
рог быстрой коагуляции $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Форма отчета. Отчет должен содержать название лабо-
раторной работы, описание ее цели, краткие теоретиче-
ские положения, порядок выполнения работы, таблицу с
исходными данными и результатами измерений, график
 $D = f(\lg c_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3})$, выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Что понимают под агрегативной и седиментационной устой-
чивостью?
- Какое явление называется коагуляцией? Назовите причины
коагуляции.
- Сформулируйте правило Шульце–Гарди.
- Что такое явление неправильных рядов? Какие электроли-
ты способны вызвать это явление?

*Работа 8.***ВЗАИМНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ**

Цель работы. Наблюдение взаимной коагуляции смеси двух золей.

Краткие теоретические положения. При сливании двух золей с противоположно заряженными частицами полная коагуляция наступает, если общее число зарядов частиц одного золя нейтрализует общее число противоположных зарядов другого золя. При иных соотношениях образуются новые мицеллы, частицы которых будут нести тот заряд, который окажется в избытке.

Устойчивость системы в этом случае будет определяться величиной ξ -потенциала мицелл. Обычно золи агрегативно устойчивы, если ξ -потенциал > 30 мВ.

Оборудование и реактивы. 1. Пробирки — 11 шт. 2. Бюретки с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$ — 2 шт. 3. Золи берлинской лазури с отрицательно и положительно заряженными частицами. 4. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы. Готовят два золя берлинской лазури: с положительно и отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Методика приготовления золя с положительно заряженными частицами описана в работе 1 (опыт 5). Золь с отрицательно заряженными частицами можно получить следующим образом: к 50 см^3 0,01%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавляют при непрерывном перемешивании 60–62 капли 2%-ного раствора FeCl_3 . Золи наливают в 2 бюретки.

Берут 11 сухих пробирок и наливают в каждую из них, начиная со второй, золь с отрицательно заряженными частицами: во вторую — 1 см^3 , в третью — на 1 см^3 больше и т. д. Затем добавляют во все пробирки золь, частицы которого заряжены положительно, в таком количестве, чтобы общий объем жидкости в каждой пробирке составил 10 см^3 , в первую пробирку наливают 10 см^3 этого золя. После смешивания золей содержимое пробирки следует основательно взболтать.

Таким образом, первая и одиннадцатая пробирки являются контрольными, а в остальных можно наблюдать процесс коагуляции.

Результаты наблюдений записывают в таблицу 17.

Т а б л и ц а 17

Взаимная коагуляция золей

Состав исследуемых золей	№ пробирки										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Объем золя с отрицательно заряженными частицами, см ³	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя с положительно заряженными частицами, см ³	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Заряд частиц после смешивания											
Результаты наблюдения процесса коагуляции											

Там, где не наступила коагуляция, определяют знак заряда частиц методом капиллярного анализа (см. работу 1).

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы и описание цели ее выполнения, краткие теоретические положения, описание методики выполнения, таблицу с результатами опытов и выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы причины взаимной коагуляции золей с противоположно заряженными частицами?
2. Как определить знак заряда коллоидной частицы методом капиллярного анализа?

Работа 9.

КОЛЛОИДНАЯ ЗАЩИТА

Цель работы. 1. Ознакомление с явлением коллоидной защиты. 2. Определение защитных чисел поливинилового спирта и желатина.

Краткие теоретические положения. При добавлении к лиофобным коллоидным растворам небольших количеств некоторых высокомолекулярных веществ (белков, углеводов, пектинов) происходит значительное повышение устойчивости золей, которое проявляется в снижении их чувствительности к действию электролитов. Такое явление получило название *коллоидной защиты*. Защитное вещество как бы придает золю свойства раствора этого вещества. В присутствии высокомолекулярных защитных

веществ золи, вообще не поддающиеся концентрированию, можно выпарить досуха и затем сухой остаток снова коллоидно растворить. Существенно также, что реагент, способный осаждать защитное вещество, осаждает и защищенный золь. Защищенные золи при добавлении электролитов не подчиняются правилу Шульце–Гарди.

Причина явления коллоидной защиты заключается в адсорбции высокомолекулярного вещества на поверхности коллоидных частиц и увеличении устойчивости, в основном, за счет факторов неэлектростатической природы. Адсорбирующиеся макромолекулы, содержащие полярные группы, хорошо гидратируются и образуют вокруг частиц мощные гидратные оболочки, которые препятствуют слипанию частиц (*адсорбционно-сольватный фактор*). Кроме того, адсорбционно-гидратные слои являются механически прочными и упругими (*структурно-механический фактор*). Адсорбированные макромолекулы обладают длинными гибкими цепями и поэтому имеют много конформаций. Сближение частиц с адсорбированными на их поверхностях макромолекулами приводит к уменьшению числа возможных конформаций вследствие «стесненности» макромолекул, а значит — к уменьшению энтропии. В соответствии со вторым законом термодинамики система самопроизвольно стремится оттолкнуть частицы друг от друга (*энтропийный фактор*).

Для характеристики защитного действия высокомолекулярных веществ Зигмонди предложил так называемое *золотое число* — число миллиграммов высокомолекулярного вещества, которое необходимо добавить к 10 см^3 красного золя золота для того, чтобы предотвратить его помутнение (в результате коагуляции) при введении в систему 1 см^3 10%-ного раствора хлорида натрия. Иногда для определения защитного действия высокомолекулярного вещества вместо золя золота пользуются коллоидными растворами серебра, красителя конго-рубин, гидроксида железа и др. В этих случаях говорят о серебряном, рубиновом, железном и других числах.

Иногда введение в систему очень малых количеств высокомолекулярных веществ приводит не к защите, а, наоборот, к потере устойчивости коллоидного раствора —

сенсibilизации. Одной из причин сенсibilизации является адсорбция различных участков одной и той же макромолекулы на поверхности разных коллоидных частиц. Частицы как бы «склеиваются», образуя крупные агрегаты, которые выпадают в осадок.

Приборы и реактивы. 1. Фотоэлектроколориметр. 2. Набор пробирок в штативе — 10 шт. 3. Пипетки на 10 см^3 — 3 шт., на 5 см^3 — 1 шт., на 2 см^3 — 1 шт. 4. Зо́ль гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 5. Раствор Na_2SO_4 ($0,0025 \text{ моль/дм}^3$). 6. Раствор поливинилового спирта (ПВС) 1%. 7. Раствор желатина 0,025%.

Порядок выполнения работы. Измерения оптической плотности растворов производят на фотоэлектроколориметре. Светофильтр — красный, длина кюветы $l = 3 \text{ см}$. Методику измерения оптической плотности см. в инструкции к прибору.

Опыт № 1. Определение порога коагуляции золя. В каждую пробирку вносят пипетками 10 см^3 золя гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и указанные в таблице 18 количества электролита Na_2SO_4 и воды. Содержимое каждой пробирки тщательно перемешивают. Через 2 мин отмечают состояние золя (наличие коагуляции знаком «+», отсутствие коагуляции знаком «-»). Полученные результаты вносят в таблицу 18.

Т а б л и ц а 18

Определение порога коагуляции

№	Объем электролита, $V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}, \text{ см}^3$	Объем воды, $V_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ см}^3$	Наличие или отсутствие коагуляции «+» или «-»
1	0	10,0	
2	0,5	9,5	
3	0,8	9,2	
4	1,1	8,9	
5	1,4	8,6	
6	1,7	8,3	
7	2,0	8,0	
8	2,3	7,7	
9	2,6	7,4	

Таблица 19

Определение защитного числа ПВС

№ раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем ПВС, см ³	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Объем воды, см ³										
Объем раствора Na ₂ SO ₄ , см ³										
Оптическая плотность										

Таблица 20

Определение защитного числа желатина

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем желатина, см ³	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Объем воды, см ³										
Объем раствора Na ₂ SO ₄ , см ³										
Оптическая плотность										

Опыт № 2. Определение защитного числа поливинилового спирта. В каждую из 10 пробирок вносят пипетками 10 см³ исследуемого золя и указанные в таблице 18 переменные количества стабилизатора. Растворы тщательно перемешивают и через 8–10 мин во все пробирки вносят пипеткой раствор коагулятора в количестве, соответствующем порогу коагуляции $V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^*$ (см. опыт № 1) и дистиллированную воду, чтобы объем смеси в каждой пробирке был бы равен 20 см³. Растворы еще раз перемешивают и через 2 мин производят измерение оптической плотности растворов № 2–10 относительно раствора № 1. Полученные значения оптической плотности вносят в таблицу 19.

Опыт № 3. Определение защитного числа желатина. Опыт проводят аналогично опыту № 2. Данные опыта и результаты измерений вносят в таблицу 20.

Обработка экспериментальных данных.

1. По результатам первого опыта определяют объем сульфата натрия, который соответствует порогу коагуляции $V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^*$.

2. По результатам измерений во втором и третьем опытах строят графики зависимости оптической плотности от объема стабилизатора (ПВС и желатина) $D = f(V_{\text{стаб}})$ и по графикам определяют минимальные объемы стабилизаторов $V_{\text{стаб}}^*$, при добавлении которых происходит коллоидная защита золя. Защитные числа a рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{V_{\text{стаб}}^* c_{\text{стаб}} \cdot 1000}{100}, \quad (2.17)$$

где $c_{\text{стаб}}$ — концентрация раствора стабилизатора, %.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее цели, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, заполненные таблицы № 18–20, графики зависимости оптической плотности от объема стабилизатора (ПВС и желатина) $D = f(V_{\text{стаб}})$, рассчитанные значения защитных чисел и вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какое явление называется коллоидной защитой?
2. Какие вещества способны осуществлять коллоидную защиту? Чем обусловлено их защитное действие?
3. Что называется золотым числом? Какие еще защитные числа вы знаете?
4. Какое явление называется сенсibilизацией? В чем причина этого явления?



ГЛАВА ТРЕТЬЯ

РАСТВОРЫ КОЛЛОИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Свойства растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) были рассмотрены в главе 1.

В данной главе речь пойдет о свойствах растворов коллоидных ПАВ.

Коллоидные ПАВ — это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но при определенных концентрациях способны к самопроизвольному *мицеллообразованию*, т. е. образованию новой фазы.

Отличительная особенность коллоидных ПАВ заключается только в длине углеводородного радикала.

Низкомолекулярные спирты, амины и органические кислоты, имеющие незначительную длину углеводородной цепи, образуют истинные (гомогенные) растворы. При удлинении углеводородной цепи до 8–10 атомов углерода и более молекулы ПАВ способны образовывать в растворе *мицеллы*, т. е. агрегаты, состоящие из десятков и даже сотен молекул ПАВ.

Мицеллы коллоидных ПАВ формируют дисперсную фазу, при этом образуется граница раздела фаз между мицеллами и растворителем — дисперсионной средой.

Такие растворы характеризуются свойствами коллоидных растворов — дисперсностью и гетерогенностью — и называются *лиофильными коллоидными растворами*.

Концентрация ПАВ в растворе, при которой истинный раствор ПАВ переходит в коллоидный, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ).

3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ

В основе классификации коллоидных ПАВ лежит их строение. Классификацию можно представить в виде схемы, представленной на рис. 32.

Ионогенные ПАВ отличаются от неионогенных способностью диссоциировать в растворе с образованием поверхностно-активных ионов.

Анионные ПАВ — это ПАВ, которые в растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона.

Примерами анионных ПАВ являются мыла — натриевые и калиевые соли высших жирных карбоновых кислот: $C_{17}H_{33}COONa$ — олеат натрия, $C_{17}H_{35}COONa$ — стеарат натрия и др. Поверхностную активность этих ПАВ обуславливают остатки кислот.

К синтетическим анионным ПАВ относятся алкилсульфаты и алкилсульфонаты, например $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ — додецилсульфат натрия.

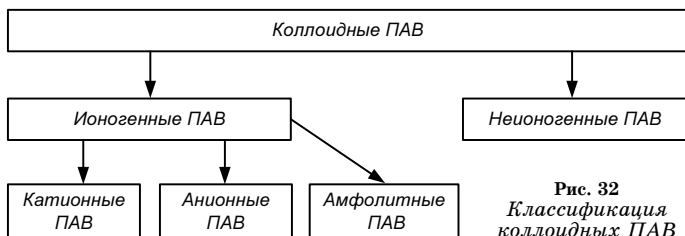


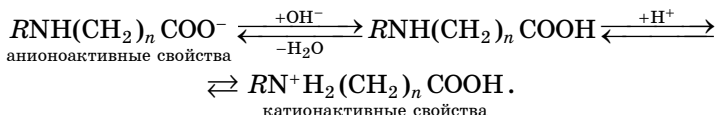
Рис. 32
Классификация
коллоидных ПАВ

Катионные ПАВ — это ПАВ, которые в растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона.

К катионным ПАВ относят соли первичных, вторичных, третичных и четвертичных алифатических и ароматических аминов, например $[C_{18}H_{37}NH_3]^+Cl^-$ — октадециламмонийхлорид.

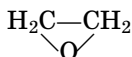
Амфолитные ПАВ — это ПАВ, содержащие одновременно как кислотные, так и основные функциональные группы, и в зависимости от среды проявляющие свойства как кислотных, так и основных ПАВ.

Примером амфолитных ПАВ могут служить аминокислоты:

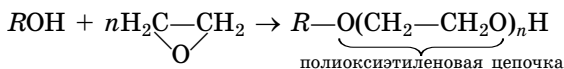


Неионогенные ПАВ — это ПАВ, которые в растворах не распадаются на ионы.

Неионогенные ПАВ получают взаимодействием окиси этилена



со спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами, аминами и др. Например,



Помимо представленных ПАВ в настоящее время производится большое количество ПАВ, молекулы которых могут состоять из нескольких полярных групп и поверхностно-активных радикалов.

3.2. СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ

К свойствам растворов коллоидных ПАВ относят: 1) способность значительно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз; 2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию; 3) солюбилизацию.

Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Эта особенность обусловлена высокой поверхностной активностью ПАВ:

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0},$$

которая зависит от длины углеводородного радикала. В соответствии с правилом Дюкло–Траубе увеличение длины углеводородного радикала на одну группу $-\text{CH}_2-$ приводит к возрастанию поверхностной активности в 3–3,5 раза.

Однако при большой длине углеводородных радикалов поверхностная активность увеличивается медленнее, чем это следует из правила Дюкло–Траубе, вследствие заметного проявления взаимодействия между молекулами ПАВ.

Поверхностную активность коллоидных ПАВ можно приближенно оценить следующим образом. Для неионогенных ПАВ:

$$g \approx \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}},$$

для ионогенных ПАВ:

$$g \approx \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}^\nu},$$

где σ_0 — поверхностное натяжение воды; $\sigma_{\text{ККМ}}$ — поверхностное натяжение раствора ПАВ при критической концентрации мицеллообразования; ККМ — критическая концентрация мицеллообразования, т. е. концентрация ПАВ, после достижения которой в растворе образуются мицеллы; ν — число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы ПАВ.

Поверхностная активность ПАВ g непосредственно определяет адсорбционную способность ПАВ: чем выше g , тем больше адсорбционная способность. Адсорбируясь на частицах дисперсной фазы, молекулы ПАВ создают на их поверхности адсорбционно-сольватные защитные оболочки, которые из-за соответствующей ориентации молекул ПАВ значительно снижают поверхностное натяжение и препятствуют слипанию или слиянию частиц (рис. 33).

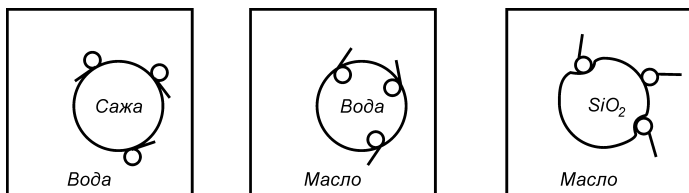


Рис. 33

Адсорбция ПАВ на различных границах раздела

Способность к самопроизвольному мицеллообразованию. Состояние коллоидного ПАВ в растворе зависит от его концентрации. При малых концентрациях эти ПАВ образуют истинный раствор, при этом часть молекул ПАВ адсорбируется на границе раздела фаз. При увеличении концентрации раствора до определенной величины, называемой *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ), в растворе самопроизвольно происходит

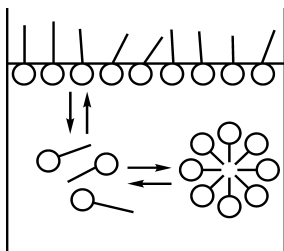


Рис. 34
Молекулы коллоидных
ПАВ в растворе

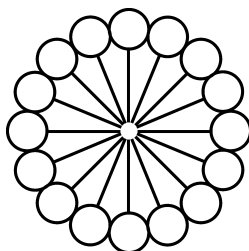


Рис. 35
Мицелла Гартли

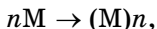
образование сферических мицелл (мицелл Гартли). При этом раствор становится гетерогенным.

Между молекулами ПАВ в адсорбционном слое и в растворе, а также между молекулами ПАВ, входящими в состав мицелл, существует динамическое равновесие (рис. 34).

Мицелла Гартли — это ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро.

На рис. 35 схематически изображена мицелла Гартли.

Процесс образования мицелл можно представить следующим образом:



где M — молекула ПАВ в растворе; n — число молекул ПАВ, из которых формируются мицеллы; $(M)n$ — молекулы ПАВ в составе мицеллы.

Сумма молекулярных масс всех молекул ПАВ в мицелле называется *мицеллярной массой*.

Определенная ориентация дифильных молекул ПАВ в мицелле обеспечивает *минимальное* поверхностное натяжение на границе «мицелла — дисперсионная среда».

Мицеллообразование — процесс самопроизвольный и при P и $T = \text{const}$ сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Следовательно, энергия, затрачиваемая на образование мицелл (ее значение невелико), должна компенсироваться энергией, выделяющейся за счет выведения углеводородных радикалов молекул ПАВ в ядро мицеллы, которое по сути представляет собой жидкий углеводород, образовавшийся в результате плотной упаковки углеводородных цепей. При $T = 298 \text{ K}$ выиг-

рыш энергии за счет вывода системой гидрофобной части молекул ПАВ в мицеллу составляет около 2,6 кДж на каждую группу $-\text{CH}_2-$.

ККМ — важнейшая отличительная особенность коллоидных ПАВ. Величина ККМ выражается в молях на дм^3 и лежит обычно в пределах 10^{-3} – 10^{-6} моль/ дм^3 .

Так, например, для олеата калия при $T = 298 \text{ К}$ ККМ = $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/ дм^3 , для стеарата калия при $T = 323 \text{ К}$ ККМ = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм^3 .

При концентрации выше ККМ в растворе увеличивается число мицелл и изменяется их форма.

Сферические мицеллы стремятся принять пластинчатую, цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную формы. При концентрациях в 10–50 раз больше ККМ мицеллы принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя образуют жидкокристаллическую структуру, которая при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ переходит в гелеобразную и твердокристаллическую.

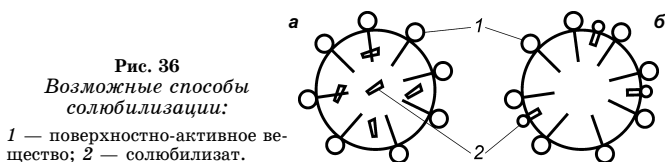
Солюбилизация. Особенности строения мицелл ПАВ обуславливают растворение в водных мицеллярных системах различных органических веществ, не растворимых в воде, без добавок ПАВ, например, бензола, жиров, органических красителей. Этот процесс называется *солюбилизацией*.

ПАВ, которое солюбилизирует (растворяет) неполярную жидкость, называют *солюбилизатором*. Вещество, солюбилизированное раствором ПАВ, называется *солюбилизатом*.

Механизм солюбилизации зависит от природы растворимого вещества.

Солюбилизация неполярных соединений, например, бензола, гексана, сопровождается внедрением их в углеводородную часть мицеллы (рис. 36а).

Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так,



чтобы их полярные группы были обращены к воде, а углеводородный радикал находился внутри мицеллы (рис. 36б).

В случае неионогенных ПАВ молекулы солюбилизатора не проникают внутрь мицеллы, а закрепляются на ее поверхности, располагаясь между беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями.

Солюбилизирующая способность коллоидных ПАВ возрастает с увеличением концентрации раствора ПАВ и в пределах одного гомологического ряда растет по мере увеличения углеводородного радикала ПАВ. Однако при увеличении углеводородного радикала солюбилизатора солюбилизирующая способность ПАВ уменьшается.

Ионогенные ПАВ обладают большей солюбилизирующей способностью по сравнению с неионогенными.

Явление солюбилизации находит широкое применение в различных процессах, связанных с использованием ПАВ, например:

- а) эмульсионная коагуляция;
- б) изготовление эмульсионных смазочных жидкостей;
- в) изготовление пищевых продуктов;
- г) изготовление фармацевтических препаратов.

Солюбилизация является важным фактором моющего действия ПАВ. Как правило, частицы загрязняющих веществ являются гидрофобными.

Удаление загрязнений с любой поверхности облегчается в присутствии мыла или моющего средства, т. е. коллоидного ПАВ.

Солюбилизация — первое звено процесса усвоения жиров и жирорастворимых веществ живыми организмами.

3.3. КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Факторы, влияющие на величину ККМ.

1. Строение и длина углеводородного радикала ПАВ.
2. Характер полярной группы ПАВ.
3. Наличие в растворе индифферентных и неиндифферентных электролитов.
4. Температура.

Влияние характера гидрофобных и гидрофильных групп молекул ПАВ на величину ККМ отражает формула

$$RT \ln \text{ККМ} = a - bn, \quad (3.1)$$

где a — постоянная, характеризующая энергию растворения полярной группы; b — постоянная, характеризующая энергию растворения неполярной части, приходящуюся на одну группу $-\text{CH}_2-$; n — число групп $-\text{CH}_2-$.

Из уравнения (3.1) следует, что чем больше энергия растворения гидрофобной группы и чем больше число $-\text{CH}_2-$, тем меньше величина ККМ.

Чем больше энергия растворения полярной группы, роль которой заключается в том, чтобы удерживать образующиеся ассоциаты в воде, тем больше ККМ.

Величина ККМ ионогенных ПАВ значительно больше, чем неионогенных.

Добавление в раствор неионогенных ПАВ электролитов практически не изменяет величину ККМ, тогда как добавление электролитов в растворы ионогенных ПАВ приводит к уменьшению ККМ.

В настоящее время широко применяются синтетические моющие средства, в состав которых помимо основного компонента (коллоидного ПАВ) входят добавки, позволяющие снизить расход средства за счет уменьшения ККМ.

Повышение температуры раствора приводит к увеличению ККМ ионогенного ПАВ, так как возрастает интенсивность теплового движения молекул, что приводит к разрушению мицелл.

Повышение температуры раствора неионогенного ПАВ приводит к уменьшению ККМ за счет дегидратации оксиэтиленовых цепочек, входящих в состав ПАВ.

Методы определения критической концентрации мицеллообразования основаны на регистрации резкого изменения физико-химических свойств растворов ПАВ при изменении концентрации. Это связано с тем, что образование мицелл в растворе ПАВ свидетельствует о появлении в нем новой фазы.

Из курса физической химии известно, что изменение числа фаз в системе приводит к резкому изменению любого

физико-химического свойства системы. Если изобразить график зависимости какого-либо физико-химического свойства раствора ПАВ от концентрации, то на кривой появится излом (рис. 37).

На графиках левая часть кривой (при концентрациях ниже ККМ) описывает соответствующее свойство раствора ПАВ в молекулярном (ионном) состоянии, а правая — в коллоидном.

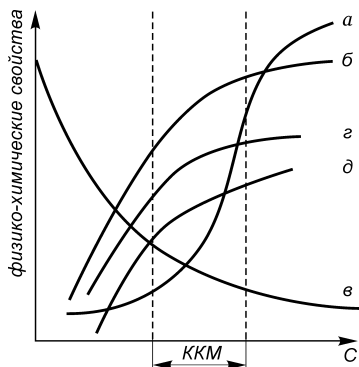


Рис. 37
Зависимость
физико-химических
свойств растворов ПАВ
от концентрации:

a — мутность; *б* — удельная
электрическая проводимость;
г — поверхностное натяжение;
д — показатель преломления;
е — осмотическое давление.

По оси абсцисс по характерному излому на графике определяют критическую концентрацию мицеллообразования, т. е. переход молекул ПАВ в мицеллы.

ККМ можно определить следующими методами:

- 1) кондуктометрическим;
- 2) на основе измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ;
- 3) спектрофотометрическим;
- 4) методом фотонейфелометрии и др.

Подробнее об этих методах будет описано ниже в теоретической части лабораторных работ.

В настоящее время коллоидные ПАВ используют в различных отраслях промышленности и в быту:

- для стирки и обработки тканей;
- в качестве диспергаторов твердых веществ;
- в качестве эмульгаторов в производстве фармацевтических и косметических препаратов;
- в качестве стабилизаторов при производстве продуктов питания и в многих других процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КОНДУКТOMETРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

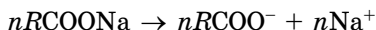
Цели работы. 1. Изучение кондуктометрического метода определения критической концентрации мицеллообразования. 2. Определение критической концентрации мицеллообразования ионогенного коллоидного ПАВ.

Краткие теоретические положения. Концентрация ПАВ, после достижения которой в растворе сразу образуется много сферических мицелл Гартли, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). Если обозначить дифильную молекулу



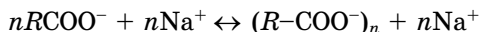
где «хвостик» — неполярный радикал, а «голова» — полярная группа, тогда можно схематично представить переход из истинного раствора к лиофильному коллоидному раствору, содержащему мицеллу Гартли (см. рис. 35).

Кондуктометрическое определение ККМ основано на измерении концентрационной зависимости электрической проводимости растворов ионогенных коллоидных ПАВ. При концентрациях раствора ПАВ ниже ККМ зависимости удельной и молярной электрических проводимостей соответствуют аналогичным зависимостям для растворов средних по силе электролитов, так как происходит их диссоциация, например



(гидролизом соли пренебрегают).

Образование сферических мицелл



приводит к уменьшению их подвижностей по сравнению с подвижностями отдельных ионов. Кроме того, значительная часть противоионов находится в плотном слое коллоидной

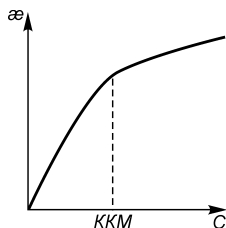


Рис. 38
Зависимость
удельной электри-
ческой проводимо-
сти κ от
концентрации
коллоидного ПАВ

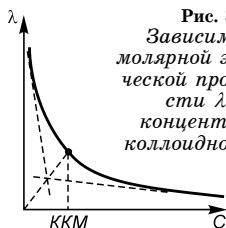


Рис. 39
Зависимость
молярной электри-
ческой проводимо-
сти λ от
концентрации
коллоидного ПАВ

частицы мицеллы и, значит, не участвует в переносе электричества, что замедляет рост проводимости раствора.

Зависимость удельной электрической проводимости (κ) от концентрации коллоидного ПАВ (c) представлена на рис. 38. Точка перегиба, при которой наблюдается замедление роста удельной проводимости, соответствует ККМ.

Поскольку молярная электрическая проводимость зависит от подвижностей ионов, находящихся в растворе, по мере образования мицелл и увеличения их размеров молярная электрическая проводимость раствора уменьшается. Это падение продолжается до тех пор, пока не установится постоянная величина подвижностей ионов, т. е. пока раствор не перейдет в мицеллярное состояние.

Точка перегиба на кривой зависимости молярной электрической проводимости (λ) от концентрации раствора коллоидного ПАВ (c) соответствует величине ККМ (рис. 39).

Приборы и реактивы. 1. Кондуктометр. 2. Кондуктометрическая ячейка с платиновыми электродами. 3. Мерные колбы вместимостью 50 см³. 4. Пипетки вместимостью 25 см³. 5. Раствор ионогенного коллоидного ПАВ, например, олеата натрия, концентрации 0,02 моль/дм³. 6. Раствор KCl концентрации 0,02 моль/дм³.

Порядок выполнения работы. Предварительно определяют константу кондуктометрической ячейки, используя растворы KCl концентрации 0,02 моль/дм³ и 0,01 моль/дм³, полученные разбавлением исходного раствора. В ячейку наливают столько раствора, чтобы электроды были полностью погружены в него. Константу ячейки вычисляют по формуле:

$$K = \frac{\kappa}{L}, \quad (3.2)$$

где κ — значения удельной электрической проводимости раствора KCl, соответствующей концентрации при тем-

пературе эксперимента, взятые из таблицы 2 Приложения; L — электрическая проводимость раствора KCl соответствующей концентрации, измеренная на кондуктометре, См.

После измерения проводимости раствора KCl ячейку тщательно промывают дистиллированной водой.

Из исходного раствора ионогенного коллоидного ПАВ готовят 8 растворов, путем последовательного разбавления вдвое предыдущих растворов. Для этого в мерную колбу на 50 см³ вносят мерной пипеткой 25 см³ исходного раствора коллоидного ПАВ и доводят его объем до 50 см³ дистиллированной водой. Из приготовленного раствора отбирают 25 см³ раствора, переносят в мерную колбу на 50 см³, доводят водой объем до 50 см³, а оставшийся раствор выливают в кондуктометрическую ячейку и измеряют проводимость. Таким же образом готовят остальные растворы и измеряют их электрические проводимости. Все растворы готовят непосредственно перед измерением для того, чтобы предотвратить процесс гидролиза коллоидного ПАВ.

Удельную электрическую проводимость вычисляют по формуле

$$\aleph = K_{\text{cp}} \cdot L,$$

где K_{cp} — среднее арифметическое значение констант, полученных для растворов KCl концентраций 0,01 и 0,02 моль/дм³, см⁻¹; L — электрическая проводимость коллоидных ПАВ, измеренная на кондуктометре, См.

Молярную электрическую проводимость вычисляют по формуле:

$$\lambda = \frac{\aleph \cdot 1000}{c}, \quad (3.3)$$

где c — концентрация раствора коллоидного ПАВ, моль/дм³.

Результаты вычислений записывают в таблицу 21.

Таблица 21

Результаты кондуктометрических измерений и вычислений

с _{ПАВ} , моль/дм ³	L , См	\aleph , См·см ⁻¹	λ , См·см ² ·моль ⁻¹

Обработка экспериментальных данных.

1. Строят графики $\aleph = f(c_{\text{ПАВ}})$ и $\lambda = f(c_{\text{ПАВ}})$.

2. Из графиков определяют критическую концентрацию мицеллообразования исследуемого коллоидного ПАВ.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, графики $\gamma = f(c_{\text{ПАВ}})$ и $\lambda = f(c_{\text{ПАВ}})$ (на миллиметровой бумаге), вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)?
2. От каких факторов зависит величина ККМ?
3. В чем состоит сущность кондуктометрического метода определения ККМ?

Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Цель работы. Определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ.

Краткие теоретические положения. По мере роста концентрации ПАВ в водном растворе поверхностное натяжение снижается до тех пор, пока не произойдет насыщение поверхностного слоя молекулами ПАВ. При этом на поверхности раствора образуется насыщенный мономолекулярный слой («часток» Ленгмюра). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в объеме раствора происходит образование мицелл, и поверхностное натяжение практически не изменяется. Таким образом, измерив поверхностное натяжение растворов коллоидного ПАВ различной концентрации, строят изотерму поверхностного натяжения. Значение ККМ определяют по характерному перегибу изотермы при переходе ее на прямолинейный участок (рис. 40).

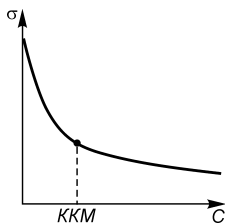


Рис. 40
Зависимость
поверхностного
натяжения σ от
концентрации
раствора ПАВ

Измерение поверхностного натяжения позволяет определить ККМ как ионогенных, так и неионогенных коллоидных ПАВ.

Приборы и реактивы. 1. Прибор для определения поверхностного натяжения. 2. Мерные колбы на 50 см^3 — 8 шт. 3. Градуированная пипетка на 25 см^3 . 4. Исследуемый водный раствор коллоидного ПАВ ($c = 0,02 \text{ моль/дм}^3$).

Порядок выполнения работы.

1. Из исходного раствора коллоидного ПАВ $c = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ путем последовательного разбавления вдвое в мерных колбах на 50 см^3 готовят восемь растворов ПАВ.

2. Определяют поверхностное натяжение приготовленных восьми растворов одним из методов, описанных в главе 1 (работа 1).

Обработка экспериментальных данных.

1. Строят график зависимости поверхностного натяжения (σ) от концентрации раствора коллоидного ПАВ ($c_{\text{ПАВ}}$).

2. Определяют критическую концентрацию мицеллообразования по характерному перегибу на графике.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, график изотермы поверхностного натяжения (на миллиметровой бумаге), результат определения ККМ, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие Вы знаете методы измерения поверхностного натяжения?
2. Чем объясняется характер изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ (рис. 40)?

Работа 3.
**ИССЛЕДОВАНИЕ
СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
РАСТВОРОВ ПАВ**

Цель работы. 1. Определение зависимости мольной солюбилизации маслорастворимого красителя от концентрации ПАВ. 2. Определение ККМ методом солюбилизации.

Краткие теоретические положения. *Солюбилизацией* называют явление растворения нерастворимых в воде веществ, например, углеводов, спиртов, фенолов, красителей, во внутренней части (углеводородных ядрах) мицелл в водных растворах ПАВ. Это обусловлено тем, что ядро мицеллы проявляет свойства неполярной жидкости.

В результате солюбилизации вещество (солюбилизат) равномерно распределяется между мицеллами и водной фазой.

Количество солюбилизата, отнесенное к 1 молю мицеллярного ПАВ, называют *мольной солюбилизацией* (S_m).

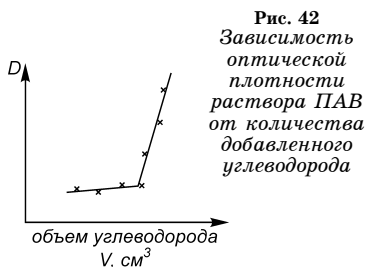
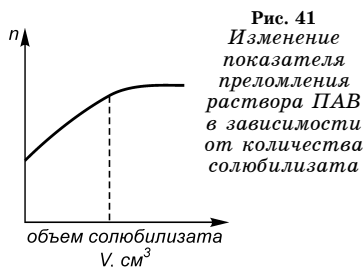
Процесс солюбилизации в растворах ПАВ включает стадии растворения солюбилизата в воде, диффузии его молекул к поверхности мицелл и проникновения внутрь мицелл.

Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и соответственно к увеличению их размеров. Процесс солюбилизации протекает медленно, и равновесие может устанавливаться в течение нескольких суток. Ускоряет процесс наступления равновесия перемешивание и повышение температуры.

Солюбилизация начинается тогда, когда концентрация ПАВ достигает ККМ. При концентрации ПАВ выше ККМ число мицелл увеличивается, и солюбилизация идет более интенсивно.

Контроль за солюбилизацией можно осуществлять различными методами. Наиболее распространены рефрактометрический, турбидиметрический и колориметрический методы.

Рефрактометрический метод основан на измерении показателя преломления растворов ПАВ в зависимости от содержания солюбилизата в растворе. Показатель преломления увеличивается и достигает постоянного значения для раствора, насыщенного солюбилизатом. На кривой, выражающей зависимость показателя преломления от количества солюбилизата, прибавленного к определенному количеству раствора ПАВ, наблюдается перегиб (рис. 41), свидетельствующий о достижении состояния насыщения.



Турбидиметрический метод основан на том, что при образовании насыщенного раствора углеводорода в водном растворе ПАВ избыточное количество углеводорода эмульгируется, в связи с чем резко возрастает мутность системы. Типичная кривая зависимости оптической плотности раствора ПАВ от количества добавленного углеводорода представлена на рис. 42.

Колориметрический метод позволяет контролировать солюбилизацию, потому что олеофильные красители, практически не растворимые в воде, растворяются в гидрофобной части мицелл, окрашивая раствор. Интенсивность окраски тем выше, чем больше количество коллоидно-растворенного красителя. Из красителей применяют типично олеофильные вещества: судан III, оранже-ОТ, оранже-4, диметиламиноазобензол.

Содержание солюбилизированного красителя определяют, измеряя оптическую плотность раствора. По оптической плотности с помощью калибровочного графика определяют количество солюбилизированного красителя в единице объема раствора S . Мольную солюбилизующую способность S_m данного раствора ПАВ рассчитывают по отношению полученного значения S к молярной концентрации ПАВ c .

$$S_m = \frac{S}{c}. \quad (3.4)$$

По концентрационной зависимости оптической плотности солюбилизированных растворов ПАВ можно определить ККМ, экстраполируя начальный участок кривой на ось концентрации.

Приборы и реактивы. 1. Фотоэлектроколориметр. 2. Мерные колбы емкостью 50 см³ с пробками. 3. Конические колбы емкостью 50 см³. 4. Воронки. 5. Градуированные пипетки. 6. Фильтровальная бумага. 7. Раствор ПАВ, например, раствор олеата натрия, $c = 0,2$ моль/дм³. 8. Краситель, например, судан III, оранже-4. 9. Органический растворитель, например, четыреххлористый углерод, бензол.

Порядок выполнения работы. В мерных колбах готовят 6–8 растворов ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора. В каждый приготовленный раствор ПАВ вносят 5–10 мг красителя (количество на кончике

скальпеля). Колбы закрывают пробками и содержимое перемешивают интенсивным встряхиванием, выдерживают 40–60 мин и фильтруют через бумажный фильтр в конические колбы.

С помощью фотоэлектроколориметра измеряют оптическую плотность D каждого фильтрата, начиная с раствора минимальной концентрации, при определенном светофильтре. Например, для раствора с суданом III используют светофильтр № 6. Методика определения оптической плотности описана в инструкции к прибору. Интенсивность окраски раствора тем выше, чем больше количество коллоидно-растворенного красителя.

Количество солюбилизированного красителя в единице объема раствора S определяют по величине оптической плотности D с помощью калибровочного графика.

Для построения калибровочного графика измеряют оптическую плотность раствора красителя (без ПАВ) в органическом растворителе. Растворы готовят следующим образом. Точную навеску красителя (примерно 10 мг) растворяют в органическом растворителе в мерной колбе на 50 см³. Из приготовленного раствора готовят 5–6 растворов последовательным разбавлением. Строят график $D = f(c)$.

Мольную солюбилизующую способность S_m вычисляют по формуле (3.4).

Результаты исследования записывают в таблицу 22.

Таблица 22

Результаты исследования солюбилизации красителя

Концентрация раствора ПАВ		Оптическая плотность, D	D_{cp}	S	S_m
г/дм ³	моль/дм ³				

Анализ результатов.

1. По экспериментальным результатам строят график $D = f(c_{\text{ПАВ}})$.

2. По формуле (3.4) рассчитывают значения S_m и строят график $S_m = f(c_{\text{ПАВ}})$.

3. Экстраполяцией начальных участков кривых на ось абсцисс находят ККМ.

Форма отчета. Отчет должен содержать наименование и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание методики выполнения работы, таблицу с экспериментальными данными, графики $D = f(c_{\text{ПАВ}})$ и $S_m = f(c_{\text{ПАВ}})$, найденное значение ККМ, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятиям: солюбилизация, солюбилизат, солюбилизатор, мольная солюбилизация.
2. Где используется явление солюбилизации?
3. Каким образом можно определить ККМ коллоидного ПАВ, используя данные по солюбилизации олеофильного красителя?

Работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Цель работы. 1. Ознакомление с термодинамическими характеристиками мицеллообразования. 2. Определение энтальпии и энтропии мицеллообразования.

Краткие теоретические положения. Коллоидные ПАВ — термодинамически устойчивые лиофильные системы с равновесным распределением частиц дисперсной фазы по размерам. Для них применимы все основные понятия и представления термодинамики, т. е. могут быть определены тепловой эффект и изменение энтропии при мицеллообразовании.

Мицеллообразование рассматривается как процесс, аналогичный фазовому переходу, при котором происходит резкий переход от молекулярно-дисперсного (ионно-дисперсного) состояния ПАВ в растворителе к ассоциированному в мицеллы ПАВ при ККМ. Мицеллы рассматриваются как предельная высокодисперсная фаза («псевдофаза»), а ККМ — как такая концентрация, при которой химический потенциал ПАВ в растворе становится равным химическому потенциалу этого вещества, ассоциированного в мицеллы. Концентрация неассоциированных молекул ПАВ, соответствующая истинному раствору, остается постоянной и равной ККМ при любом количестве ПАВ в растворе.

Для описания мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ используется уравнение, аналогичное уравнению Клаузиуса–Клапейрона для фазовых переходов:

$$\frac{d \ln \text{ККМ}}{dT} = \frac{\Delta H_m^0}{RT^2}, \quad (3.5)$$

где ΔH_m^0 — теплота мицеллообразования.

В результате интегрирования этого уравнения, при условии, что ΔH_m^0 в данном температурном интервале величина постоянная, получим

$$\ln \text{ККМ} = -\frac{\Delta H_m^0}{RT} + \text{const.} \quad (3.6)$$

Это уравнение прямой, выражающей зависимость $\ln \text{ККМ}$ от $1/T$ (рис. 43).

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен

$$\frac{\Delta H_m^0}{R}, \text{ а } \Delta H_m^0 = Rtg\alpha.$$

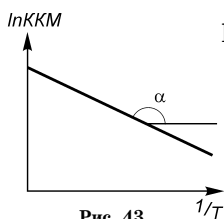


Рис. 43
Зависимость
 $\ln \text{ККМ}$ от $1/T$

Для ионогенных ПАВ изменение температуры слабо влияет на величину ККМ, что указывает на небольшой тепловой эффект мицеллообразования и затрудняет его точную оценку.

Для неионогенных ПАВ величина ККМ заметно понижается с ростом температуры, причем зависимость $\lg \text{ККМ}$ от $1/T$ строго линейна, что позволяет определить ΔH_m^0 .

По второму закону термодинамики

$$\Delta G_m = -RT \ln \text{ККМ}. \quad (3.7)$$

Следовательно,

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m - \Delta G_m}{T}, \quad (3.8)$$

где ΔS_m — энтропия мицеллообразования.

Энтальпия и энтропия мицеллообразования неионогенных ПАВ (НПАВ) — положительные величины. Основной причиной увеличения энтропии при образовании мицелл НПАВ служит десольватация молекул в момент агрегации, а также увеличение конфигурационной энтропии углеводородной цепи молекул ПАВ при переходе из водной фазы в углеводородное ядро мицеллы.

Приборы и реактивы. 1. Установка для определения поверхностного натяжения — прибор Ребиндера. 2. Мерные колбы на 50 см^3 — 8 шт. 3. Пробирки с притертыми пробками на $20\text{--}30 \text{ см}^3$. 4. Мерные пипетки на 5 и 10 см^3 — 8 шт. 5. Водяной термостат. 6. Раствор НПАВ (ОП-10), концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$. 7. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы. Готовят 8 водных растворов НПАВ (ОП-10) в интервале концентраций ($1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$) моль/дм^3 , заполняют ими 8 пробирок, которые помещают в водяной термостат на 15–20 мин. Определяют поверхностное натяжение, согласно методике, приведенной в главе 1 (работа 1). Ячейку прибора Ребиндера выдерживают в течение 5–6 мин в термостате. Закончив все измерения при одной температуре, повышают температуру термостата и снова определяют поверхностное натяжение растворов. Таким образом исследуют растворы при 3–4 различных температурах (например, 15, 30, 50 и 70°C).

Полученные данные записывают в таблицу 23.

Таблица 23

Исходные данные и результаты эксперимента

Концентрация НПАВ (ОП-10), моль/дм^3	Температура								
	$15^\circ\text{C } 1/T$			$30^\circ\text{C } 1/T$			$50^\circ\text{C } 1/T$		
	σ	ККМ	$\lg\text{ККМ}$	σ	ККМ	$\lg\text{ККМ}$	σ	ККМ	$\lg\text{ККМ}$

Анализ результатов.

1. Вычисляют поверхностное натяжение каждого раствора при разных температурах.

2. Строят графики зависимости $\sigma = f(c)$ для каждой серии.

3. Определяют ККМ ОП-10 при разных температурах.

4. Строят графики зависимости $\lg\text{ККМ} = f(1/T)$.

5. Вычисляют ΔH_m^0 и ΔS_m .

Форма отчета. Отчет должен содержать название и цели выполнения работы, краткие теоретические положения, описание методики эксперимента, таблицу экспериментальных данных, графики $\sigma = f(c)$, $\lg\text{ККМ} = f(1/T)$, расчеты и выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему для описания мицеллообразования используют уравнение, аналогичное уравнению Клаузиуса–Клапейрона для фазовых равновесий?
2. Как можно графически определить тепловой эффект мицеллообразования?
3. Как влияет температура на мицеллообразование коллоидных ПАВ?

Работа 5.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ МАССЫ ПАВ НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цели работы. 1. Ознакомление с методами определения мицеллярной массы ПАВ. 2. Определение мицеллярной массы ПАВ нефелометрическим методом.

Краткие теоретические положения. Одной из особенностей коллоидных растворов поверхностно-активных веществ является их способность к мицеллообразованию. Молекулярная масса образующихся мицелл, называемая *мицеллярной массой*, составляет несколько десятков тысяч атомных единиц массы. Значение средней мицеллярной массы ПАВ можно определить различными методами. Это методы, основанные на измерении светорассеяния растворами ПАВ и на определении диффузионной способности мицелл, а также метод седиментационного анализа с помощью ультрацентрифуги. Наиболее эффективным и относительно простым считают метод светорассеяния Дебая. Он применим к разбавленным растворам ПАВ, содержащим мицеллы, размер которых не превышает $1/20$ длины волны видимого света. В этом случае уравнение Дебая принимает следующий вид:

$$\frac{H(c - \text{ККМ})}{\tau - \tau_{\text{ККМ}}} = \frac{1}{M_m} + 2A(c - \text{ККМ}), \quad (3.9)$$

где τ , $\tau_{\text{ККМ}}$ — мутность раствора ПАВ и мутность его при ККМ соответственно, см^{-1} ; M_m — мицеллярная масса ПАВ; H — постоянная величина для данной системы и рода измерений; c — концентрация раствора ПАВ, г/см^3 ; ККМ — критическая концентрация мицеллообразования, г/см^3 ; A — константа, характеризующая отклонение от идеального раствора (второй вириальный коэффициент).

Для неполяризованного (естественного) падающего света константа H равна

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2 \left[\frac{n - n_0}{c} \right]^2}{3\lambda^4 N_A}, \quad (3.10)$$

где n , n_0 — показатели преломления растворителя и раствора ПАВ соответственно; λ — длина волны падающего света в вакууме.

В уравнении (3.9) величина $H(c - \text{ККМ})/(\tau - \tau_{\text{ККМ}})$ является линейной функцией концентрации, поэтому при экстраполяции соответствующей прямой до концентрации, равной ККМ, отрезок ординаты, отсекаемый этой прямой, дает значение $1/M_m$, обратное мицеллярной массе.

В некоторых случаях, когда измерения проводят в растворах, концентрация которых значительно больше ККМ и $\tau \ll \tau_{\text{ККМ}}$, при расчете можно пренебречь значениями ККМ и $\tau_{\text{ККМ}}$. Тогда уравнение (3.9) можно записать так:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_m} + 2Ac. \quad (3.11)$$

Мутность τ численно равна световой энергии, рассеиваемой 1 см³ раствора во всех направлениях, при интенсивности падающего света, равной единице.

Для определения мутности применяют нефелометр, позволяющий сопоставить интенсивность света, рассеянного коллоидным раствором под углом 135° к падающему свету, с интенсивностью света, идущего от стандартной мутной пластинки — рассеивателя. Для этого диафрагму на пути светового потока от раствора полностью открывают (степень раскрытия диафрагмы, выраженная в процентах, равна 100) и постепенным закрытием диафрагмы на пути светового потока от рассеивателя добиваются равенства световых потоков.

При равенстве световых потоков выполняется соотношение

$$\tau \cdot 100 = \tau_p \cdot n_p, \quad (3.12)$$

где τ , τ_p — мутность исследуемого раствора и рассеивателя соответственно; n_p — степень раскрытия диафрагмы на пути светового потока от рассеивателя.

Это соотношение позволяет вычислить мутность в относительных единицах, т. е. τ/τ_p .

Если рассеиватель предварительно отградуировать по эталонной призме с известной мутностью $\tau_{\text{эт}}$, тогда по результатам нефелометрических измерений можно вычислить мутность в абсолютных единицах.

Равенство световых потоков, идущих от эталонной призмы и от рассеивателя, в этом случае можно выразить уравнением:

$$\tau_{\text{эт}} \cdot 100 = \tau_p \cdot n_{p,\text{эт}}, \quad (3.13)$$

где $n_{p,\text{эт}}$ — степень раскрытия диафрагмы, находящейся на пути светового потока от рассеивателя.

Объединение двух предыдущих выражений дает уравнение для расчета мутности исследуемого раствора в абсолютных единицах:

$$\tau = \tau_{\text{эт}} \frac{n_p}{n_{p,\text{эт}}}. \quad (3.14)$$

Приборы и реактивы. 1. Нефелометр с ультратермостатом и кюветой. 2. Пипетки на 5 см³ и 20 см³. 3. Водный раствор ПАВ, например, додецилсульфата натрия или препарата ОП-10. 4. Обеспыленная вода или бидистиллят.

Порядок выполнения работы. В цилиндрическую кювету наливают 20 см³ исследуемого раствора ПАВ и кювету помещают в камеру нефелометра с дистиллированной водой. Через 15–20 мин, когда установится одинаковая температура в кювете и камере, проводят измерения. При этом диафрагма должна быть полностью открыта, показания барабана — 100. Далее, постепенно закрывая диафрагму, находящуюся на пути светового потока, добиваются одинаковой освещенности обеих половин поля зрения прибора и записывают показания n_p соответствующего отсчетного барабана. Измерение проводят четыре раза и вычисляют среднее значение $n_{p,\text{ср}}$.

После этого из кюветы отбирают пипеткой 4 см³ раствора, добавляют 4 см³ бидистиллята, перемешивают стеклянной палочкой и через 15–20 мин проводят измерения. Подобным образом проводят разбавления и измерения 3–4 раза.

По формуле (3.14) рассчитывают мутность исследуемых растворов (значения $\tau_{\text{эт}}$ и $n_{p,\text{эт}}$ указываются преподавателем). Затем по формуле (3.10) вычисляют значение H

Т а б л и ц а 24

**Экспериментальные и расчетные данные определения
мицеллярной массы**

Концентрация раствора ПАВ c , $\text{г}/100 \text{ см}^3$	n_p					$\tau, \text{см}^{-1}$	$H \cdot c / \tau$
	I	II	III	IV	$n_{p, \text{кр}}$		

(значения n , n_0 указываются преподавателем). Полученные результаты записывают в таблицу 24.

Анализ результатов.

1. По данным таблицы 24 строят график $H \cdot c / \tau = f(c)$.
2. Экстраполяцией прямой на ось ординат определяют мицеллярную массу ПАВ в растворе.

Форма отчета. Отчет должен содержать наименование и описание цели работы, краткий конспект теоретической части, описание методики проведения эксперимента, таблицу экспериментальных данных, график и расчет мицеллярной массы, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется мицеллярной массой, от чего она зависит?
2. Что называется мутностью?
3. В чем состоит сущность нефелометрического метода определения мицеллярной массы?



ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

РАСТВОРЫ ВМС

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10 000 а. е. м. до нескольких миллионов. Размеры молекул ВМС в вытянутом состоянии соизмеримы с размерами частиц в коллоидных и микрогетерогенных системах. Такие огромные молекулы часто называют *макромолекулами*.

При полимеризации или поликонденсации получают макромолекулы различных размеров. Поэтому говорят о *полидисперсности* полимера и о *средней молекулярной массе*:

$$\overline{M} = \frac{\sum_{i=1}^i n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^i n_i}, \quad (4.1)$$

где n_i — число молекул, имеющих молекулярную массу M_i .

Высокомолекулярные соединения не летучи, не способны перегоняться, при повышении температуры размягчаются постепенно и не имеют определенной температуры плавления.

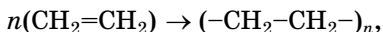
ВМС классифицируют по различным признакам.

1. По *происхождению* ВМС делятся на природные (натуральные) и синтетические.

Природные ВМС — это белки животного или растительного происхождения, полисахариды (крахмал, целлюлоза), натуральный каучук.

Синтетические ВМС — ВМС, получаемые в результате химического синтеза. Синтетические полимеры широко используются для получения материалов с заданными свой-

ствами (прочностью, эластичностью, химической стойкостью), которых нет в природе. В качестве исходных веществ для получения полимеров используют низкомолекулярные ненасыщенные или полифункциональные соединения — *мономеры*. Макромолекула полимера состоит из множества повторяющихся звеньев. Так, в результате полимеризации этилена образуется полиэтилен по следующей схеме:



где $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ — звено; n — степень полимеризации (число повторяющихся звеньев в макромолекуле).

2. По *химическому составу* различают *органические* (белки, полисахариды, каучук, полиэтилен) и *неорганические* ВМС («пластическая» сера, слюда, алюмосиликаты, графит, алмаз).

3. По *структуре молекул* различают линейные, простатвенные, разветвленные полимеры.

Линейные макромолекулы характерны, например, для натурального каучука, полибутадиена. Линейность молекул определяет типичные свойства полимеров: эластичность, способность образовывать прочные пленки и нити, набухать, давать вязкие растворы. Одной из особенностей строения линейных полимеров является гибкость макромолекул. Гибкость обусловлена внутримолекулярным вращением звеньев вокруг одинарных связей. Благодаря этому макромолекула может принимать различные конформации.

Конформациями называют пространственные энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие в результате вращения звеньев вокруг химических связей (без их разрыва). В результате конформационных изменений макромолекулы могут принимать различную форму: линейную, клубка, глобулы. *Глобула* — это скрученная макромолекула.

Макромолекулы *простатвенных* (сетчатых) полимеров образуют трехмерную пространственную сетку. Типичным примером полимера с пространственной структурой является вулканизированный каучук, состоящий из линейных молекул, «сшитых» друг с другом мостиками из серы. Такие полимеры не способны растворяться, не текучи, ограниченно набухают.

Разветвленные полимеры состоят из макромолекул с боковыми ответвлениями, причем боковые ветви могут иметь длину того же порядка, что и основная цепь. Разветвленные полимеры имеют свойства промежуточные между линейными и пространственными полимерами. Примером может служить крахмал.

4.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВМС С РАСТВОРИТЕЛЕМ

Растворение полимера является сложным процессом. Первым этапом растворения полимера является набухание.

Набухание — это самопроизвольное поглощение низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающееся увеличением массы и объема полимера. При этом общий объем системы «полимер + растворитель» уменьшается (явление *контракции*). Причина набухания состоит в том, что подвижность маленьких молекул растворителя во много раз больше подвижности макромолекул. Поэтому переход макромолекул в растворитель происходит медленно, в то время как молекулы растворителя быстро проникают в сетку полимера и сольватируют макромолекулы. Такое межмолекулярное взаимодействие обуславливает специфичность набухания: в полярном растворителе набухают полимеры, содержащие в основном полярные группы, и наоборот. Так, каучук набухает в неполярных растворителях — бензине, бензоле; а белки набухают в полярных растворителях — воде, спиртах.

Процесс набухания протекает самопроизвольно. Согласно второму закону термодинамики процесс, протекающий самопроизвольно при постоянных давлении и температуре, сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала, т. е.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (4.2)$$

Выделяют две стадии набухания:

1. На первой стадии набухания происходит сольватация макромолекул, которая сопровождается выделением значительного количества тепла, т. е. $\Delta H < 0$. Взаимодействие макромолекул с молекулами растворителя приводит

к большей упорядоченности и, следовательно, к незначительному уменьшению энтропии: $\Delta S \leq 0$, $|\Delta H| > |T\Delta S|$, следовательно,

$$\Delta G \approx \Delta H < 0.$$

Итак, первая стадия обусловлена *энтальпийным* фактором.

2. Дальнейшее поглощение жидкости происходит без заметного теплового эффекта $\Delta H \approx 0$, но с возрастанием энтропии $\Delta S > 0$, так как разрыхление сетки полимера увеличивает число конформаций: $\Delta G \approx -T\Delta S < 0$.

Таким образом, вторая стадия набухания обусловлена *энтропийным* фактором.

Набухание бывает *неограниченным* и *ограниченным*. При неограниченном набухании проникновение молекул растворителя в полимер ослабляет, а затем разрушает связи между макромолекулами. Это приводит к диффузии макромолекул полимера в растворитель и к образованию однородного истинного раствора полимера. При ограниченном набухании растворения полимера не происходит.

Набухание характеризуется *степенью набухания* α :

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0}, \quad (4.3)$$

где m_0 , m — масса полимера до и после набухания; V_0 , V — объем полимера до и после набухания.

На рис. 44 показаны кинетические кривые набухания.

При неограниченном набухании степень набухания достигает максимального значения, а затем уменьшается за счет растворения полимера. В этом случае набухание является первой стадией растворения. В случае ограниченного набухания степень набухания достигает максимального при данной температуре и концентрации значения α_∞ и далее не меняется. Ограниченное набухание приводит к образованию студня (см. 4.4).

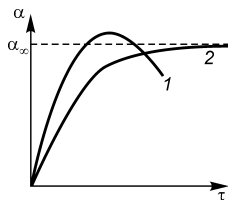


Рис. 44
Кинетические кривые:

1 — неограниченного набухания; 2 — ограниченного набухания.

Изменение степени набухания за единицу времени называется *скоростью набухания* v_n . Математически скорость набухания выражается уравнениями:

$$v_n = \frac{d\alpha}{d\tau} \text{ (мгновенная скорость),} \quad (4.4)$$

$$\bar{v}_n = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau} \text{ (средняя скорость).} \quad (4.5)$$

Набухание протекает по механизму реакции первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot (\alpha_\infty - \alpha_\tau), \quad (4.6)$$

где k — константа скорости набухания; α_∞ , α_τ — максимальная степень набухания и степень набухания за время τ .

После интегрирования уравнения (4.6) можно определить константу скорости набухания:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha_\tau}. \quad (4.7)$$

Скорости набухания различных полимеров сравнивают по наклону касательных, проведенных к кинетическим кривым набухания из начала координат, а способность полимеров к набуханию характеризуют максимальной степенью набухания α_∞ . Более подробно о кинетических исследованиях см. работу 4.

На процесс набухания влияют:

- 1) природа растворителя и полимера (полярность, дисперсность полимера);
- 2) температура и давление (по принципу Ле Шателье);
- 3) pH среды;
- 4) добавление электролитов.

Рассмотрим эти факторы подробнее.

1. Выше было сказано, что процесс набухания избирателен: полярные полимеры набухают в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных.

На набухание влияет также структура полимера. В «хороших» растворителях линейные полимеры обычно набухают неограниченно, пространственные — ограниченно, а полимеры, сшитые мостичными связями, вообще не набухают.

Повышение степени дисперсности (раздробленности) полимера способствует его набуханию, так как уменьша-

ются размеры отдельных частиц, увеличивается их удельная поверхность, в результате чего возрастает площадь соприкосновения фаз. Свежеприготовленные или специально пластифицированные полимеры набухают быстрее, чем полимеры после длительного хранения. Это связано с процессами синерезиса и старения, когда образуются дополнительные связи между макромолекулами полимера в структурированной системе.

2. Набухание зависит от температуры. На первой стадии набухания, являющейся экзотермическим процессом, степень набухания с повышением температуры понижается. Вторая стадия набухания может быть эндотермическим процессом, тогда степень набухания должна увеличиваться с повышением температуры (в определенных пределах). Кроме того, увеличивается подвижность макромолекул полимера и ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия. В ряде случаев при увеличении температуры ограниченное набухание может переходить в неограниченное, как, например, при растворении желатина, агар-агара, крахмала.

Повышение внешнего давления способствует процессу контракции и тем самым ускоряет первую стадию набухания.

3. Влияние pH среды на набухание особенно сильно проявляется у полиэлектролитов (см. 4.3). Так, степень набухания белков минимальна в *изоэлектрической точке*, т. е. при таком pH, при котором молекула белка имеет одинаковое количество отрицательно и положительно заряженных ионных групп, являясь условно электронеutralной.

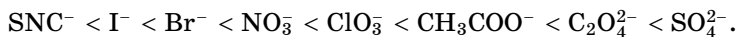
4. Добавление к растворителю хорошо сольватирующихся ионов электролита уменьшает растворимость полярных ВМС, затрудняет процесс набухания.

По влиянию на процесс набухания анионы располагаются в определенной последовательности, называемой лиотропным рядом:



Больше того, под действием растворов солей большой концентрации происходит осаждение ВМС из растворов — *высаливание*. Сущность понижения растворимости полимеров в присутствии электролитов заключается в том, что

вода, которая расходуется на гидратацию ионов соли, не способна участвовать в растворении полимера. Вследствие этого раствор в отношении ВМС из-за недостатка растворителя становится пересыщенным, что приводит к выпадению ВМС в осадок. По усилению высаливающего действия анионы располагаются в обратном порядке:



Высаливание внешне похоже на коагуляцию. Оба процесса вызываются добавлением электролитов. Их отличия состоят в следующем.

1. Причиной коагуляции является сжатие ДЭС и понижение (или полное исчезновение) заряда на поверхности коллоидной частицы. Причина высаливания — понижение растворимости ВМС.

2. Коагуляция, в отличие от высаливания, происходит при добавлении небольших количеств электролита и подчиняется правилу Шульца–Гарди.

3. Коагуляция золей обычно необратимый процесс, а высаливание — обратимый (выпавшее в результате высаливания в осадок ВМС при добавлении растворителя снова переходит в раствор).

4.2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВМС

Растворение ВМС является самопроизвольным процессом и сопровождается уменьшением свободной энергии. По этой причине растворы полимеров термодинамически устойчивы, не требуют присутствия стабилизатора и являются *лиофильными* системами. Сухой остаток ВМС может самопроизвольно переходить в раствор. Перечисленные признаки характерны для истинных растворов.

В то же время растворы ВМС обладают некоторыми свойствами коллоидных растворов, так как размеры макромолекул соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем.

Кроме того, макромолекулы могут взаимодействовать друг с другом и образовывать ассоциаты. С увеличением концентрации ВМС и понижением температуры размеры и время существования ассоциатов увеличиваются.

Растворы ВМС в зависимости от природы растворителя могут быть истинными или коллоидными. В «плохих» растворителях молекулы полимеров несольватированы, они сворачиваются в компактные клубки и приобретают свойства фазы.

Таким образом, для растворов ВМС характерны три группы свойств: присущие истинным растворам, коллоидным растворам и специфические только для растворов ВМС: набухание (см. 4.1) и студнеобразование (см. 4.4).

Вязкость растворов полимеров выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций.

Вязкость полимера зависит от природы и температуры растворителя: чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем выше вязкость раствора. В «плохом» растворителе макромолекулы малосольватированы, свернуты в компактные клубки — вязкость раствора низкая.

Вязкость раствора зависит еще и от условий определения. Одни и те же макромолекулы могут находиться в различных конформационных состояниях: от линейных до глобул. По этой причине вязкость концентрированных растворов может быть *анизотропной*, т. е. неодинаковой в различных направлениях. Вязкость раствора с вытянутыми и ориентированными хаотично макромолекулами выше вязкости раствора с макромолекулами в форме клубков и глобул.

Таким образом, вязкость растворов ВМС, имеющих одинаковый состав, концентрацию и температуру, может быть переменной. Поэтому ее сравнивают с вязкостью растворителя. Для растворов ВМС различают относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость.

Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$ — это отношение вязкости раствора η к вязкости растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (4.8)$$

Удельная вязкость $\eta_{\text{уд}}$ — относительное приращение вязкости растворителя при введении в него полимера:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1. \quad (4.9)$$

Зависимость удельной вязкости не слишком концентрированных растворов от концентрации обычно удовлетворительно описывается уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 \cdot c, \quad (4.10)$$

где $\eta_{\text{уд}}/c$ — *приведенная вязкость*; $[\eta]$ — *характеристическая вязкость*, k — константа Хаггинса, она зависит от природы растворителя и не зависит от молекулярной массы полимера; в «хороших» растворителях $k = 0,2 \div 0,3$; c — концентрация раствора.

При $c \rightarrow 0$ (в разбавленных растворах):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right).$$

Характеристическая вязкость $[\eta]$, отражающая гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, может быть определена для разбавленных растворов полимеров графически. Более подробно о графическом определении характеристической вязкости см. в работе 3.

Характеристическая вязкость непосредственно зависит от молекулярной массы полимера (M). Связь между $[\eta]$ и M обычно удовлетворительно выражается эмпирическим уравнением Марка–Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (4.11)$$

где K и α — константы, характерные для исследуемого полимера в данном растворителе.

Константы K и α для каждой системы полимер–растворитель находят эмпирически, путем подстановки в уравнение (4.11) найденного значения $[\eta]$ и молекулярной массы, определенной одним из абсолютных методов (например, методом светорассеяния).

Теоретические расчеты показывают, что константа α для растворов полимеров в «плохих» растворителях равна 0,5. В «хороших» растворителях значение α повышается и может достигать 0,8.

В таблице 25 приведены значения констант K и α для некоторых полимеров.

При стоянии растворов ВМС возможно изменение вязкости — *старение*. Это происходит в результате разрыва

Т а б л и ц а 25

Константы K и α в уравнении Марка-Хаувинка

Полимер	Растворитель	Температура раствора, °C	K	α	Диапазон молекулярных масс, $M \cdot 10^{-3}$
Полиэтилен	декалин	100	10,5	0,63	23–35
Полипропилен	—	135	1,0	0,80	110–1100
Полиизобутилен	толуол	25	8,7	0,56	110–340
Полибутадиен	бензол	32	1,0	0,77	143–1640
Бутилкаучук	бензол	25	69,0	0,50	1,1–500
Полистирол	циклогексан	34	8,2	0,50	4,7–6270
Поливиниловый спирт	вода	25	5,95	0,67	11,6–195
Полиакриламид	вода	25	0,63	0,80	10–5000
Полиметилметакрилат	этилацетат	35	4,79	0,60	38,1–455
Поливинилацетат	ацетон	50	2,80	0,67	77–850
Натуральный каучук	толуол		2,80	0,67	40–1500
Ацетилцеллюлоза	ацетон	25	1,59	0,82	
Метилцеллюлоза	вода	25	2,80	0,62	
Оксиэтилцеллюлоза	вода	25	3,70	0,80	
Полиметилметакрилат	хлороформ	20	0,49	0,82	56–980

макромолекул или связывания их в ассоциаты под воздействием кислорода воздуха. В первом случае вязкость уменьшается, а во втором — увеличивается.

Осмотическое давление. Осмотическое давление π разбавленных растворов низкомолекулярных веществ подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{c}{M} RT, \quad (4.12)$$

где c — весовая концентрация; M — молярная масса; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

К растворам полимеров закон Вант-Гоффа в приведенном виде неприменим. Опыты показали, что давление растворов полимеров значительно выше, чем это требует закон Вант-Гоффа. Объясняется тем, что макромолекула благодаря

своей гибкости ведет себя как несколько более коротких молекул. Кроме того, с повышением концентрации осмотическое давление растворов полимеров возрастает не прямолинейно, как это должно быть по закону Вант-Гоффа.

Для описания зависимости осмотического давления от концентрации полимеров было предложено уравнение:

$$\pi = \frac{c}{M} RT + bc^2,$$

где b — второй вириальный коэффициент, отражающий флуктуацию (спонтанное отклонение от среднего равновесного значения в малом объеме системы) конформационных структур.

Если разделить левую и правую части уравнения на c , то получится выражение:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc. \quad (4.13)$$

В таком виде это уравнение представляет собой уравнение прямой, по которой графически можно определить молекулярную массу полимера. Для этого строят график в координатах c — π/c и экстраполируют прямую до пересечения с осью ординат. Отрезок, отсеченный прямой на оси ординат, равен RT/M , а коэффициент b определяется как тангенс угла наклона прямой к оси ординат.

Определение молекулярной массы полимера по осмотическому давлению является одним из наиболее распространенных методов.

Диффузия и седиментация. Вследствие большого размера макромолекул растворы полимеров характеризуются малой диффузионной способностью. Несмотря на это, растворы полимеров седиментационно устойчивы, так как являются истинными растворами.

Оптические свойства. Растворы полимеров гомогенны и линейные макромолекулы приближаются к коллоидным частицам только по длине, а в двух других направлениях соответствуют размерам обычных молекул. Поэтому макромолекулы нельзя обнаружить при ультрамикроскопических наблюдениях. Растворы полимеров способны рассеивать свет, хотя и в меньшей степени, чем коллоидные растворы. Растворы полимеров способны также избирательно поглощать свет.

Агрегативная устойчивость. Растворы полимеров, как и все истинные растворы, агрегативно устойчивы. Однако при введении больших количеств электролитов наблюдается выделение ВМС из раствора — высаливание (см. 4.1), которое принципиально отличается от коагуляции. Причиной высаливания является уменьшение растворимости полимера.

4.3. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат ионогенные группы и в полярных растворителях способны диссоциировать с образованием полиионов, называются *полиэлектролитами*.

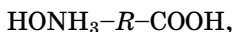
Различают:

1) полиэлектролиты, содержащие кислотную группу: $-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$ (растворимый крахмал, агар);

2) полиэлектролиты, содержащие основную группу, например, $-\text{NH}_3^+$;

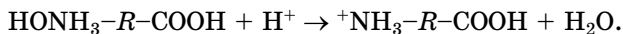
3) полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы. Сюда следует отнести белки, содержащие группы $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$.

Условно белковую молекулу обозначают:

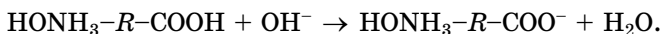


где R — это достаточно длинная углеводородная цепочка. Ионогенные группы располагаются не только на концах макромолекулы белка, но и в виде боковых цепей по всей длине основной цепи.

В кислой среде (избыток ионов H^+) диссоциация кислотных групп подавлена, белок диссоциирует как основание, молекулы белка приобретают положительный заряд:



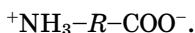
В щелочной среде (избыток ионов OH^-) белок диссоциирует как кислота, молекула приобретает отрицательный заряд:



В кислой и щелочной средах заряженные макромолекулы при столкновении в силу одноименности заряда не

могут объединяться в крупные агрегаты. Кроме того, гибкая макромолекула не свертывается в клубок, а распрямляется.

Существует такое промежуточное значение pH, при котором в равной степени протекают процессы диссоциации по типу кислоты и основания. Макромолекулы приобретают и положительный и отрицательный заряды, которые друг друга уравнивают, и в целом макромолекулы оказываются нейтральными:



Состояние белковой молекулы, в котором она нейтральна, называется *изоэлектрическим*. Значение pH, при котором белковая молекула находится в изоэлектрическом состоянии, называется *изоэлектрической точкой белка* (ИТБ).

В изоэлектрическом состоянии макромолекулы способны объединяться в крупные агрегаты, при этом белок выпадает в осадок. Система из гомогенной превращается в гетерогенную, в результате все физико-химические свойства раствора белка резко меняются: вязкость, набухание, светопропускание, осмотическое давление имеют минимальное значение, а оптическая плотность, показатель преломления — максимальное. ИТБ можно определить экспериментально, выявляя зависимость указанных свойств от pH белкового раствора.

В таблице 26 приведены значения изоэлектрической точки некоторых полиэлектролитов.

Т а б л и ц а 26

Значения изоэлектрической точки некоторых
полиэлектролитов

Белок	Изоэлектрическая точка	Белок	Изоэлектрическая точка
Желатин	4,7	Гемоглобин	6,8
Казеин	4,6	Шерсть	4,6
Альбумин яйца	4,8	Шелк	5,0

Полиэлектролиты находят широкое применение в качестве флокулянтов суспензий. Длинная молекула полиэлектролита, адсорбируясь на отдельных частицах суспензии, связывает их в крупные агрегаты — *флокулы*, выпадающие в осадок. Полиэлектролиты используют в ка-

честве ионообменных смол для очистки воды, а также для производства бумаги, краски, клея. Полиэлектролиты находят применение и в пищевой промышленности. Например, казеин, получаемый из молока путем изменения рН до ИТБ казеина, используют для производства мороженого, сгущенного молока, колбас.

4.4. СТУДНИ. СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ

Студни — это структурированные системы «полимер-растворитель», содержащие связанную и свободную жидкость, обладающие признаками жидкости и твердого тела.

Студни получают из растворов ВМС (застудневание) или в результате ограниченного набухания ВМС.

Причина студнеобразования состоит в возникновении связей между макромолекулами в результате взаимодействия полярных групп или ионизированных ионогенных групп макромолекул. Кроме того, между макромолекулами могут возникать химические связи. Следовательно, студнеобразование — это процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки.

Свойства студней во многом сходны со свойствами гелей. Однако имеются и принципиальные отличия. Студни образуются в результате взаимодействия отдельных *макромолекул* и их следует рассматривать как *гомогенные* системы. Гели же образуются в результате взаимодействия коллоидных частиц и являются, следовательно, *гетерогенными* системами. Кроме того, различна природа связей: в гелях пространственная сетка образована за счет ван-дер-ваальсовых сил, а в студнях — между макромолекулами возникают более прочные химические или водородные связи. Такие связи возникают не только по концам макромолекул, но и между любыми их участками, где имеются группы, которые могут взаимодействовать друг с другом.

На процесс студнеобразования влияют концентрация ВМС, форма и размеры макромолекул, температура, время, присутствие электролитов и неэлектролитов, рН среды. Влияние перечисленных факторов подробно описано в кратких теоретических положениях к работе 5.

Свойства студней. Все студни, как и гели, обладают свойствами твердого тела и жидкости. К свойствам, характерным для твердого тела, относятся прочность, упругость, эластичность, способность сохранять определенную форму.

Большинство студней не тиксотропны.

В студнях содержится большое количество жидкости в связанном и свободном состоянии. Связанная жидкость входит в состав сольватной оболочки. Свободная жидкость механически включена в каркас студня и сообщает системе некоторые свойства жидкости. В студни могут диффундировать низкомолекулярные вещества, ВМС с не слишком большими молекулами, частицы с коллоидной степенью дисперсности. Интересной особенностью является то, что диффузия в студень идет практически с той же скоростью, что и в жидкости, из которой он получен.

Электропроводность студней близка к электропроводности растворов, из которых эти студни были получены, несмотря на различия вязкостей студней и растворов. Это объясняется тем, что трехмерная сетка, образующаяся в студне, не мешает движению относительно малых ионов.

Непрочное состояние жидкости в студнях обнаруживается в таком явлении, как *синерезис*. Синерезис заключается в сжатии каркаса студня (или геля) и выдавливании преимущественно свободной жидкости. Вследствие синерезиса структура сжимается, сохраняя первоначальную форму. Для студней процесс синерезиса может быть обратимым. Иногда достаточно простого нагревания, чтобы вернуть систему в первоначальное (до синерезиса) состояние.

Студни, как и коллоидные системы, способны рассеивать свет.

К удивительным свойствам студней следует отнести их «память» к тому, как они были получены. Если высушить до одного и того же содержания влаги два студня, один из которых был получен из разбавленного, а другой из концентрированного раствора желатина, а затем дать им снова набухнуть в воде, то первый студень набухнет гораздо больше, чем второй. Причина этого явления состоит в том, что при высушивании до известной степени в студнях сохраняется внутренняя структура, возникающая при их образовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Краткие теоретические положения. При контакте высокомолекулярного соединения с растворителем происходит его набухание — самопроизвольное поглощение низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, что приводит к увеличению его объема и массы. Набухание — процесс избирательный, т. е. высокомолекулярное соединение способно набухать только в тех жидкостях, которые по отношению к нему являются «хорошими» растворителями. Например, желатин набухает в воде, каучук — в углеводородах.

Набухание характеризуют степенью набухания α , под которой понимают относительное увеличение массы или объема полимера к определенному моменту времени при данной температуре, что описывается формулой (4.3).

На степень набухания полимера в одном и том же растворителе влияют температура, давление, pH среды, наличие электролитов.

Влияние pH среды особенно велико для высокомолекулярных полиэлектролитов (белков, целлюлозы); минимальное набухание полиэлектролитов наблюдается в области изоэлектрической точки (например, для желатина при $\text{pH} = 4,7$), так как в этом случае макромолекула не заряжена, степень гидратации полярных групп минимальна и гибкая макромолекула сворачивается в клубок. При более низких или более высоких pH степень набухания растет. Зависимость степени набухания от pH раствора часто выражается седлообразной кривой с минимумом, соответствующим изоэлектрической точке, и двумя максимумами (рис. 45).

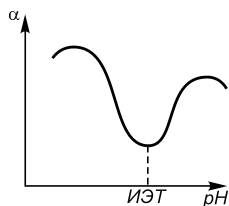
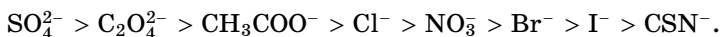


Рис. 45
Зависимость
степени набухания
от величины pH

Набухание белков зависит от присутствия в растворе электролитов, причем решающее влияние оказывают ионы, заряд которых противоположен заряду макромолекулы белка. Так, в щелочных растворах макромолекула белка несет отрицательный заряд, поэтому на набухание оказывают влияние катионы, в кислых растворах — анионы.

По способности влиять на процесс набухания анионы (при одном и том же катионе) могут быть расположены в определенной последовательности, называемой *лиотропным рядом*:



Каждый предыдущий член такого ряда снижает степень набухания сильнее, чем последующий. Так в присутствии SO_4^{2-} желатин набухает хуже, чем в чистой воде, а CSN^- усиливает процесс вплоть до перехода ограниченного набухания в неограниченное.

Степень набухания определяют весовыми или объемными методами. В объемных методах измеряют уменьшение объема жидкости, в которой происходит процесс набухания или оценивают увеличение объема набухающего полимера.

ВАРИАНТ 1

Цель работы. Изучение влияния природы растворенных веществ на набухание желатина.

Приборы и реактивы. 1. Технические весы. 2. Мерные пробирки — 10 шт. 3. Пипетка на 5 см³. 4. Желатин. 5. Растворы HCl, CaCl₂, AlCl₃, NaOH, KCl, KNO₃, K₂SO₄, KCNS, CH₃COOK, K₂C₂O₄ одинаковой концентрации.

Порядок выполнения работы. Изучение набухания желатина нужно проводить при комнатной температуре не выше 22°C. При более высокой температуре набухание становится неограниченным.

В 10 мерных пробирок одинакового диаметра вносят по 0,3 г порошка желатина. В первую пробирку наливают 5 см³ дистиллированной воды, в остальные — по 5 см³ различных растворов, указанных преподавателем. Пробирки осторожно встряхивают, чтобы частицы желатина опустились на дно, и определяют объем слоя желатина до

Т а б л и ц а 27

Влияние природы растворителя на степень набухания

№ пробирки	Состав растворителя	Объем ВМС, см ³		Степень набухания, α
		до набухания, V_0	после набухания, V	
1	дистиллированная вода H ₂ O			
2				
...				
10				

набухания. Через 30–40 мин измеряют объем слоя набухшего желатина.

Полученные данные заносят в таблицу 27 и рассчитывают степень набухания α по формуле:

$$\alpha = (V - V_0)/V_0,$$

где V_0 , V — объем слоя до и после набухания.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание методики выполнения, таблицу с результатами эксперимента и выводы о влиянии природы ионов, содержащихся в растворе на степень набухания желатина.

ВАРИАНТ 2

Цель работы. Изучение влияния pH среды на набухание желатина

Приборы и реактивы. 1. Технические весы. 2. Мерные пробирки — 7 шт. 3. Пипетки на 1 и 10 см³. 4. Желатин. 5. Растворы CH₃COONa (0,2 моль/дм³), CH₃COOH (0,2 моль/дм³).

Порядок выполнения работы. В 7 мерных пробирок одинакового диаметра вносят по 0,3 г порошка желатина и наливают компоненты ацетатной буферной смеси в соответствии с нижеприведенной таблицей 28. Содержимое пробирок перемешивают, после оседания желатина измеряют объем слоя до набухания (V_0) и оставляют на 30–40 мин, изредка перемешивая. Затем измеряют объем слоя набухшего желатина (V). Рассчитывают степень набухания (α), результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 28.

Таблица 28

Влияние pH на набухание полимера

№ пробирки	Состав буферной смеси		pH раствора	Объем слоя желатина		Степень на- бухания α
	0,2 моль/дм ³ CH ₃ COONa	0,2 моль/дм ³ CH ₃ COOH		до набу- хания \bar{V}_0 , см ³	после набуха- ния V , см ³	
1	0,75	9,25	3,6			
2	1,80	8,20	4,0			
3	3,70	6,30	4,4			
4	5,90	4,10	4,8			
5	6,80	3,20	5,4			
6	9,40	0,60	5,8			
7	10 см ³ дистиллированной воды					

Исходя из полученных результатов, следует построить график зависимости степени набухания от pH растворов и объяснить полученные результаты.

Форма отчета. Отчет должен содержать наименование и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание методики выполнения работы, таблицу, график $\alpha = f(\text{pH})$, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется набуханием? Как влияет структура полимера на его способность к набуханию?
2. Какое влияние оказывают температура и давление на процесс набухания?
3. Все ли полимеры способны к набуханию?
4. Каковы причины влияния pH растворителя на процесс набухания полиэлектролитов?
5. Что называется лиотропным рядом?

Работа 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ
ПОЛИМЕРА ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ

Цели работы. 1. Установление зависимости степени набухания полимера от времени объемным методом. 2. Определение константы скорости набухания полимера.

Краткие теоретические положения. Количественно набухание оценивается степенью набухания α :

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}$$

или

$$\alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0}, \quad (4.3)$$

где m и m_0 — соответственно масса образца полимера после набухания и до набухания; V и V_0 — соответственно объем образца полимера после набухания и до набухания.

В практических целях очень важно установить изменение степени набухания во времени. Из рис. 46 следует, что степень набухания во времени сначала быстро возрастает, а затем в случае ограниченного набухания достигает определенного предела (α_∞).

Мгновенная скорость набухания определяется выражением

$$\frac{d\alpha}{d\tau},$$

где $d\alpha$ — изменение степени набухания за отрезок времени $d\tau$, измеряется в единицах времени в степени -1 $[\tau]^{-1}$.

Набухание протекает как реакция первого порядка, так как самой медленной его стадией является диффузия жидкости в структуру полимера (в образец полимера). Скорость набухания описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_\infty - \alpha), \quad (4.14)$$

где α — степень набухания в момент времени τ ; α_∞ — максимальная степень набухания; k — константа скорости набухания.

Интегрируя уравнение (4.14), получим:

$$-\ln(\alpha_\infty - \alpha) = k\tau + \text{const}. \quad (4.15)$$

При $\tau = 0$; $\alpha = 0$, следовательно,

$$-\ln(\alpha_\infty - \alpha) = k \cdot 0 + \text{const};$$

$$\text{const} = -\ln \alpha_\infty.$$

Подставив значение const в уравнение (4.15), получим:

$$-\ln(\alpha_\infty - \alpha) = k\tau - \ln \alpha_\infty.$$

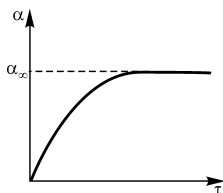


Рис. 46
Кинетика
ограниченного
набухания

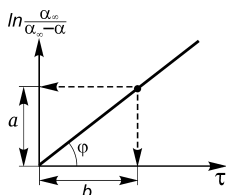


Рис. 47

График для определения константы скорости набухания

Тогда $k\tau = \ln \alpha_{\infty} - \ln(\alpha_{\infty} - \alpha)$ или

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha}. \quad (4.16)$$

Константу скорости набухания k можно определить и графическим путем. Для этого надо построить график зависимости

$$\ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha}$$

от τ . Это уравнение прямой линии, проходящей через начало координат, тангенс угла наклона которой равен k (рис. 47):

$$\operatorname{tg} \varphi = k; \quad \operatorname{tg} \varphi = a/b.$$

Отрезки « a » и « b » не измеряются линейкой, а снимаются с графика с учетом масштаба откладываемых на осях величин.

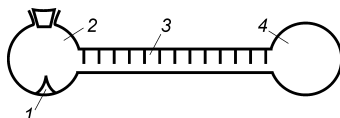
Для кинетики процесса набухания большое значение имеет количество жидкости, находящейся первоначально в образце полимера. Как показывают опыты, процесс набухания происходит быстрее и точнее следует уравнению (4.16) в случае тех образцов полимера, которые уже содержат сравнительно большие количества жидкости. Вероятно, это связано с необходимостью исключить из наблюдаемого процесса первую стадию набухания.

Приборы и реактивы. 1. Прибор ЛГУ для исследования кинетики набухания. 2. Образцы полимера. 3. Жидкость, в которой происходит набухание (по указанию преподавателя).

Порядок выполнения работы. Измерение степени набухания проводят в приборе конструкции ЛГУ по разности между объемом жидкости, взятым для опыта, и объемом непоглощенной жидкости. Прибор (рис. 48) представляет собой градуированную и не слишком узкую трубку² 3, с одной стороны которой припаян закрытый резервуар 4, а с другой — резервуар с пришлифованной пробкой 2. Внутри резервуара припаян стеклянный стержень 1, на который помещается навеска образца полимера.

² Если трубка слишком узкая, прибор не удастся заполнить жидкостью.

Рис. 48
Прибор для исследования
кинетики набухания



Перед началом опыта прибор хорошо промывают хромовой смесью, затем водопроводной и дистиллированной водой, споласкивают спиртом и хорошо просушивают продуванием воздуха (например, используя резиновую грушу).

Чистота прибора очень важна, так как от нее зависит смачиваемость стенок, которая может сильно отразиться на результатах опыта.

В прибор, находящийся в вертикальном положении, наливают жидкость, в которой предполагается вести набухание, до верхней метки градуированной трубки (или до некоторого значения h_0). Затем помещают в резервуар 2 на стержень 1 взвешенный на аналитических весах образец полимера. Пробку прибора закрывают, прибор поворачивают в горизонтальное положение, следя за тем, чтобы образец был полностью погружен в жидкость, но чтобы жидкость не касалась пробки. Отмечают время начала опыта.

Через определенные промежутки времени поворачивают прибор в вертикальное положение и отмечают уровень жидкости h в градуированной трубке. Так как вначале набухание идет быстро, измерения проводят через 10, 20, 30, 50 мин от начала опыта, а затем 2–3 раза через каждые 30 мин, то есть наблюдают за кинетикой набухания в течение 2–2,5 часов.

Результаты измерений заносят в таблицу 29.

Т а б л и ц а 29

Кинетика процесса набухания

Температура опыта, °С

Навеска образца до набухания $m_0 =$

Объем растворителя, взятый для опыта, $h_0 =$ см³

ρ — плотность растворителя, г/см³

Время от начала опыта τ , мин	Объем поглощенной жидкости, $V = h_0 - h$	Степень набухания α	$\frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha}$	$\ln \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha}$	k , мин ⁻¹
					$k_{ср} =$

Степень набухания вычисляют по формуле:

$$\alpha = \frac{V \cdot \rho}{m_0}. \quad (4.17)$$

Эту формулу легко получить, если учесть, что масса набухшего ко времени τ образца полимера (m) складывается из массы образца до набухания (m_0) и массы растворителя, поглощенного образцом ($m_{\text{ж}}$):

$$a \quad m = m_0 + m_{\text{ж}},$$

$$\text{тогда} \quad m_{\text{ж}} = V \cdot \rho,$$

$$m = m_0 + V \cdot \rho, \quad \alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0} = \frac{m_0 + V \cdot \rho - m_0}{m_0} = \frac{V \cdot \rho}{m_0}.$$

Вычислив значения степени набухания α , строят график зависимости α от τ и из него определяют значение α_{∞} (см. рис. 46). Затем заполняют столбцы 4 и 5 в таблице и рассчитывают значения k по формуле (4.16). Находят среднее значение константы скорости набухания ($k_{\text{ср}}$). Сравнивают его со значением константы скорости набухания, найденным графическим путем (см. рис. 47).

Делают вывод о характере набухания образца данного полимера в данном растворителе.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание методики выполнения, таблицу, графики и вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется скоростью набухания, в каких единицах она измеряется?
2. Каким уравнением описывается скорость набухания?
3. Как определить константу скорости набухания аналитическим путем?
4. Как определить константу скорости набухания графическим путем?
5. Какая величина непосредственно измерялась в ходе эксперимента?
6. Каково устройство прибора конструкции ЛГУ для исследования кинетики набухания?

Работа 3.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА
ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цели работы. 1. Изучение зависимости вязкости раствора от концентрации полимера. 2. Определение молекулярной массы полимера.

Краткие теоретические положения. Молекулярную массу полимера нельзя определить классическими методами криоскопии и эбулиоскопии. Эти методы основаны на том, что разность температур замерзания или кипения между раствором и растворителем обратно пропорциональна молекулярной массе растворенного вещества. Молекулярная масса полимеров велика, а разность температур настолько мала, что ее трудно уловить.

Растворы высокомолекулярных соединений характеризуются высокой вязкостью даже при малых концентрациях. Измерение вязкости раствора обычно состоит в том, что сравнивают время истечения τ данного объема раствора полимера через капилляр с соответствующим временем истечения τ_0 для растворителя:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau\rho}{\tau_0\rho_0}, \quad (4.18)$$

где η и η_0 — вязкость исследуемого раствора полимера и чистого растворителя, соответственно; ρ и ρ_0 — плотности соответственно раствора и растворителя.

Для разбавленного раствора полимера ($\rho = \rho_0$) уравнение (4.18) принимает вид

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (4.19)$$

Отсюда

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau}, \quad (4.20)$$

$$\lim \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = [\eta], \quad (4.21)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

Для нахождения характеристической вязкости $[\eta]$ пользуются графическим методом (см. рис. 49): по оси ординат откладывают значения $\eta_{уд}/c$, определенные опытным

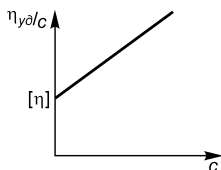


Рис. 49
График для
определения
характеристической
вязкости

путем для разбавленных растворов полимера, а по оси абсцисс — соответствующие концентрации. Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, соответствует характеристической вязкости.

Характеристическая вязкость связана с молекулярной массой растворенного полимера уравнением:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}, \quad (4.22)$$

где K и α — постоянные, зависящие от природы растворителя и полимера, значения их приведены в таблице 25.

Для расчета степенное уравнение удобнее записать в логарифмической форме:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M, \quad \lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}$$

или

$$\lg M = \lg \frac{[\eta]}{K} / \alpha. \quad (4.23)$$

Взяв антилогарифм, определяют значение молекулярной массы полимера M .

Приборы и реактивы. 1. Вискозиметр. 2. Секундомер. 3. Термостат. 4. Колбы или химические стаканы на 100 см³. 5. Раствор полимера (1г/100 см³) (например, поливинилового спирта). 6. Мерные пипетки на 10 см³, 15 см³ и 20 см³.

Порядок выполнения работы. В пять колб или химических стаканов вносят указанные в таблице 30 количества исходного раствора полимера и воды.

Определение времени истечения производят в капиллярном вискозиметре Оствальда, который представляет собой U-образную трубку с двумя шариками внизу и вверху. От верхнего шарика отходит капилляр, переходящий затем в широкую трубку (рис. 50).

Отбирают пипеткой 10–15 см³ дистиллированной воды и вводят в нижний шарик широкого колена вискозиметра. Помещают

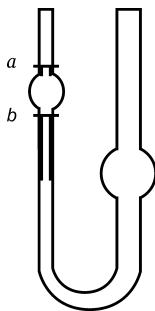


Рис. 50
Капиллярный
вискозиметр
Оствальда
a, б — метки.

вискозиметр в термостат так, чтобы верхний шарик был погружен в термостатирующую жидкость. Выдерживают вискозиметр в термостате 10 минут. Надев каучуковую трубку на конец узкого колена, необходимо с помощью резиновой груши перевести жидкость из нижнего шарика в верхний так, чтобы, заполнив его, она поднялась немного выше верхней метки *a*. Дают жидкости свободно вытекать и определяют время истечения жидкости от верхней метки шарика *a* до нижней *b*. Измерение времени истечения производят несколько раз, добиваясь, чтобы расхождения в параллельных измерениях составляли не более 0,5 с.

Подобным образом определяют время истечения растворов полимера, начиная с самого разбавленного раствора. Переходя к раствору более высокой концентрации, нужно возможно более тщательно с помощью груши удалить из вискозиметра прежний раствор, а затем ополоснуть вискозиметр раствором следующей концентрации (при этом стараться не вспенивать раствор в вискозиметре).

Исходные данные и результаты измерений вносят в таблицу 30.

Т а б л и ц а 30

Исходные данные, результаты измерений и расчетов

№	Объем исходного р-ра полимера, см ³	Объем воды, см ³	Концентрация c , г/100 см ³	Время, τ , с			$\tau_{\text{ср}}$, с	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}}/c$
				1	2	3			
1	0	20							
2	5	15							
3	10	10							
4	15	5							
5	20	0							

Обработка экспериментальных данных.

1. Рассчитывают $\eta_{\text{уд}}$, $\eta_{\text{уд}}/c$. Результаты расчетов вносят в таблицу.

2. По данным таблицы 30 строят график зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$ от c и определяют η как начальную ординату (см. рис. 49).

3. Рассчитывают молекулярную массу полимера, значения α и K находят в таблице 25, которая помещена в теоретической части этого раздела.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее цели, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, заполненную таблицу, график, расчет молекулярной массы полимера, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие соединения называются высокомолекулярными?
2. В чем заключается вискозиметрический метод анализа?
3. Что называется относительной, удельной и характеристической вязкостью?
4. Как графически определить характеристическую вязкость?
5. Запишите уравнение, связывающее характеристическую вязкость и молекулярную массу полимера.

Работа 4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКА

Цели работы. 1. Исследование устойчивости белковых растворов. 2. Определение изоэлектрической точки белка.

Краткие теоретические положения. В кислой и щелочной средах молекулы белка обладают нескомпенсированным зарядом, распределенным по всей длине молекул. Такие молекулы вытянуты в виде нитей, они не могут объединяться в агрегаты и сворачиваться в плотные клубки.

В изоэлектрическом состоянии отрицательные и положительные заряды на молекуле белка скомпенсированы и в целом молекула электрически нейтральна. В этом состоянии молекулы белка сворачиваются в плотные клубки и способны объединяться в крупные агрегаты, выпадающие в осадок.

В изоэлектрическом состоянии такие свойства белкового раствора, как набухание, светопропускание, осмотическое давление, вязкость имеют минимальные значения, а оптическая плотность, показатель преломления — максимальные.

Изоэлектрическую точку белка определяют экспериментально, выявляя зависимость указанных свойств от pH белкового раствора: положение минимума или максимума на соответствующих графиках соответствует ИТБ.

Вариант 1
ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ КАЗЕИНА
МЕТОДОМ ВИЗУАЛЬНОГО НАБЛЮДЕНИЯ

Приборы и реактивы. 1. рН-метр. 2. Технические весы. 3. Мерные колбы на 50 см³ — 8 шт. 3. Пипетки на 5 см³ и 10 см³. 4. Цилиндр на 50 см³. 5. Водяная баня. 6. Ступка фарфоровая. 7. Термометр. 8. Фильтровальная бумага. 9. Казеин. 10. СН₃СООН (1,0; 0,1; 0,01 моль/дм³). 11. СН₃СООNa (1,0 моль/дм³). 12. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы. Определение изоэлектрической точки казеина в данной работе основано на экспериментальном выявлении связи между рН белкового раствора и его прозрачностью. С этой целью готовится серия растворов казеина с различным содержанием СН₃СООН, обеспечивающим различные значения рН в этих растворах. Путем сопоставления визуальных наблюдений за прозрачностью растворов со значениями их рН, измеренными с помощью рН-метра, определяют интервал рН, в котором находится ИТБ.

1. Приготовление исходного раствора казеина. Казеин растирают в ступке до состояния пудры. На технических весах берут навеску казеина около 0,2 г. В мерную колбу на 50 см³ вносят навеску казеина, наливают с помощью цилиндра 30–40 см³ дистиллированной воды и пипеткой 5 см³ раствора ацетата натрия. Смесь следует нагревать на водяной бане (температура не выше 50–70°C) при перемешивании до наиболее полного растворения казеина. Затем смесь в горячем состоянии отфильтровывают через бумажный фильтр, фильтрат охлаждают и доливают водой до 50 см³.

2. Приготовление рабочих растворов казеина. В 7 мерных колб вносят в указанных в таблице 31 количествах растворы уксусной кислоты, исходный раствор казеина и дистиллированную воду. Полученные растворы перемешивают, доводят водой объем до метки и снова перемешивают. При этом ацетат натрия, содержащийся в исходном растворе белка, и уксусная кислота составляют буферную смесь, обеспечивающую в каждом растворе определенный уровень рН.

3. Определение изоэлектрической точки казеина. Через 10 минут в каждом из приготовленных растворов измеряют

Таблица 31

Определение изоэлектрической точки казеина

Жидкость	Номер колбы и количество приливаемой в нее жидкости, см ³						
	1	2	3	4	5	6	7
CH ₃ COOH, 0,01 моль/дм ³	3,1	0	0	0	0	0	0
CH ₃ COOH, 0,1 моль/дм ³	0	1,2	2,5	5,0	10,0	0	0
CH ₃ COOH, 1,0 моль/дм ³	0	0	0	0	0	4,0	8,0
Исходный раствор казеина	5	5	5	5	5	5	5
H ₂ O	Добавляют столько, чтобы объем раствора в колбе довести до метки						
pH раствора							
Прозрачность раствора (визуально)							

pH с помощью pH-метра (методику измерения см. в инструкции к прибору), прозрачность растворов (если есть осадок — «+», если нет осадка — «-») определяют визуально. Результаты измерений и наблюдений вносят в таблицу 31.

Обработка экспериментальных данных. Сопоставляя значения pH и прозрачность растворов, определяют интервал значений pH, в котором находится изоэлектрическая точка казеина.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее цели, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицу с исходными данными и результатами эксперимента, выводы по работе.

Вариант 2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНА
ПО ВЯЗКОСТИ ЕГО РАСТВОРОВ

Приборы и реактивы. 1. pH-метр. 2. Вискозиметр. 3. Секундомер. 4. Колбы на 50 см³. 5. Пипетки на 5 см³. 6. Раствор желатина 1%. 7. Растворы HCl и NaOH (0,1 моль/дм³).

Порядок выполнения работы. Определение изоэлектрической точки желатина в данной работе основано на экспериментальном выявлении связи между pH белкового раствора и его вязкостью. С этой целью готовится серия растворов желатина с одинаковой концентрацией, но раз-

Т а б л и ц а 32

Экспериментальные данные и результаты расчетаВремя истечения воды $\tau_0 =$

№ кол-бы	$V_{\text{HCl}}, \text{см}^3$	$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	рН раствора		Время истечения раствора τ , с				$\tau_{\text{ср}} - \tau_0$	$\eta_{\text{уд}}$
			Расч.	Изм.	τ_1	τ_2	τ_3	$\tau_{\text{ср}}$		
1	2,35	—	3,0							
2	1,69	—	3,5							
3	1,12	—	4,0							
4	0,59	—	4,5							
5	0,32	—	5,1							
6	—	0,15	7,0							
7	—	0,38	9,0							
8	—	1,99	11,0							

личными значениями рН. Различные значения рН создаются добавлением к растворам желатина разного количества кислоты и щелочи. ИТБ определяют по минимуму на кривой зависимости вязкости от рН растворов желатина.

Вязкость измеряют с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда, методика измерения описана в работе 3.

1. В 8 пронумерованных колб вместимостью 50 см³ вносят по 25 см³ свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина и в указанных в таблице 32 количествах растворы HCl или NaOH.

2. После перемешивания (без взбалтывания) выдерживают растворы 10 мин в термостате при заданной температуре.

3. С помощью вискозиметра Оствальда определяют время истечения дистиллированной воды τ_0 и приготовленных растворов желатина τ .

4. С помощью рН-метра производят измерения рН всех приготовленных растворов.

Результаты измерений вносят в таблицу 32.

Обработка экспериментальных данных. Рассчитывают удельную вязкость всех растворов по формуле:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau_{\text{ср}} - \tau_0}{\tau_0}.$$

Результаты расчета удельной вязкости вносят в таблицу 32. По данным таблицы строят график зависимости $\eta_{\text{уд}}$

от рН раствора и по минимуму на кривой определяют изоэлектрическую точку желатина.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее цели, краткие теоретические положения, порядок выполнения эксперимента, таблицу с исходными данными и результатами эксперимента, график $\eta_{\text{уд}} = f(\text{pH})$, выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие вещества называются полиэлектролитами?
2. На какие группы делятся полиэлектролиты?
3. К какой группе полиэлектролитов относятся белки?
4. Как диссоциирует молекула белка в кислой и щелочной средах?
5. Что называется изоэлектрическим состоянием и изоэлектрической точкой белка?
6. На чем основаны методы определения изоэлектрической точки белка?

Работа 5.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ

Цель работы. Изучение влияния различных факторов на студнеобразование.

Краткие теоретические положения. Студни — это структурированные системы полимер–растворитель, характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии вязкого течения.

Причина застудневания состоит в возникновении связей между отдельными макромолекулами, присутствующими в растворе. Следовательно, застудневание (желатинирование) — это процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки.

На процесс студнеобразования оказывают влияние следующие факторы:

- 1) концентрация полимера;
- 2) форма и размер молекул полимера;
- 3) температура;
- 4) время;
- 5) присутствие индифферентных электролитов;
- 6) рН среды;
- 7) присутствие неэлектролитов.

Кратко рассмотрим их действие.

Влияние концентрации полимера. Застудневанию растворов полимеров всегда способствует повышение концентрации раствора, так как при этом возрастает частота столкновений между макромолекулами или их участками и увеличивается количество связей, образующихся в единице объема.

Сильно разбавленные растворы не способны к студнеобразованию. Для того чтобы оно происходило, концентрация раствора должна быть выше некоторой определенной величины. Минимальная концентрация полимера, необходимая для образования студня, называется *критической концентрацией студнеобразования*. Ее величина зависит от свойств самого полимера, температуры и других условий. Для некоторых веществ она может быть очень невелика. Так, растворы желатина способны образовывать студни при комнатной температуре уже при концентрации в 1%, агар-агар — 0,2%. Как правило, твердость получаемого студня тем больше, чем больше концентрация исходного раствора.

Влияние формы и размера макромолекулы. Макромолекулы не только имеют большие размеры, но, и это важно, обладают гибкостью полимерных цепей, которая обеспечивает способность принимать большое число конформаций: от абсолютно растянутого состояния до тугого клубка. Естественно, число связей, которые образует данная макромолекула с другими, зависит от формы молекулы: чем больше она распрямлена, тем легче доступ к тем ее частям, которые могут вступать во взаимодействие. Следовательно, для студнеобразования необходимы условия, при которых макромолекула не свертывается в клубок. Макромолекулы, имеющие вытянутую форму, образуют студни даже в очень разбавленных растворах.

Влияние температуры. Температура очень сильно влияет на структурообразование. Повышение температуры обычно мешает образованию элементов структуры, и наоборот, понижение температуры ускоряет процесс студнеобразования.

Существует определенная температура, при которой наблюдается переход студня в раствор (бесструктурную систему), называемую *температурой плавления студня*.

За точку застудневания принимают некоторую условную температуру, соответствующую такой вязкости, при которой система не может течь через капилляр, или температуру, при которой мениск в трубке при наклоне ее не деформируется.

Для студней температура плавления не является постоянной в том смысле, в каком понимается точка плавления кристаллических твердых тел, для которых температура плавления и температура затвердевания совпадают. Переход студня в раствор совершается в некотором интервале температур, этот интервал возрастает с уменьшением концентрации.

Влияние времени. Так как процесс застудневания есть не что иное, как процесс появления и *постепенного* упрочнения пространственной сетки, время, безусловно, играет положительную роль. Однако не следует думать, что процесс застудневания будет происходить в любом растворе и при любых условиях, если его проводить в течение длительного времени — необходимо выполнение и других условий.

Влияние индифферентных электролитов. Электролиты могут действовать чрезвычайно разнообразно в зависимости от их концентрации и химической природы. Электролиты, уменьшающие растворимость полимера, обычно способствуют студнеобразованию. Так как застудневание и набухание прямо противоположные процессы, то электролиты, способствующие набуханию, затрудняют студнеобразование или делают его невозможным. Как и на набухание, на застудневание в основном влияют анионы. Паули и Левитес нашли, что анионы по их действию на студнеобразование можно разделить на две группы:

1) анионы, в сравнении с водой ускоряющие застудневание:

сульфат-ион > цитрат-ион > тартрат-ион > ацетат-ион;

2) анионы, в сравнении с водой затрудняющие застудневание:



В приведенных рядах действие каждого *предыдущего* иона больше действия последующего.

Влияние рН среды на застудневание заметно, если ВМС является амфотерным (белок). Застудневание лучше всего идет при значении рН, отвечающем изоэлектрической точке, так как при этом по всей длине молекулярной цепи расположено одинаковое число противоположно заряженных ионизированных групп, что способствует установлению связи между отдельными макромолекулами. С изменением рН (в обе стороны от изоэлектрической точки) макромолекулы приобретают одноименный заряд, что препятствует образованию между ними связей. При добавлении больших количеств кислоты или щелочи степень ионизации ионогенных групп уменьшается и тенденция к застудневанию снова увеличивается. Зависимость способности к застудневанию у растворов белков от рН изменяется по седлообразной кривой, как и другие свойства.

Влияние неэлектролитов на студнеобразование чрезвычайно специфично. Если неэлектролиты являются поверхностно-активными и могут адсорбироваться на поверхности частицы, придавая ей лиофильные свойства, то студнеобразование не происходит. Неэлектролиты, мало меняющие поверхностное натяжение раствора, такие как сахара, ускоряют студнеобразование, причем виноградный сахар в большей степени, чем тростниковый сахар в сравнении с водой.

Вариант 1.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ рН СРЕДЫ
НА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ**

Приборы и реактивы. 1. Конические колбы на 50 см³. 2. Пробирки. 3. Пипетки на 10 см³ — 3 шт. 4. Термостат. 5. Термометр. 6. Водяная баня. 7. рН-метр. 8. Раствор желатина 3%. 9. HCl (0,5 моль/дм³). 10. KOH (0,01 моль/дм³).

Порядок выполнения работы. В пронумерованные колбы вносят по 10 см³ отфильтрованного 3%-ного раствора желатина и затем добавляют остальные компоненты в соответствии с таблицей 33.

Содержимое колб тщательно перемешивают и отливают по 6 см³ в соответствующие пронумерованные пробирки, ставят на 10 мин в водяную баню с температурой 40–50°C. После этого пробирки помещают в термостат с температурой 10–15°C. Замечают время начала отсчета.

Т а б л и ц а 33

Экспериментальные данные

№ колбы	Объем 0,5 моль/дм ³ HCl, см ³	Объем 0,01 моль/дм ³ , КОН, см ³	Объем дис-тил. воды, см ³	pH	Время начала отсчета	Время конца отсчета	Время застудневания, мин
1	10	—	—				
2	4	—	6				
3	1	—	9				
4	0,5	—	9,5				
5	—	—	10				
6	—	1	9				
7	—	3	7				
8	—	6	4				
9	—	10	—				

Периодически вынимая пробирки из термостата, наблюдают за образованием студня. Моментом образования студня (конец отсчета) считают время, начиная с которого раствор желатина не выливается при переворачивании пробирки. Данные опыта записывают в таблицу 33 и вычисляют время застудневания каждого раствора.

Оставшиеся в колбах растворы используют для измерения pH всех приготовленных растворов. Результаты измерений заносят в таблицу 33.

По данным таблицы строят график зависимости времени застудневания от pH среды, отмечают на нем изоэлектрическую точку желатина (значение это можно найти в разделе 4.3 теоретической части). Объясняют вид полученной кривой. Делают вывод о влиянии pH среды на студнеобразование.

Вариант 2.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ
НА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ

Приборы и реактивы. 1. Пробирки — 6 шт. 2. Пипетки на 5 см³ — 2 шт. 3. Термометр. 4. Термостат. 5. Раствор желатина 5%. 6. Растворы солей K₂SO₄, CH₃COOK, KCl, KI, KSCN (1,0 моль/дм³).

Порядок выполнения работы. В шести пронумерованных пробирках готовят растворы желатина в соответствии с таблицей 34, тщательно перемешивают, ставят на 10 мин в водяную баню с температурой 40–50°C. Затем пробирки помещают в термостат с температурой 10–15°C. Замечают время начала отсчета. Периодически вынимая пробирки из термостата, наблюдают за образованием студня. Моментом образования студня (конец отсчета) считают время, начиная с которого раствор желатина не выливается при переворачивании пробирки. Данные опыта записывают в таблицу 34 и вычисляют время застудневания каждого раствора.

Т а б л и ц а 34

Экспериментальные данные

№ колбы	Объем 5%-ного раствора желатина, см ³	Прибавляемый раствор (по 2,5 см ³)	Время начала отсчета	Время конца отсчета	Время застудневания, мин
1	2,5	K ₂ SO ₄			
2	2,5	CH ₃ COOK			
3	2,5	KCl			
4	2,5	KI			
5	2,5	KCSN			
6	2,5	H ₂ O			

На основе экспериментальных данных делают вывод о влиянии природы анионов на скорость студнеобразования.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, описание цели работы, краткий конспект теоретической части, краткое описание методики проведения опыта, заполненную таблицу с экспериментальными данными, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие системы называются студнями?
2. В чем состоит причина студнеобразования?
3. Какие факторы влияют на студнеобразование?
4. Каков характер зависимости времени застудневания от pH среды?
5. Как влияют на студнеобразование индифферентные электролиты?



ГЛАВА ПЯТАЯ

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Дисперсные системы — гетерогенные системы, состоящие из двух или нескольких фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз обычно образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме которой распределена дисперсная фаза (или несколько дисперсных фаз) в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков. Если частицы дисперсной фазы имеют размеры от 1 мкм и выше, то такие системы называют *микрогетерогенными*. Условно их обозначают в виде дроби, числитель которой указывает агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель — дисперсионной среды. На этом обычно и основана классификация микрогетерогенных систем:

- Т/Ж — суспензии;
- Ж₁/Ж₂ — эмульсии;
- Г/Ж — пены;
- Т, Ж/Г — аэрозоли;
- Т/Г — порошки.

Остановимся на описании только тех микрогетерогенных систем, которые рассмотрены в лабораторном практикуме.

5.1. СУСПЕНЗИИ

Суспензии (Т/Ж) — это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы твердого вещества размером более 10^{-5} см, а дисперсионной средой — жидкость.

Можно дать суспензиям и другое определение: суспензии — это взвеси порошков в жидкостях.

Данное определение, являясь менее формальным, чем первое, ближе к реальной жизни уже потому, что сам термин «суспензия» (*suspensio*) в переводе с позднелатинского означает «подвешивание».

Формально суспензии от лиозолов (коллоидных растворов) отличаются только размерами частиц дисперсной фазы. Размеры твердых частиц в суспензиях ($d \geq 10^{-5}$ см) могут быть на несколько порядков больше, чем в лиозолях (10^{-7} – 10^{-5} см). Это количественное различие обуславливает чрезвычайно важную особенность суспензий: в большинстве суспензий частички твердой фазы не участвуют в броуновском движении. Поэтому свойства суспензий существенно отличаются от свойств коллоидных растворов; их рассматривают как самостоятельный вид дисперсных систем.

Классификация суспензий. Суспензии классифицируются по нескольким признакам:

1) по природе дисперсионной среды: органосуспензии (дисперсионная среда – органическая жидкость) и водные суспензии;

2) по размерам частиц дисперсной фазы:

- грубые суспензии ($d > 10^{-2}$ см);
- тонкие суспензии ($5 \cdot 10^{-5} < d < 10^{-2}$ см);
- мути ($10^{-5} < d < 5 \cdot 10^{-5}$ см).

По концентрации частиц дисперсной фазы: разбавленные суспензии (взвеси) и концентрированные суспензии (пасты).

В разбавленных суспензиях частицы свободно перемещаются в жидкости, сцепление между частицами отсутствует и каждая частица кинетически независима. Разбавленные суспензии — это *свободнодисперсные бесструктурные системы*.

В концентрированных суспензиях (пастах) между частицами действуют силы, приводящие к образованию определенной структуры (пространственной сетки). Таким образом, концентрированные суспензии — это *связнодисперсные структурированные системы*.

Методы получения разбавленных суспензий. Суспензии так же, как и любую другую дисперсную систему, можно получить двумя группами методов: со стороны грубодисперсных систем — *диспергационными методами*,

со стороны истинных растворов — *конденсационными методами*.

Рассматривая конкретные методы получения суспензий, полезно вспомнить, что суспензии — это взвеси *порошков* в жидкости. Следовательно, наиболее простым и широко распространенным как в промышленности, так и в быту, методом получения разбавленных суспензий является взбалтывание соответствующего порошка в подходящей жидкости с использованием различных перемешивающих устройств (мешалок, миксеров и т. д.). Для получения концентрированных суспензий (паст) соответствующие порошки растирают с небольшим количеством жидкости.

Все методы, которые используются для получения лиозолов, можно применять и для получения суспензий. При этом необходимо, чтобы степень измельчения диспергационными методами была меньше, чем при получении лиозолов. При конденсационных методах конденсацию необходимо проводить так, чтобы образовывались частицы, имеющие размеры 10^{-5} – 10^{-2} см. Размер образующихся частиц зависит от соотношения скоростей образования зародышей кристаллов и их роста. При *небольших* степенях пересыщения обычно образуются крупные частицы, при *больших* — мелкие. Предварительное введение в систему зародышей кристаллизации приводит к образованию практически монодисперсных суспензий. Уменьшение дисперсности может быть достигнуто в результате изотермической перегонки при нагревании, когда мелкие кристаллы растворяются, а за их счет растут крупные.

При этом должны соблюдаться условия, ограничивающие возможности значительного разрастания и сцепления частиц дисперсной фазы. Дисперсность образующихся суспензий можно регулировать также введением ПАВ.

Оптические свойства разбавленных суспензий. Длины волн видимой части спектра лежат в пределах от $4 \cdot 10^{-5}$ см (фиолетовый свет) до $7 \cdot 10^{-5}$ см (красный свет). Световая волна, проходя через суспензию, может поглощаться (тогда суспензия окрашена), отражаться от поверхности частиц дисперсной фазы по законам геометрической оптики (тогда суспензия выглядит как мутная) и только в высокодисперсных суспензиях — мутях ($5 \cdot 10^{-5}$)

может наблюдаться светорассеяние, отклоняющееся от закона Рэлея³.

В оптический микроскоп видны частицы, размер которых не менее $5 \cdot 10^{-5}$ см, что соответствует большинству разбавленных суспензий.

Электрокинетические свойства водных суспензий. Электрокинетические свойства суспензий подобны аналогичным свойствам гидрозолей и обусловлены образованием на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и возникновением электрокинетического потенциала. Величина ξ -потенциала в суспензиях такого же порядка, что и в золях:

- суспензия кварца -44 мВ;
- суспензия глины -49 мВ;
- суспензия плавленого корунда (Al_2O_3) $-20,5$ мВ;
- золь сернистого мышьяка -90 мВ;
- золь гидроксида железа (III) $+52$ мВ.

Измерить величину ξ -потенциала в суспензиях можно электроосмотическим способом, наблюдая за объемной скоростью передвижения жидкой дисперсионной среды через неподвижную диафрагму, приготовленную из порошка, получившегося в результате седиментации данной суспензии (обычно такую диафрагму получают центрифугированием суспензии).

Использование для определения ξ -потенциала частиц в суспензии электрофореза, как принято в случае лиозолей, затруднено тем, что крупные частицы суспензий будут не столько передвигаться к электроду, сколько оседать под действием силы тяжести. Однако в суспензиях проявляются все 4 вида электрокинетических явлений, наблюдаемых в лиофобных золях: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал седиментации.

Более того, явление электрофореза было впервые описано Рейссом именно на примере суспензии глины, а явление электроосмоса — на примере суспензии кварца, которой являлась диафрагма из кварцевого песка.

³ Светорассеяние по закону Рэлея наблюдается для сферических, не поглощающих свет, непроводящих частиц, для которых выполняется неравенство $\frac{2\pi r}{\lambda} < 0,3$, т. е. $r < (2 - 4) \cdot 10^{-6}$ см.

Молекулярно-кинетические свойства разбавленных суспензий. Размеры частиц в суспензиях охватывают довольно большой интервал: от $1 \cdot 10^{-5}$ см до 10^{-2} см и более. Поэтому молекулярно-кинетические свойства суспензий различны и определяются степенью их дисперсности.

Для суспензий, размеры частиц в которых $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ см, наблюдается установление диффузионно-седиментационного равновесия, которое описывается гипсометрическим законом Лапласа–Перрена:

$$v_h = v_0 \cdot e^{-Ah} \quad (5.1),$$

где

$$A = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{kT};$$

ρ — плотность частицы; ρ_0 — плотность дисперсионной среды; g — ускорение свободного падения; v_0 — концентрация частиц у дна сосуда, когда $h = 0$; v_h — концентрация частиц на высоте h от дна сосуда; V — объем частицы, для сферических частиц радиуса r $V = 4/3\pi r^3$.

На этих суспензиях сильно сказываются конвекционные тепловые потоки, которые препятствуют оседанию и установлению равновесия.

В суспензиях, размеры частиц в которых лежат в пределах от 10^{-4} см до 10^{-2} см, броуновское движение практически отсутствует, в них наблюдается быстрая седиментация, скорость которой $U_{\text{сед}}$ определяется уравнением:

$$U_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}, \quad (5.2)$$

где η — вязкость среды.

Если измерить $U_{\text{сед}}$, то можно определить радиус частицы (r):

$$r = \sqrt{\frac{9U_{\text{сед}}\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (5.3)$$

Этот подход лежит в основе седиментационного анализа суспензий и порошков. Подробное описание седиментационного анализа дано в лабораторной работе «Седиментационный анализ порошков и суспензий».

Области применения суспензий. Области распространения суспензий — это вся наша планета Земля, и это ни в коей мере не преувеличение, так как суспензиями являются почвы и грунты при достаточном содержании влаги;

вода природных и искусственных водоемов (рек, озер, морей, океанов, прудов, водохранилищ). Всю твердообразную пищу животные, в том числе и человек, усваивают в виде суспензий, которые они начинают готовить уже в момент пережевывания.

Любая отрасль промышленности и сельского хозяйства в той или иной степени использует суспензии. Отметим две из них.

1. *Пищевая промышленность*. Многие пищевые продукты представляют собой суспензии: плодово-ягодные соки, разнообразные пасты (томатная, шоколадная, шоколадно-ореховая и т. д.), соусы и кетчупы, готовая горчица и др. Но еще более важным является то, что практически любое пищевое производство на той или иной стадии связано с образованием, переработкой или разрушением суспензий. *Сахарная промышленность* — получение и очистка диффузного сока сахарной свеклы, который является суспензией. *Масло-жировая промышленность* — адсорбционное рафинирование растительного масла, основанное на использовании в качестве адсорбента суспензии бентонитовых глин. *Крахмально-паточная промышленность* — производство крахмала, как картофельного, так и кукурузного, связано с получением суспензий на начальных стадиях (крахмальное молоко, мельничное молоко), их очисткой и разрушением с выделением готового продукта на завершающем этапе. *Молочная промышленность* — суспензии образуются при производстве казеина, получении и переработке творога, ассортимент изделий из которого весьма велик. *Мясная промышленность* — производство мясных фаршей, различных колбас, паштетов связано с приготовлением и переработкой высококонцентрированных суспензий (паст). *Хлебопекарная и макаронная промышленность* основана на замесе и обработке теста, которое в отношении твердых компонентов является пастой. *Кондитерская промышленность* — шоколадная масса при температуре несколько выше 35°C представляет собой суспензию частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао-масле. Помадные массы кондитерского производства представляют собой пасты, твердой фазой в которых являются кристаллики сахарозы, а жидкой — водный раствор сахарозы, глюкозы и мальтозы.

2. *Химическая промышленность.* Суспензии являются объектами производственных процессов при получении удобрений, катализаторов, красителей и т. д. В современной химической технологии получает распространение суспензионная полимеризация. Она заключается в том, что полимеризация происходит в каплях мономера, диспергированного в воде, в результате образуется суспензия полимера с размером твердых частиц от нескольких микрометров до нескольких миллиметров. Этим методом получают полимеры из плохо растворимых в воде мономеров, например, эфиров акриловой и метакриловой кислот, стирола, дивинилбензола, винилацетата и др.

5.2. ЭМУЛЬСИИ

Эмульсией называется микрогетерогенная система, состоящая из взаимнонерастворимых жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде капелек.

Жидкость, взвешенная в виде капелек, называется дисперсной фазой. Жидкость, в которой распределена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой. Условно эмульсии обозначают в виде дроби $Ж_1/Ж_2$, где в числителе указано агрегатное состояние фазы (жидкость 1), а в знаменателе агрегатное состояние среды (жидкость 2).

Классификация эмульсий. Эмульсии обычно классифицируют по двум признакам.

1. По концентрации дисперсной фазы c_d :

- разбавленные ($c_d \leq 0,1\%$ об);
- концентрированные $0,1\% \leq c_d < 74\%$ об⁴;
- высококонцентрированные (желатинированные) ($c_d > 74\%$ об).

2. По полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды:

- эмульсии I рода (прямые) — М/В;
- эмульсии II рода (обратные) — В/М

(принято любую полярную жидкость обозначать буквой «В» — «вода», а неполярную буквой «М» — «масло»).

⁴ Концентрация 74% объемных соответствует упаковке жестких шаров одинакового размера, которые могут занимать не более 74% от всего объема системы. Остальной объем приходится на дисперсионную среду.

В эмульсиях I рода капельки неполярной жидкости (масла) распределены в полярной (воде). В эмульсиях II рода дисперсионная среда неполярна.

Методы получения эмульсий. Система из двух несмешивающихся жидкостей будет находиться в термодинамически устойчивом состоянии, если она будет состоять из двух сплошных слоев: верхнего (более легкая жидкость) и нижнего (более тяжелая жидкость). Как только мы начнем один из сплошных слоев дробить на капельки, чтобы получить эмульсию, будет возрастать межфазная поверхность, а следовательно, свободная поверхностная энергия, и система станет термодинамически неустойчивой. Чем больше энергии будет затрачено на образование эмульсии, тем более неустойчивой она будет. Чтобы придать эмульсии *относительную* устойчивость, используют специальные вещества — стабилизаторы, называемые *эмульгаторами*. Практически все эмульсии (за исключением некоторых, образующихся самопроизвольно) получают только в присутствии эмульгаторов.

Капли требуемых размеров могут быть получены двумя различными путями: *конденсационным* методом, вырабатывая их из малых центров каплеобразования, и *диспергационным*, дробя крупные капли.

1. Конденсационные методы

Конденсация из паров. Пар одной жидкости (дисперсная фаза) инжектируется под поверхность другой жидкости (дисперсионная среда). В таких условиях пар становится пересыщенным и конденсируется в виде капель размером порядка 1 мкм. Эти капли стабилизируются в жидкости, содержащей соответствующий эмульгатор.

На размер образующихся капель существенным образом влияют давление инжектируемого пара, диаметр впускного сопла, эмульгатор. Этим методом легко получают капли с размерами до 20 мкм.

Эмульсии можно также получить, используя монодисперсный аэрозоль, полученный конденсационным методом. Для этого в слегка пересыщенный пар вводят мелкие (с размерами около 10^{-6} см) частицы и позволяют центрам каплеобразования расти в течение некоторого времени. В результате образуется практически монодисперсный туман, при

пропускании которого в дисперсионную среду получают монодисперсную эмульсию.

Замена растворителя (понижение растворимости). Вещество, которое в будущей эмульсии должно находиться в виде капель, растворяют в «хорошем» растворителе с образованием истинного раствора. Если затем в полученный раствор ввести другой растворитель, который существенно «портит» первый, то растворенное вещество будет объединяться в капли, образуя эмульсию. Например, для бензола этанол является «хорошим» растворителем, в котором бензол находится в виде молекул. При добавлении к этому раствору воды происходит образование капелек бензола в водно-спиртовой дисперсионной среде — возникает эмульсия I рода. Этот процесс легко наблюдается визуально — система из прозрачной становится мутной, так как капельки бензола, в отличие от молекул бензола, рассеивают и отражают свет.

2. Диспергационные методы

Эти методы основаны на дроблении грубодисперсной системы, которая представляет собой два несмешивающихся жидких слоя. В зависимости от вида работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на 3 группы.

Механическое диспергирование. Механическая работа, затрачиваемая для диспергирования, сводится к встряхиванию, смешению, гомогенизации, выдавливанию сплошных жидкостей, одна из которых содержит эмульгатор.

1. Метод прерывистого встряхивания ($d_{\text{капель}}$ — от 50 до 100 мкм). Образование эмульсии легко продемонстрировать, если пробирку, в которую налиты две жидкости, энергично встряхивать.

Бригс (1920) установил, что прерывистое встряхивание с постоянными интервалами между толчками гораздо более эффективно, чем непрерывное. Например, для приготовления эмульсии 60% бензола в 1%-ном растворе олеата натрия необходимо непрерывное встряхивание в течение 7 мин (за это время механическое устройство совершает 3000 толчков). Такая же эмульсия может быть приготовлена путем 5 встряхиваний вручную в течение 2 мин, если интервалы между двумя толчками составляют

20–30 с. При каждом толчке сплошная поверхность между двумя жидкостями становится волнистой и деформируется. Эта волнистость вначале приобретает вид пальцевидных отростков, которые затем разрушаются на мелкие капли. Этот процесс совершается в течение примерно 5 сек. Если увеличивать интервалы между встряхиваниями, можно ускорить этот процесс. При ручном встряхивании капли будут иметь шаровую форму и размер 50–100 мкм.

2. Применение смесителей. Промышленность выпускает смесители разнообразных конструкций: с мешалками пропеллерного и турбинного типов, коллоидные мельницы, гомогенизаторы.

Гомогенизаторы — это устройства, в которых диспергирование жидкости достигается пропусканием ее через малые отверстия под высоким давлением. Эти устройства широко применяются для гомогенизации молока, в ходе которой средний диаметр капель молока понижается до 0,2 мкм и такое молоко не отстаивается.

Эмульгирование ультразвуком. Образование эмульсий при интенсивном ультразвуковом воздействии впервые наблюдали Вуд и Лукис (1927), которые работали с кварцевым генератором большой мощности и частотой 200 кГц. По мере развития ультразвуковой техники появился целый поток исследований в этой области.

Ультразвуковая область частот лежит выше предела слышимости человека (более 15 кГц) и распространяется вплоть до 10^9 Гц. Для эмульгирования должен применяться ультразвук большой мощности, наиболее эффективной является область частот 20–50 кГц.

Следует отметить, что эмульгирование ультразвуком весьма перспективно, хотя пока не находит широкого применения в промышленности.

Эмульгирование электрическими методами. Метод электрического «дробления» известен давно, хотя стал привлекать внимание к себе лишь в последние годы.

Электрические методы диспергирования в настоящее время находятся в стадии развития и совершенствования. Они имеют ряд очевидных преимуществ, из которых главное — высокая монодисперсность получаемых эмульсий. Эти методы позволяют получать эмульсии обоих типов

с меньшей концентрацией эмульгатора, чем с помощью других методов. Однако электрические методы имеют и недостатки. Так, если жидкости обладают заметной вязкостью, то эмульгирование затруднено или вообще невозможно.

Основные характеристики эмульсий. Для оценки свойств эмульсий существует несколько характеристик, основными из которых являются:

- дисперсность эмульсии;
- устойчивость во времени;
- концентрация дисперсной фазы.

Дисперсность эмульсии определяется размерами частиц дисперсной фазы. Если эмульсия полидисперсна, то для ее характеристики необходимо указать распределение частиц по размерам, чаще всего в виде гистограммы.

Устойчивость во времени обычно характеризуется одной из двух величин — скоростью расслоения эмульсии и временем жизни отдельных капель в контакте с другими.

Скорость расслоения эмульсии определяют, измеряя высоту (объем) отслоившейся фазы через определенные промежутки времени после получения эмульсии.

Время жизни отдельных капель определяют путем микроскопических наблюдений за каплей, помещенной на межфазную границу. Например, капля масла подводится к границе раздела со стороны воды и измеряется время, через которое она сольется с фазой масла.

Чаще используется первая характеристика эмульсии.

Концентрация дисперсной фазы. Концентрация капелек в эмульсиях играет большую роль и во многом определяет их свойства. Один из способов классификации эмульсий непосредственно основан на концентрации частиц дисперсной фазы. Подробно эта классификация дана в кратких теоретических положениях к лабораторной работе «Эмульсии».

Агрегативная устойчивость эмульсий — это способность сохранять во времени неизменными размеры капель дисперсной фазы, т. е. противостоять коалесценции. Существует несколько факторов агрегативной устойчивости:

- 1) электростатический фактор устойчивости;
- 2) адсорбционно-сольватный фактор устойчивости;
- 3) структурно-механический фактор устойчивости.

Какой из перечисленных факторов агрегативной устойчивости будет играть главную роль, а какой — вспомогательную, зависит от используемого эмульгатора.

Типы эмульгаторов.

Неорганические электролиты являются наименее эффективными эмульгаторами. Так, при добавлении тиоцианата калия KNCS к смеси «вода–масло» в небольшой концентрации можно получить временную разбавленную эмульсию I рода. Ее относительная устойчивость может быть объяснена возникновением ДЭС на водной стороне межфазной поверхности, который образуется вследствие избирательной адсорбции SCN^- . Эти ионы создают малый отрицательный потенциал на межфазной поверхности и плотность поверхностного заряда мала. Поэтому силы отталкивания между ДЭС капель также невелики. Этот тип стабилизации слишком слаб для получения эмульсии нужной концентрации и с достаточным временем жизни.

Коллоидные поверхностно-активные вещества — дифильные молекулы, содержащие в своем углеводородном радикале не менее 8–10 атомов углерода. Соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы и липофильными («липос» — жир) свойствами неполярной группы (углеводородного радикала) определяется *гидрофильно-липофильным балансом* — числом ГЛБ.

Стабилизация эмульсий ионогенными коллоидными ПАВ связана с адсорбцией и определенной ориентацией молекул ПАВ на поверхности капель. В соответствии с *правилом уравнивания полярностей Ребиндера* полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе, а неполярные радикалы — к неполярной фазе. Чтобы ПАВ могло защитить каплю от слияния с другой, оно должно создавать защитную оболочку *снаружи* капли. Поэтому оно должно лучше (но не полностью!) растворяться в жидкости, которая является дисперсионной средой, чем в жидкости, из которой состоит капля. Растворимость ПАВ характеризуется числом ГЛБ. Чем оно больше, тем сильнее баланс сдвинут в сторону гидрофильных свойств, тем лучше данное вещество растворяется в воде.

ПАВ с числом ГЛБ от 8 до 13 лучше растворимы в воде, чем в масле, они образуют эмульсии I рода. ПАВ с числом ГЛБ от 3 до 6 образуют эмульсии II рода.

Наиболее эффективными эмульгаторами для получения эмульсий I рода являются натриевые соли жирных кислот (мыла) с числом углеродных атомов 8–10 и выше, а также алкилсульфаты, алкилсульфонаты и др. В ряду жирных кислот лучшими эмульгаторами являются лауриновая ($C_{11}H_{20}COOH$) и миристидиновая ($C_{13}H_{27}COOH$) кислоты, дающие согласно правилу Траубе наибольшее понижение поверхностного натяжения по сравнению с предшествующими членами гомологического ряда.

Ионогенные ПАВ образуют двойной электрический слой. Существенно, что для предотвращения прямого контакта и коалесценции капель нет необходимости в образовании сплошного защитного слоя, достаточно, если этот слой занимает 40–60% поверхности капли.

Углеводородные радикалы ПАВ в эмульсиях I рода уходят в глубь капель, причем для хорошей вертикальной ориентации они должны состоять не менее, чем из 8–10 атомов углерода.

Вертикальная ориентация неионогенных ПАВ на поверхности раздела приводит к образованию слоя полярных групп, являющихся центрами гидратации — создается защитный гидратный слой.

Стабилизация обратных эмульсий (В/М) с помощью ПАВ не ограничивается факторами, обуславливающими уменьшение поверхностного натяжения. ПАВ, особенно с длинными радикалами, на поверхности капелек воды могут образовывать пленки значительной вязкости (реализуется структурно-механический фактор устойчивости), а также обеспечивать энтропийное отталкивание благодаря участию радикалов в тепловом движении.

Высокомолекулярные вещества. Еще большая стабильность эмульсий может быть достигнута при использовании ВМС: протеинов, каучука, смолы, резины, крахмала и других полисахаридов (например, декстрина, метилцеллюлозы), а также синтетических полимеров (например, поливинилового спирта). В отличие от мыл, длинные цепные молекулы этих веществ с равномерным распределением полярных групп располагаются *горизонтально* в плоскости раздела «капля–среда», где они могут легко переплетаться между собой с образованием двухмерных

структур. Адсорбция высокомолекулярных соединений обычно является медленной и практически необратимой. Некоторые протеины, адсорбируясь, становятся не растворимыми в воде. Если такие слои сжимать, происходит их разрушение с образованием микроскопических осадков, которые остаются на межфазной поверхности в виде прочной эластичной оболочки. Понятно, что капля, находясь в такой «капсуле», неограниченно устойчива против коалесценции, однако количественные закономерности этого явления неизвестны. Можно считать эффективным высокомолекулярный эмульгатор, образующий эластичный гель: он разбухает в непрерывной фазе, а попыткам к сжатию этого геля препятствуют большие осмотические силы (давление набухания).

Таким образом, при использовании в качестве эмульгаторов ВМС, в первую очередь реализуется структурно-механический фактор устойчивости — на поверхности капли создается структурированная прочная пленка. В случае высококонцентрированных эмульсий, в которых капли имеют форму многогранников, а среда находится в виде тонких прослоек между ними, эти прослойки одновременно являются структурированными защитными оболочками, они придают всей системе ярко выраженные *твердообразные свойства*.

Многие ВМС содержат ионогенные группы и в растворах распадаются с образованием полиионов. Группу $-\text{COOH}$, например, содержат альгинаты, растворимый крахмал, группу $-\text{OSO}_2$ — агар. Полиэлектролиты могут одновременно содержать как кислотную, так и основную группы. Их яркими представителями являются белки, содержащие группы $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$. В этих случаях к отмеченному выше структурно-механическому фактору устойчивости добавляется электростатический фактор.

Тонкоизмельченные нерастворимые порошки. Этот тип стабилизаторов характерен только для эмульсий. Давно известно, что некоторые высокодисперсные порошки эффективно стабилизируют эмульсии против коалесценции. Химическая природа этих частиц менее важна, чем их поверхностные свойства. Основные требования к порошкам:

- размер частиц должен быть очень маленьким по сравнению с размером капель;
- частицы должны иметь определенный угол смачивания в системе «масло–вода–твердое вещество».

Действие порошка преимущественно заключается в предотвращении утончения жидкой прослойки между каплями. Гладкие сферические частицы порошка не пригодны; хорошие результаты получаются с пластинчатыми по форме частиц порошками, такими как бентонитовая глина.

Твердые порошкообразные вещества (гипс, графит и др.) способны скапливаться на границе раздела капель и среды, благодаря *избирательной смачиваемости* твердых тел. Например, частицы гипса в эмульсии М/В благодаря своей гидрофильности, почти полностью входят в воду и лишь частично в каплю масла, вследствие чего они окружают каплю масла сплошным слоем и препятствуют ее слипанию с другими каплями. Однако избирательное смачивание не должно быть полным, так как в этом случае частицы стабилизатора оказались бы целиком в водной фазе и капли масла оказались бы незащищенными.

При неполном избирательном смачивании гидрофильных частиц (графит, ZnS , CuS и др.) они могут быть стабилизаторами эмульсий В/М. Таким образом, механизм действия порошков аналогичен механизму действия ПАВ.

Способы разрушения эмульсий. Проблема деэмульгирования не менее важна, чем проблема получения эмульсий. Деэмульгирование лежит в основе многих технологических процессов, например, производства масла и сливок из молока, каучуков из латексов и т. д. На деэмульгировании основано обезвоживание сырой нефти, содержание воды в которой необходимо снизить с 10–60% до 1%, очистка сточных вод и многие другие важные процессы.

Разрушение эмульсий может быть достигнуто двумя путями: седиментацией и коалесценцией.

Седиментация наблюдается, например, при отделении сливок от молока. При этом не происходит полного разрушения эмульсии, а образуются две эмульсии, одна из которых богаче дисперсной фазой. Так, в обычном молоке

содержится 8–10% жира, а в сливках — 30–35%. Известно, что капля радиусом r и плотностью ρ будет всплывать в более тяжелой жидкости с плотностью ρ_0 и вязкостью η со скоростью $U_{\text{сед}}$, которая определяется уравнением Стокса

$$U_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (5.2)$$

Если $\rho > \rho_0$, то капля будет опускаться на дно под действием силы тяжести. Таким образом, осаждение капель в эмульсии — седиментация — есть следствие образования больших капель и большого различия в плотностях жидкостей. Для типичных эмульсий $r \approx 1$ мкм; $\rho_0 - \rho \approx 0,2$ г/см³; $\eta = 0,01$ Па и скорость имеет порядок нескольких сантиметров в сутки. Чтобы ускорить процесс, например, для получения масла, обычно применяют центрифугирование, где центробежное ускорение более чем в 100 раз превышает ускорение свободного падения.

Коалесценция — полное разрушение эмульсии, когда выделяются в чистом виде отдельные компоненты. При разрушении эмульсии имеют место две стадии: флокуляция и собственно коалесценция.

На первой стадии капли дисперсной фазы образуют агрегаты, которые легко распадаются при слабом перемешивании. На второй стадии капли в агрегате сливаются в одну большую каплю. Этот процесс необратим в том смысле, что для разрушения больших капель на малые и воссоздания эмульсии требуется очень сильное перемешивание. Разделение фаз при коалесценции видно невооруженным глазом.

Практическое применение эмульсий. Эмульсии имеют чрезвычайно широкое применение, причем не только созданные руками человека, но и природные, среди которых в первую очередь следует выделить молоко, предназначенное природой для вскармливания потомства и содержащее все необходимое для растущего организма, желток яйца, играющего аналогичную роль, млечный сок растений и т. д. Значение этих природных эмульсий трудно переоценить. Человек научился использовать их непосредственно, перерабатывать, получая из них массу продуктов и изделий. Но, вероятно, более важным является

то, что человек, разобравшись в преимуществах эмульгированного состояния, смог искусственно получать эмульсии и использовать их в различных областях. Отметим основные из них:

- пищевая промышленность;
- фармацевтическая промышленность;
- химическая промышленность.

5.3. ПЕНЫ

Пены (Г/Ж) — это грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой — жидкость в виде тонких пленок.

Термин «грубодисперсные» означает, что пузырьки газа могут иметь и *макроразмеры* вплоть до 10 см. Слово «высококонцентрированная» означает, что в системе концентрация пузырьков газа (c_d) должна быть больше, чем 74% (объемных). В этом случае пузырьки газа имеют не сферическую форму, а форму многогранников. Если пена монодисперсна, т. е. все пузырьки газа имеют одинаковые размеры, то каждый пузырек газа имеет форму правильного

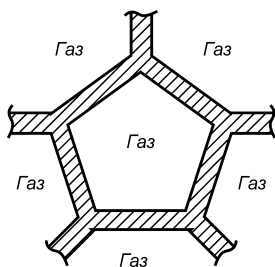


Рис. 51
Схемы строения пены

пентагонального додекаэдра — двенадцатигранника, любая сторона которого представляет собой правильный пятиугольник (рис. 51).

Многогранные пузырьки газа разделены тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды. В зоне соприкосновения трех пленок, принадлежащих трем соприкасающимся пузырькам, образуется канал Плато (по имени известного бельгийского ученого Ж. Плато,

занимавшегося исследованием устойчивости дисперсных систем). В плоскости рисунка (рис. 52) канал имеет форму зазора между тремя соприкасающимися цилиндрами — пузырьками газа.

Поскольку натяжение пленок $\gamma = 2\sigma$ (σ — поверхностное натяжение жидкости) одинаково, силы натяжения их

в одной плоскости могут уравновеситься только при одинаковых углах между пленками, равных 120° (первое правило Плато).

В каждой вершине многогранника (ячейки) сходятся 4 канала, образуя угол, равный $109^\circ 28'$ (второе правило Плато). Место пересечения каналов называется *узлом*. Каналы пронизывают всю структуру пены, представляя собой цельную систему. Получается пространственная конструкция, в разрезе похожая на пчелиные соты. Такая пена характеризуется минимальной поверхностной энергией, а, следовательно, она наиболее устойчива.

Если же пена *полидисперсна* (пузырьки газа имеют разные размеры), форма правильного пентагонального додекаэдра нарушается и это приводит к снижению устойчивости.

Следует отметить, что если бы концентрация дисперсной фазы была меньше 74% (объемных) — пузырьки газа имели бы сферическую форму, и толщина жидких прослоек была бы соизмерима с размерами газовых пузырьков, мы имели бы систему, называемую *газовой эмульсией*. Примерами газовых эмульсий являются газированная вода, шампанское в бокале и т. д. Газовые эмульсии, в отличие от пен, являются *бесструктурными системами*.

Несмотря на то, что пузырьки газа могут иметь *макро-размеры*, пена является *микрогетерогенной системой*. Это обусловлено тем, что дисперсионная среда (жидкость) хотя и является непрерывной, представляет собой тонкие пленки, имеющие *микроразмеры* (пленки часто обнаруживают интерференцию — радужную окраску, что показывает, что толщина пленки соизмерима с длиной световой волны). Это дало основание П. А. Ребиндеру определить пены как *платинчато-диспергированную жидкость в газе*.

Методы получения пен. Установлено, что образование сколько-нибудь устойчивой пены в чистой жидкости невозможно. Пену можно получить только в присутствии специального вещества — стабилизатора, часто называемого *пенообразователем*.

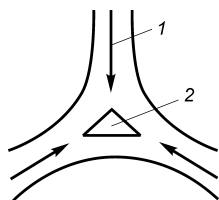


Рис. 52
Поперечное сечение канала Плато:

1 — пленка жидкости;
2 — канал.

Основные стадии образования пены можно проследить на примере поведения нескольких пузырьков газа, всплывающих в воде, содержащей пенообразователь. В качестве пенообразователя возьмем ПАВ. Как только в таком растворе появятся пузырьки газа, на их поверхности начнут адсорбироваться молекулы ПАВ и образуют своеобразную «шубу», состоящую из одного слоя молекул. Всплывая, каждый пузырек достигает поверхности жидкости, давит на нее, растягивает и образует полусферический купол. Молекулы пенообразователя из раствора устремляются к растущей поверхности, адсорбируются на ней, предотвращая разрыв пленки жидкости. Таким образом, пузырек оказывается окруженным оболочкой уже из двух монослоев пенообразователя, между которыми находится пленка жидкости.

Адсорбционные слои ПАВ обеспечивают длительное существование возникающих пленок. Увеличение числа пузырьков на поверхности раствора приводит к их сближению, при этом форма пузырьков постепенно переходит из сферической в многогранную, а толщина жидких перегородок уменьшается, возникают тонкие жидкие пленки. В результате на поверхности раствора сначала образуется монослой газовых пузырьков, затем формируются последующие слои, что приводит к возникновению объемной пены. В конце концов, вся жидкость превращается в пену.

Пену, как любую дисперсную систему можно получить двумя путями: из грубодисперсных систем, используя *диспергационные методы*, и из истинных растворов с помощью *конденсационных методов*.

Диспергационные методы основаны на дроблении газа на пузырьки при подаче его в раствор пенообразователя. Обычно небольшие порции газа вводят в раствор и дробят их до мелких пузырьков. Легче всего этого добиться, продувая газ через трубку, опущенную в жидкость.

В промышленности обычно используют следующие принципы.

1. Прохождение струй газа через жидкость в аэрационных и барботажных установках, в аппаратах с «пенным слоем», в пеногенераторах с сеткой, орошаемой раствором пенообразователя.

2. Действием движущихся устройств на жидкость или движущейся жидкости на преграду (в технических аппаратах с быстроходными мешалками; при взбивании, встряхивании, переливании растворов).

3. Эжектирование (*франц.* éjection — выбрасывание) воздуха движущейся струей раствора в пеногенераторах.

В настоящее время в технике пены готовят, в основном, диспергационными методами. Во всем мире непрерывно ведется разработка более эффективного оборудования.

Конденсационные методы. В этих случаях будущая газовая фаза вначале присутствует в виде отдельных молекул, из которых затем образуются пузырьки. Конденсационный способ пенообразования можно осуществить четырьмя путями:

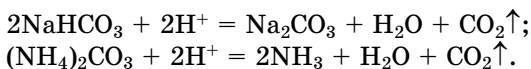
Первый путь — изменить параметры физического состояния системы:

- понижая давление пара над раствором;
- повышая температуру раствора.

Этот метод почти мгновенного вспенивания служит наглядной иллюстрацией закона: растворимость газа в жидкости увеличивается при повышении давления и понижении температуры. Если снизить давление и увеличить температуру, газ, растворенный в жидкости, сразу начнет выделяться из нее и, если жидкость содержит пенообразователь, образуется пена. Стойкость пены зависит от свойств и концентрации пенообразователя. Так, лимонад почти не содержит веществ, которые могут играть роль пенообразователей, поэтому, когда мы наливаем его из бутылки в стакан, возникающая на поверхности жидкости пена почти мгновенно разрушается. Другое дело пиво, которое содержит много пенообразователей.

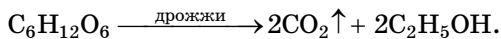
Аналогичная картина наблюдается при кипячении жидкостей. Если кипящая жидкость содержит пенообразователь, то на ее поверхности образуется пена, объем и стойкость которой зависят от природы и концентрации пенообразователя. Достаточно сравнить кипящую воду и кипящее молоко — обильная пена, возникающая над последним, переливается через край кастрюли, попадает на раскаленную плиту и превращается в аэрозоль, который образуется из продуктов горения пены.

Второй путь — провести химическую реакцию, сопровождающуюся выделением газа. Примерами могут служить взаимодействие соды с кислотой, пероксида водорода с перманганатом калия, разложение карбоната аммония. Этот путь используется при приготовлении пресного теста, когда в качестве «разрыхлителя» используют питьевую соду NaHCO_3 или карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



Эти реакции протекают в кислой среде, поэтому в муку добавляют лимонную кислоту или смешивают с ней разрыхлитель, готовя так называемый пекарский порошок.

Третий путь — использовать микробиологические процессы, сопровождающиеся выделением газов, чаще всего CO_2 . Таким путем получают дрожжевое тесто: под действием дрожжей идет спиртовое брожение гексоз:



Выделяющийся углекислый газ обуславливает разрыхление теста, оно увеличивается в объеме в несколько раз. При производстве пива углекислый газ также образуется в результате микробиологического процесса.

Четвертый путь связан с электрохимическими процессами. При электролизе воды на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород. За счет пузырьков газа в присутствии ПАВ, вводимого в раствор, образуется пена. Этот метод используется при электрофлотации.

Конденсационные методы широко применяются в пищевой промышленности, при производстве пенопластмасс, в бытовых огнетушителях, в технологии производства пенобетона.

Основные характеристики пен. Для оценки свойств пены, а значит, ее пригодности для тех или иных целей, существует много общих и специальных характеристик. Основные показатели:

- кратность пены;
- дисперсность пены;
- устойчивость во времени.

Для оценки *дисперсности* пены используют:

- средний радиус пузырька — радиус сферы, эквивалентной по объему пузырьку полиэдрической пены;
- максимальное расстояние между противоположными «стенками» пузырька (условный диаметр);
- удельная поверхность раздела жидкость–газ.

Существуют следующие методы определения дисперсности пен.

Микрофотографирование пены — метод прямого определения размеров пузырьков. Фотосъемку ведут в отраженном или проходящем свете при увеличении в 10–100 раз. Пены, в которых размер пузырьков быстро изменяется, предварительно замораживают жидким кислородом или азотом.

Определение дисперсности пены по электропроводности. Измеряют электрическое сопротивление цилиндрического столба однородной пены, заключенного между двумя пористыми пластинками.

Определение дисперсности пены путем измерения ее удельной поверхности. Удельная поверхность — это площадь поверхности пузырьков в 1 см³ или в 1 г пеномассы. Ее определение основано на измерении различных параметров пены.

Время существования пены. Для характеристики пены часто приводят время, которое проходит с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения. Иногда определяют время разрушения половины объема пены. Пену также характеризуют временем жизни отдельного пузырька газа на поверхности жидкости, из которой он образовался. Однако эта характеристика пены весьма относительна, так как время жизни отдельного пузырька газа может значительно отличаться от времени жизни его в пене.

Устойчивость пены. Пены, как и другие дисперсные системы, являются *термодинамически неустойчивыми системами*. Их образование сопровождается *увеличением свободной энергии*. Избыточная энергия вызывает самопроизвольные процессы, которые ведут к уменьшению дисперсности и разрушению ее как дисперсной системы. Минимальное значение свободной энергии достигается при полном разделении пены на две сплошные фазы: жидкость

и газ. Пленки пены лопаются потому, что площадь (и, следовательно, поверхностная энергия) полученных капель меньше площади первоначальной системы. У пузырька радиусом 1 см и толщиной стенок 10^{-3} см площадь поверхности равна 25 см^2 , а капля жидкости, которая образуется при разрушении этого пузырька, имеет площадь всего около $0,1 \text{ см}^2$. Разность энергий так велика, что когда пленка лопается, образовавшаяся капелька жидкости летит со скоростью 1000 см/с .

Таким образом, пены обладают только *относительной устойчивостью*, которая подразделяется на два вида:

а) кинетическая (седиментационная) устойчивость — способность системы сохранять неизменным во времени распределение частиц дисперсной фазы в объеме системы, т. е. способность системы противостоять силе тяжести;

б) агрегативная устойчивость — способность сохранять неизменными размеры частиц дисперсной фазы (дисперсность) и их индивидуальность.

Агрегативная устойчивость пены. Реальная пена, как правило, является *полидисперсной*, т. е. пузырьки газа в ней имеют разные размеры. Чем меньше пузырек газа, тем больше в нем давление. Следовательно, во времени *самопроизвольно* идет процесс диффузии газа из маленьких пузырьков в большие, при этом маленькие пузырьки становятся еще меньше, а большие — увеличиваются, что приводит к изменению стабильности пены — говорят, «пена стареет». Чем больше различия в размерах пузырьков (больше степень полидисперсности), тем сильнее проявляется диффузия газа. Кроме степени полидисперсности на скорость диффузионного разрушения пены влияют:

- растворимость газа в жидкой пленке;
- коэффициент диффузии газа в жидкой пленке, для большинства газов, которые используются для получения пен, он равен примерно $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$;
- толщина жидких пленок;
- поверхностное натяжение раствора пенообразователя.

Экспериментальные данные показывают, что диффузия газа в пене — процесс относительно медленный и можно утверждать, что пены являются относительно агрегативно устойчивыми.

Седиментационная устойчивость. Нарушение седиментационной устойчивости пен связано с процессом самопроизвольного стекания жидкости в пленке пены, что приводит к ее утончению и, в конце концов, к разрыву. Этот процесс вызывается действием сил гравитации и капиллярных сил всасывания. Жидкость стекает по каналам Плато. Если сосуд наполнить пеной и оставить на некоторое время, то постепенно на дне собирается слой жидкости, который будет расти до тех пор, пока в пленках пены не останется совсем мало жидкости или пока пленки не лопнут. Истечение жидкости из пены может происходить и вследствие капиллярного всасывания (всасывание через границы Плато). Стенка между соприкасающимися пузырьками одинакового размера в пене плоская, это своего рода плоский капилляр, поэтому жидкость, заполняющая стенку, находится под таким же давлением, как и газ в двух пузырьках. Однако поверхность жидкость–воздух вблизи места соединения трех пузырьков (граница Плато) вогнута по отношению к воздушной фазе. Следовательно, жидкость на границе Плато находится под отрицательным капиллярным давлением, и перепад давления гонит жидкость из плоской стенки между пузырьками к границе Плато. Процесс истечения жидкости из пленки очень сложен и не может быть описан простым математическим уравнением. Утончение пленок возможно не только в результате вытекания жидкости, но и при ее испарении. Большая поверхность пены этому способствует, а замкнутость газовых пузырьков тормозит этот процесс.

Разрыв пленки, по Дерягину, включает 3 стадии:

- постепенное утончение всей пленки;
- скачкообразное появление отдельных участков меньшей толщины, чем толщина всей пленки;
- образование на этих участках отверстий, расширяющихся с большой скоростью.

Факторы, влияющие на устойчивость пены. Эти факторы можно разделить на 3 группы.

1. Факторы, связанные с наличием пенообразователя.

В качестве пенообразователей обычно используются:

- коллоидные ПАВ;
- ВМС.

Обычно в качестве пенообразователей используются средние члены гомологических рядов, причем анионные ПАВ лучше, чем катионные и неионогенные. Лучшими пенообразователями среди ВМС являются полиэлектролиты, например, белки.

2. Факторы, связанные со свойствами дисперсионной среды.

Дисперсионную среду в пене характеризуют обычно следующими параметрами:

- вязкостью — чем больше вязкость, тем устойчивее пена;
- водородным показателем pH;
- наличием в жидкости низкомолекулярных электролитов.

Два последних параметра определяют состояние и свойства пенообразователя. Так, жирные кислоты и их щелочные соли в кислой среде практически не образуют пену. Максимальное пенообразование обычно наблюдается при $\text{pH} = 8-9$, а пенообразование в случае олеата натрия наступает только при $\text{pH} = 9$, но даже при $\text{pH} = 12$ не достигает максимального значения. С увеличением длины гидрофобной цепи в ряду натриевых солей насыщенных жирных кислот максимум пенообразования смещается в щелочную область.

Пенообразующая способность неионогенных ПАВ не зависит от pH в интервале 3–9. Белковые растворы проявляют максимальную пенообразующую способность в изоэлектрической точке. Растворы желатина и лактальбумина имеют максимальную вспениваемость при $\text{pH} = 4,5$. При $\text{pH} = 2$ их пенообразующая способность также несколько повышается.

Увеличение вспениваемости растворов желатина наблюдается в щелочной среде. В жесткой воде, (т. е. в присутствии большого количества солей) кратность и устойчивость пен невысока, а в морской воде она совсем низкая.

3. Факторы, связанные с внешними воздействиями:

- температура;
- испарение жидкости из пены;
- механическое воздействие — сотрясение, ветер и т. д.

Повышение температуры отрицательно влияет на устойчивость пены, так как:

- усиливает десорбцию молекул пенообразователя;
- ускоряет испарение жидкости из пленки;
- понижает вязкость жидкости в пленке.

Однако для некоторых пен, стабилизированных ВМС (тесто, белковая пена), термическая обработка приводит к переходу жидкой дисперсионной среды в твердообразную, образуется *твердая пена*, что делает пену практически абсолютно устойчивой.

Механические воздействия отрицательно влияют на устойчивость пены, так как происходит механическое разрушение структуры пены и усиливается испарение жидкости из пленки.

Методы разрушения пен. Пену нужно обязательно уничтожать при производстве антибиотиков и других лекарственных препаратов, бумаги, сахара, дрожжей, пива, томатного сока, при очистке сточных вод, при обработке пряжи и тканей и во многих других случаях.

Способы пеногашения столь же многообразны, как и способы получения пены.

Возможны два пути борьбы с пеной:

- предупреждение пенообразования;
- разрушение образовавшейся пены.

Предупреждение пенообразования. Для предупреждения пенообразования используют, прежде всего, химические способы, т. е. применяют вещества, препятствующие образованию пены.

Другое направление — удаление из технологических растворов, содержащих ПАВ, стабилизаторов пен. При этом устойчивость пены резко снижается и она самопроизвольно разрушается.

Еще одно направление — изменение режима технологического процесса, параметров технических аппаратов. Например, известно, что при равных объемах аппарата, чем больше диаметр сосуда, тем меньше высота столба пены и тем менее она устойчива.

Все известные способы разрушения пен можно подразделить на две группы — химические и нехимические.

1. Химические пеногасители (антивспениватели). Вещества для химического пеногашения должны отвечать следующим требованиям:

- быстро гасить пену уже при малых концентрациях и длительное время препятствовать новому вспениванию растворов;
- не изменять свойств перерабатываемых и вновь получаемых веществ, а также не замедлять технологический процесс и не снижать производительность оборудования;
- не изменять свои свойства при хранении, а также при нагревании в процессе пеногашения.

Многие производства предъявляют к химическим пеногасителям и особые требования, например, в пищевой промышленности они должны быть нетоксичными, а в микробиологической промышленности стерильными.

Для пеногасителей характерна *специфичность действия*: вещества, вызывающие гашение пены в одной среде, оказываются малоэффективными в другой.

В качестве пеногасителей применяют природные жиры и масла, органические кислоты, кремнийорганические соединения, силиконовые масла, спирты, эфиры, неорганические вещества.

2. Нехимические способы разрушения пен делятся на физические и механические.

Физические способы гашения:

- термические (пены разрушаются при нагревании);
- акустические (воздействие ультразвуком)
- электрические (разрушение под действием электрического поля).

Наиболее старый и распространенный способ — термический. При нагревании происходит испарение жидкости из пленки пены, что обеспечивает их разрыв.

Акустический способ применяют для гашения пены в промышленных аппаратах небольшого объема: при производстве растворимого кофе, красителей и т. д. Из физических методов он является наиболее перспективным.

Проходят также промышленные испытания пеногашения с помощью электрического разряда непосредственно в пене. Подача высокоимпульсного напряжения вызывает почти мгновенное оседание пены. При этом легко разрушаются даже высокостойкие белковые пены. Однако применение этого метода требует надежных мер безопас-

ности, так как должно использоваться очень высокое напряжение, а пены обладают достаточно высокой электрической проводимостью.

Механические способы пеногашения разнообразны. Для этого служат специальные устройства: диспергаторы, сетки и крыльчатки, струи пара или воздуха, вакуумные устройства и т. д.

По характеру воздействия на пену механические способы могут быть центробежными (движущая пена разрушается, ударяясь о неподвижную поверхность), гидродинамическими и аэродинамическими (пена разрушается струей жидкости или газа, выбрасываемыми под давлением), барометрическими (пена разрушается в результате изменения давления в аппаратах).

Недостатками механических способов являются:

- малая эффективность при разрушении высокоустойчивых низкократных пен;
- сложность и громоздкость оборудования;
- большой расход энергии.

Кроме того, механические способы пеногашения обычно только понижают объем и кратность пены, но не разрушают ее полностью.

Выбор того или иного способа гашения определяется:

- стойкостью пены;
- технологическими требованиями;
- экономическими показателями.

Практическое применение пен. Область применения пен необъятна. Ограничимся только перечислением наиболее популярных из них.

1. Многие пищевые продукты представляют собой пены: хлебобулочные изделия, кремы, муссы, торты, конфеты, взбитые сливки, коктейли, мороженое и др.

2. Пеносушка — сушка с предварительным вспениванием, обеспечивает получение сухих продуктов с тонкой структурой, которая определяется геометрическими размерами ячеек пены. Пеносушка используется при производстве сухого картофельного пюре, кофе, овощных и фруктовых пюре, соков, порошков для приготовления шипучих напитков, казеинатов, кормовых дрожжей и т. д.

3. Многие лекарства мы принимаем в виде пен.

4. В химической промышленности используются эффективные пенные аппараты для проведения процессов в газожидкостных системах: адсорбции, десорбции, испарения, конденсации, сушки, очистки газов. Большая скорость процессов достигается увеличением поверхности контактирующих фаз.

5.4. ПОРОШКИ

Порошками называются высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой — воздух или другой газ.

Условное обозначение: Т/Г.

В порошках частицы дисперсной фазы находятся в контакте друг с другом. Традиционно к порошкам относят большинство сыпучих материалов, однако в узком смысле термин «порошки» применяют к высокодисперсным системам с размером частиц, меньшим некоторого критического значения, при котором силы межчастичного взаимодействия становятся соизмеримыми с массой частиц. Наибольшее распространение имеют порошки с размерами частиц от 1 до 100 мкм. Удельная межфазная поверхность таких порошков меняется в пределах от нескольких $\text{м}^2/\text{г}$ (сажа) до долей $\text{м}^2/\text{г}$ (мелкие пески).

Классификация порошков.

1. По форме частиц:

- равноосные (имеют примерно одинаковые размеры по трем осям);
- волокнистые (длина частиц гораздо больше ширины и толщины);
- плоские (длина и ширина значительно больше толщины).

2. По межчастичному взаимодействию:

- связнодисперсные (частицы сцеплены между собой, т. е. система обладает некоторой структурой);
- свободнодисперсные (сопротивление сдвигу обусловлено только трением между частицами).

3. По размерам частиц дисперсной фазы:

- песок ($2 \cdot 10^{-5} \leq d \leq 2 \cdot 10^{-3}$ м);

- пыль ($2 \cdot 10^{-6} \leq d \leq 2 \cdot 10^{-5}$) м;
- пудра ($d < 2 \cdot 10^{-6}$) м.

Методы получения порошков. Порошки, так же как любую другую дисперсную систему, можно получить двумя группами методов — диспергационными и конденсационными.

Диспергационные методы. Производится дробление сырья на вальцовых, шаровых, вибрационных или коллоидных мельницах с последующим разделением на фракции, так как в результате помола получаются полидисперсные порошки (например, мука одного и того же сорта может содержать частицы от 5 до 60 мкм).

Эффективное диспергирование может быть произведено при перетирании весьма концентрированных суспензий.

Для облегчения диспергирования применяют *понижители твердости*, в качестве которых выступают ПАВ.

В ходе диспергирования химический состав материала не изменяется.

Конденсационные методы можно разделить на две группы.

Первая группа связана с осаждением частиц в результате коагуляции лиофобных золь. В результате упаривания раствора или частичной замены растворителя (снижение растворимости) образуется суспензия, а после ее фильтрации и сушки получают порошки.

Вторая группа методов связана с проведением химических реакций (химическая конденсация). Методы химической конденсации можно классифицировать на основе типа используемой реакции:

- 1) обменные реакции между электролитами;
- 2) окисление металлов;
- 3) окисление углеводородов;
- 4) восстановление оксидов металлов;
- 5) термическая диссоциация карбониллов металлов;
- 6) электролиз водных растворов солей.

Методы химической конденсации связаны с изменением химического состава материалов.

Общая характеристика порошков. Обычно порошки рассматривают с точки зрения природы вещества дисперсной фазы и размеров частиц.

Природа вещества дисперсной фазы. Рассмотрим только те характеристики вещества, на которых основаны свойства порошков, влияющие на технологию их использования и переработки.

Когезия определяет связь между молекулами (атомами, ионами) внутри тела в пределах одной фазы, т. е. прочность конденсированных тел и их способность противодействовать внешнему воздействию. Следовательно, *энергетические затраты при диспергировании тем больше, чем больше когезия.*

Адгезия — это явление соединения приведенных в контакт поверхностей конденсированных фаз. Например, частички порошка взаимодействуют со стенками емкости, в которой они находятся. Адгезия обуславливает прилипание и удержание частиц на поверхности. Чем больше адгезия, тем сложнее бороться с прилипанием порошка к стенкам технологического оборудования.

Аутогезия — частный случай адгезии — сцепление *одинаковых* по составу и строению частиц. Адгезионное и аутогезионное взаимодействие направлены перпендикулярно площади контакта. В результате адгезии частицы порошка прижимаются к поверхности, а под действием аутогезии — друг к другу.

Аутогезия определяется, главным образом, природой и силой межчастичного взаимодействия. Основной вклад в межчастичное взаимодействие вносят *межмолекулярное притяжение и электростатическое отталкивание.*

Электростатическое отталкивание связано с появлением заряда поверхности при перемещении частиц друг относительно друга и их соударениях. Роль электростатических взаимодействий особенно велика для полимерных частиц.

Размеры частиц порошка (дисперсность). От размера частиц зависит удельная площадь межфазной поверхности $S_{уд}$. Напомним, что для сферической частицы диаметра d

$$S_{уд} = \frac{S_{1,2}}{V_1} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}, \text{ см}^{-1},$$

а для частиц сложной формы

$$S_{уд} = \frac{\beta}{d},$$

где β — коэффициент, зависящий от формы частиц ($\beta > 6$).

Увеличение удельной межфазной поверхности приводит к следующему:

- интенсификации процессов, протекающих на поверхности порошка;
- усилению яркости окраски пигментов;
- повышению качества композиционных материалов;
- улучшению вкусовых качеств пищевых продуктов.

Однако с уменьшением размеров частиц порошка усиливаются и такие негативные свойства, как:

- слеживаемость;
- прилипаемость к поверхностям оборудования и тары;
- уменьшение текучести (сыпучести).

Это затрудняет технологические процессы: смешение, дозировку, транспортировку и др.

Начиная с некоторого критического размера частиц ($d_{0,кр}$) сила связи между частицами $F_{св}$ становится равной силе тяжести:

$$\sum_{i=1}^n F_{св} = mg,$$

где n — число контактов; m — масса частицы; g — ускорение свободного падения.

Дальнейшее уменьшение размеров частиц приводит к самопроизвольному образованию пространственных структур.

Для высокодисперсных порошков критический размер

$$d_{0,кр} \approx \left[\frac{F_{св}}{\Delta \rho g} \right]^{\frac{1}{3}},$$

где $\Delta \rho$ — эффективная плотность частицы в дисперсионной среде ($\Delta \rho = \rho_{\text{част}} - \rho_{\text{газ}} \approx \rho_{\text{част}}$). При расчете реальных значений $d_{0,кр}$ получается величина около 100 мкм. Для увлажненных порошков, в которых существенную роль играют капиллярные силы, значение $d_{0,кр}$ на порядок больше. Итак, значение $d_{0,кр}$ служит *критерием агрегируемости* порошка.

Высокодисперсные порошки с диаметром частиц d гораздо меньше $d_{0,кр}$ являются *связнодисперсными*, в них возникает пространственная структура. Если ($d \gg d_{0,кр}$), то такие порошки являются *свободнодисперсными*.

Свойства порошков. Характерными свойствами порошков являются *способность к течению и распылению*,

флудизация (переход в состояние, подобное жидкому) и *гранулирование*.

Способность к течению и распылению. Порошки, так же как сплошные тела, способны течь под действием внешнего усилия, направленного тангенциально (по касательной) к поверхности.

Способность к течению или движению порошка на поверхности слоя наблюдается при пересыпании продуктов или при пневматическом транспорте сыпучих продуктов. В отличие от течения сплошных тел, течение порошков заключается в отрыве слоя частиц от себе подобных или от поверхности и в перемещении отдельных частиц или их агрегатов при сохранении границы раздела между ними. Движение может осуществляться тремя способами:

- частицы перекатываются по поверхности;
- частицы отрываются и падают обратно, т. е. переносятся «прыжками»;
- частицы переносятся в состоянии аэрозоля.

Характер течения порошков обуславливает зависимость текучести порошков от адгезионных и аутогезионных сил, затрудняющих отрыв и передвижение частиц. Учитывая рассмотренную выше зависимость интенсивности межчастичных взаимодействий от размеров частиц, можно сделать важный практический вывод: *грубодисперсные порошки обладают более высокой текучестью, чем высокодисперсные.*

Следует также иметь в виду, что для мягких веществ характерна пластическая деформация, в результате которой увеличивается площадь контакта частиц, а значит, уменьшается текучесть.

Важной характеристикой порошка является его *распыляемость* при пересыпании. Она определяется силами сцепления между частицами, следовательно, увеличивается при возрастании размеров частиц и уменьшается с увеличением влажности.

Существует несколько эмпирических закономерностей:

- гидрофобные порошки распыляются лучше, чем гидрофильные;
- порошки из твердых веществ распыляются лучше, чем из мягких;

- монодисперсные порошки распыляются лучше полидисперсных.

Псевдооживление (флuidизация) — это превращение слоя порошка под влиянием восходящего газового потока в систему, твердые частицы которой находятся во взвешенном состоянии, напоминающую жидкость — *псевдооживленный слой*. Из-за внешнего сходства с кипящей жидкостью псевдооживленный слой часто называют *кипящим слоем*.

Простейшую псевдооживленную систему создают в заполненном слое порошка вертикальном аппарате, через днище которого равномерно по сечению вводят инертный оживающий агент (газ).

Псевдооживленный слой применяется очень широко:

- псевдооживление в проточных системах газ–твердое тело часто применяют при нагревании и охлаждении, адсорбции, сушке и т. д.; при этом создаются оптимальные условия взаимодействия фаз;
- многочисленные химические процессы;
- получение гранулированных продуктов.

Гранулирование (грануляция) — формирование твердых частиц (гранул) определенных размеров и формы с заданными свойствами.

Размер гранул зависит от вида материала, способа его дальнейшей переработки и применения и составляет обычно (в мм):

- для минеральных удобрений — 1–4;
- для термопластов — 2–5;
- для реактопластов — 0,2–1,0;
- для каучуков и резиновых смесей — 15–25;
- для лекарственных препаратов (таблетки) — 3–25.

Формирование гранул размером меньше 1 мм иногда называют *микрогранулированием*.

По своей природе гранулирование является процессом, обратным флuidизации и распылению. Гранулирование может быть основано на уплотнении порошкообразных материалов с использованием связующих или без них. Оно улучшает условия хранения веществ и транспортировки; позволяет механизировать и автоматизировать процессы последующего использования продуктов; повышает

производительность и улучшает условия труда; снижает потери сырья и готовой продукции.

Важнейшими методами гранулирования являются сухое гранулирование, мокрое окатывание и прессование.

Слеживание — процесс, обусловленный длительным нахождением сыпучих материалов в неподвижном состоянии. В результате слеживания сыпучие материалы теряют способность течь и могут превратиться в монолит. Особый вред слеживание оказывает при хранении муки, сахара, крахмала, дрожжей и других пищевых масс.

Количественно слеживание можно характеризовать прочностью слежавшегося материала на разрыв. Она равна прочности индивидуальных контактов Π_k , умноженной на их число N в расчете на единицу поверхности сыпучих материалов:

$$\Pi_k^N = \Pi_k \cdot N.$$

При слеживании одновременно происходят два процесса. Первый из них связан с увеличением числа контактов N вследствие постепенного проникновения мелких частиц в пространство между крупными частицами. Второй обусловлен увеличением прочности индивидуальных контактов вследствие заполнения имеющихся пустот.

Оба процесса приводят к повышению прочности сыпучей массы в целом и к потере ее подвижности вплоть до образования монолита.

Способы борьбы со слеживанием можно условно разделить на две большие группы: активные и пассивные.

Активные способы предотвращают слеживание. Они связаны с воздействием на сыпучую пищевую массу до начала слеживания.

Пассивные способы — это возвращение слежавшемуся продукту исходной текучести или уменьшение отрицательного влияния слеживания.

Предотвратить слеживание можно следующими путями:

- регулированием физико-химических свойств продуктов. Гигроскопические порошки гидрофобизируют, модифицируя поверхность частиц с помощью ПАВ, а в ряде случаев — вводя твердые высокодисперсные, нерастворимые в воде добавки;

- введением водопоглощающих добавок (например, в сахар добавляют измельченную мальтозу или глюкозу, в поваренную соль, используемую в технических целях, — до 2% порошка цеолита);
- укрупнением частиц порошка с образованием гранул и таблеток;
- герметизацией емкостей для хранения порошков.

Практическое применение порошков. Не претендуя на полноту освещения, рассмотрим здесь лишь некоторые аспекты применения порошков в пищевой и химической промышленности.

Пищевая промышленность. Многие продукты пищевых производств выпускаются в виде порошков: мука, крахмал, сахарный песок, сахарная пудра, порошки специй, молотый кофе и какао, сухое молоко и сливки, различные крупы и др. Некоторые пищевые продукты выпускаются в виде гранул и таблеток, например, гранулированный чай и кофе.

Многие виды пищевого сырья в технологических процессах используются в виде порошков: мука, крахмал, сухое молоко и сухие сливки, сахарная пудра, какао-порошок, поваренная соль, размолотые пряности, горчица и др. Качество получаемых продуктов во многом зависит от степени дисперсности используемого порошка и его предварительной подготовки.

Химическая промышленность. Порошки — одна из наиболее распространенных форм применения веществ в химико-технологических процессах переработки и получения различных материалов. Достаточно отметить, что большинство продуктов химических предприятий выпускается в виде порошков, гранул или окатышей, например, минеральные удобрения, полимеры, красители, ионообменные смолы, флокулянты, химические реактивы для учебных, научно-исследовательских и заводских лабораторий и др.

Сверхтонкие металлические порошки являются эффективными катализаторами.

Высокодисперсные порошки используются также в качестве стабилизаторов микрогетерогенных систем, в частности эмульсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. **СУСПЕНЗИИ**

Цели работы. 1. Ознакомление с методикой исследования кинетики седиментации суспензий. 2. Выяснение влияния разных факторов на агрегативную устойчивость суспензий.

Краткие теоретические положения. Большинство суспензий содержат частицы, размеры которых больше 10^{-4} см. Эти частицы не способны участвовать в броуновском движении, что делает суспензии *седиментационно* неустойчивыми системами. Если плотность частиц меньше плотности дисперсионной среды, то они всплывают, а если больше — оседают.

Изучение седиментации суспензий связано, в первую очередь, с получением кривых накопления осадка:

$$m = f(\tau) \text{ или } V = f(\tau),$$

где m — масса; V — объем осадка; τ — время.

Установлено, что вид кривых седиментации зависит от того, является ли седиментирующая суспензия агрегативно устойчивой или нет.

В агрегативно устойчивых суспензиях частицы во время седиментации при столкновении не слипаются, поэтому их размеры остаются такими же, как в исходной суспензии. На кривой седиментации отсутствует перегиб. Оседание частиц происходит значительно медленнее, чем в агрегативно неустойчивых суспензиях с такой же исходной дисперсностью. Формируется очень плотный осадок. Объясняется это тем, что поверхностные слои препятствуют агрегированию частиц; скользя друг по другу, частицы могут перейти в положение с минимальной потенциальной энергией, т. е. с образованием упаковки, близкой к плотнейшей. В этом случае расстояние между частицами и координационное число (число соседних частиц) в осадке такой седиментирующей, но предельно стабилизированной суспензии, определяется соотношением между следующими факторами:

- силой тяжести;
- межмолекулярным притяжением частиц;
- силами отталкивания между частицами, обеспечивающими агрегативную устойчивость суспензии.

Таким образом, объем осадка в агрегативно устойчивой суспензии небольшой и увеличивается во времени по мере оседания частиц. Предельное время оседания τ_{∞} достаточно велико.

В агрегативно неустойчивых суспензиях оседание частиц происходит значительно быстрее, так как оно сопровождается образованием рыхлых агрегатов. Выделяющийся осадок занимает гораздо больший объем, так как частицы сохраняют то случайное взаимное расположение, в котором они оказались при первом же контакте, силы сцепления между ними соизмеримы с силой тяжести или больше ее. Образовавшийся осадок имеет коагуляционную структуру. С течением времени эта структура может несколько уплотниться за счет силы тяжести, что приведет к некоторому уменьшению объема осадка. Объем седиментационного осадка перестает меняться через относительно малое время (τ_{∞} невелико), а предельный объем осадка V_{∞} большой, причем осадок рыхлый и легко взбалтывается.

Различие седиментационных объемов агрегативно устойчивых и неустойчивых систем наиболее четко проявляется, если частицы имеют средние размеры. Если частицы крупные, то несмотря на то, что суспензия агрегативно неустойчивая, осадок получается более плотным из-за значительной силы тяжести, зачастую преобладающей над силами сцепления между частицами. Если же частицы очень мелкие, то и в агрегативно устойчивой системе из-за малой силы тяжести образуется чрезвычайно подвижный осадок.

Для достижения агрегативной устойчивости суспензии необходимо выполнение, по крайней мере, одного из двух условий:

- 1) смачиваемость поверхности частиц дисперсной фазы дисперсионной средой;
- 2) наличие стабилизатора.

Первое условие. Если частицы суспензии хорошо смачиваются дисперсионной средой, то на их поверхности образуется сольватная оболочка, обладающая упругими

свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты. Хорошая смачиваемость частиц наблюдается в суспензиях полярных частиц в полярных жидкостях и неполярных частиц в неполярных жидкостях, например суспензия кварцевого песка в воде и сажи в бензоле.

Второе условие. Если частицы суспензии не смачиваются или плохо смачиваются дисперсионной средой, то используют *стабилизатор* — вещество, которое препятствует слипанию частиц.

В качестве стабилизаторов суспензий применяют:

- 1) низкомолекулярные электролиты;
- 2) коллоидные ПАВ;
- 3) ВМС.

Механизм их стабилизирующего действия различен. В зависимости от природы стабилизатора реализуется один, а чаще несколько факторов устойчивости. Отметим возможные факторы устойчивости:

- адсорбционно-сольватный;
- электростатический;
- структурно-механический;
- энтропийный;
- гидродинамический.

Методы разрушения разбавленных суспензий. Задача разрушения суспензий является весьма насущной проблемой, так как очистка сточных вод от твердых частиц — это, фактически, разрушение суспензий. Существует множество методов разрушения суспензий. Обычно их подразделяют на четыре группы:

- 1) механические;
- 2) термические;
- 3) химические;
- 4) электрохимические.

Остановимся несколько подробнее на химических методах разрушения суспензий. Они основаны на использовании химических реагентов, поэтому их часто называют *реагентными методами* разрушения суспензий.

Химическое действие реагентов может быть различным, но цель добавления химических реагентов одна — понизить агрегативную устойчивость суспензии, т. е. уничтожить потенциальный барьер коагуляции. В зависимости

от факторов устойчивости, которые реализовывались в данной суспензии, и стабилизаторов, которые в ней присутствовали, подбирают необходимые химические реагенты.

Если главный фактор устойчивости суспензии — электростатический, т. е. обусловлен наличием на поверхности твердой частицы ДЭС и ξ -потенциала (суспензия стабилизирована низкомолекулярным неорганическим электролитом), то необходимо использовать химические реагенты, уменьшающие абсолютное значение дзета-потенциала частицы вплоть до нуля. В качестве таких химических реагентов используются индифферентные электролиты. Кстати сказать, плодородные дельты больших рек — Тигра, Евфрата, Нила, Волги и т. д. возникли в результате того, что частички плодородных почв и ила, присутствующие в речной воде в виде суспензии, при встрече с соленой водой морей и океанов (содержащей ионы Na^+ , K^+ и т. д.) коагулируют и выпадают в осадок.

Если суспензия стабилизирована амфолитным полиэлектролитом, то эффективным является приближение pH среды к его изоэлектрической точке.

Для разрушения суспензий, частицы которых имеют заряд, широко используется *гетерокоагуляция* — слипание разнородных частиц. Если в исходной суспензии частицы были положительно заряжены, то в нее полезно добавить многозарядные анионы (в виде хорошо растворимых солей).

В том случае, когда в исходной суспензии присутствуют только отрицательно заряженные частицы дисперсной фазы, эффективным является добавление солей алюминия или железа, например, сульфата алюминия или хлорида железа. В результате гидролиза этих солей образуются положительно заряженные золи гидроксидов алюминия или железа, которые вызывают взаимную коагуляцию взвешенных отрицательных частиц суспензии.

Весьма эффективно применение коагулянтов с повышенной основностью, например, гидроксосульфатов и гидроксохлоридов железа и алюминия. Они проявляют себя в виде полимерных гидроксокомплексов, которые дают прочные, крупные хлопья. Наиболее оптимальными являются смеси этих солей.

Эффективным методом понижения агрегативной устойчивости суспензий является *сенсibilизация*. Для этого обычно используются флокулянты — линейные полимеры с длиной цепочки до 1 мк, несущие полярные группы на обоих концах цепи. Длинная молекула полимера присоединяется двумя концами к двум разным частицам дисперсной фазы, скрепляя их углеводородным мостиком — образуются флокулы — рыхлый хлопьевидный осадок.

Широко применяются выпускаемые отечественной промышленностью полиакриламид и поливиниловый спирт.

Необходимая концентрация флокулянта в суспензии зависит от концентрации в ней взвешенных частиц. Количество флокулянта должно составлять 0,01–2% от массы твердой фазы, в противном случае может быть достигнут противоположный эффект — произойдет коллоидная защита взвешенных частиц.

Приборы и реактивы. 1. Технические весы. 2. Цилиндры с притертыми пробками на 100 см³ — 5 шт. 3. Пипетки на 2 см³ — 4 шт. 4. Порошок мела. 5. Дисперсионная среда: водный раствор Na₂CO₃ (0,1 моль/дм³), раствор CaCl₂ (0,3 моль/дм³), раствор FeCl₃ (0,2 моль/дм³), 0,1%-ный раствор полиакриламида; 3%-ный раствор желатина.

Порядок выполнения работы. Готовят 5 суспензий. Для этого в пять цилиндров наливают по 50 см³ дисперсионной среды, насыпают по 15 г порошка мела (порошок мела взвешивают на технических весах).

В I цилиндр добавляют с помощью мерной пипетки 1,5 см³ дистиллированной воды; во II цилиндр — 1,5 см³ раствора CaCl₂; в III цилиндр — 1,5 см³ раствора FeCl₃; в IV цилиндр — 1,5 см³ раствора полиакриламида; в V цилиндр — 1,5 см³ раствора желатина.

Цилиндры плотно закрывают пробками, выдерживают в течение 10 мин, затем содержимое цилиндров тщательно перемешивают. Поставив цилиндры в ряд, измеряют объемы седиментационных осадков через определенные промежутки времени до тех пор, пока объем седиментационного осадка не перестанет изменяться (достигнет предельного значения V_{∞}). Результаты измерений записывают в таблицу 35.

По экспериментальным данным строят кривые кинетики седиментации $V = f(\tau)$ и находят V_{∞} и τ_{∞} .

Т а б л и ц а 35

Кинетика седиментации суспензий

№ опыта	Время от начала опыта τ , мин	Объем седиментационного осадка, V , см ³				
		1	2	3	4	5
1	1					
2	2					
3	3					
4	5					
5	7					
	10					
					
	$\tau \infty$					

По типу седиментационной кривой и предельному объему седиментационного осадка V_{∞} оценивают сравнительную агрегативную устойчивость исследованных суспензий и объясняют причину их поведения.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткий конспект теоретической части, краткую методику проведения опыта, заполненную таблицу, графики $V = f(\tau)$, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключается агрегативная устойчивость суспензии?
2. Почему объем седиментационного осадка агрегативно неустойчивой суспензии значительно больше, чем объем осадка агрегативно устойчивой суспензии?
3. Какие вещества используются в качестве стабилизаторов суспензий?
4. Перечислите методы разрушения суспензий.
5. Как понизить агрегативную устойчивость суспензии глины (ее частицы несут отрицательный заряд)?

Работа 2.
ЭМУЛЬСИИ

Цель работы. Ознакомление со свойствами эмульсий, их классификацией, методами определения типа, закономерностями образования и разрушения.

Краткие теоретические положения. Эмульсии — это дисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся

жидкостей, одна из которых (дисперсная фаза) распространена в другой (дисперсионной среде) в виде мельчайших капелек.

Эмульсии получают, главным образом, диспергационными методами.

Различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии.

К *разбавленным* относятся эмульсии с концентрацией дисперсной фазы $c_{\text{ф}} < 0,1$ объемн. %. Их особенностью является очень малый размер частиц дисперсной фазы ($\approx 0,1$ мк), большая устойчивость и способность образовываться без добавления стабилизирующего вещества (эмульгатора).

К *концентрированным* относят эмульсии, у которых $0,1 < c_{\text{ф}} < 74$ объемн. %. При такой концентрации частицы эмульсии еще сохраняют сферическую форму и подвижность.

В *высококонцентрированных* эмульсиях ($c_{\text{ф}} > 74$ объемн. %) капельки деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, предупреждающей их слияние. Такие эмульсии имеют ячеистую структуру, обладающую определенной жесткостью. Так, водные эмульсии, содержащие 95–99% углеводов, обладают свойствами гелей. Например, 99% эмульсию бензола в 1%-ном растворе олеата натрия можно резать ножом.

Концентрация высококонцентрированных эмульсий ограничена некоторым пределом. Превышение предельной концентрации снижает толщину пленок дисперсионной среды до критической величины, ниже которой пленка теряет прочность, и эмульсия разрушается. Эмульсии, стабилизированные защитными слоями критической толщины, называются *предельно-концентрированными*.

Помимо концентрации эмульсии классифицируют по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если капельки неполярной жидкости распределены в полярной, то такие эмульсии называют *прямыми*, или *эмульсиями первого рода*. Если капельки полярной жидкости распределены в неполярной, то это *обратные* эмульсии, или *эмульсии второго рода*.

Прямые эмульсии часто обозначают через М/В (масло в воде), обратные — В/М (вода в масле). Под термином

«масло» подразумевают любую жидкость, не смешивающуюся с водой.

Тип эмульсии легко различить, определив свойства ее дисперсионной среды. Среди методов определения типа эмульсии наиболее часто применимы следующие.

Метод смешения. Эмульсия легко смешивается с жидкостью, которая составляет ее дисперсионную среду. Каплю эмульсии и каплю воды помещают рядом на предметное стекло. Наклоняют стекло так, чтобы капли соприкоснулись. Если капли сольются, то значит дисперсионной средой в эмульсии служит вода (эмульсия М/В), если не сольются — эмульсия относится к типу В/М.

Метод смачивания гидрофобной поверхности. Если капля эмульсии, нанесенная на парафиновую пластину, растекается, следовательно дисперсионной средой служит масло, а эмульсия относится к типу В/М, если не растекается — М/В.

Метод окрашивания непрерывной среды. Эмульсии легко окрашиваются красителями, растворимыми в дисперсионной среде.

Эмульсия М/В равномерно окрашивается водорастворимым красителем (метиловый оранжевый, метиловый голубой и т. д.).

Эмульсия В/М окрашивается маслорастворимым красителем (судан III, фуксин).

Троннер (1960) развил этот метод. На кружок фильтровальной бумаги, смоченный 20%-ным водным раствором хлорида кобальта и затем высушенный, помещают каплю эмульсии. Эмульсия М/В вызывает быстрое появление розового окрашивания, с эмульсией В/М никаких цветовых изменений не происходит. Смесь эмульсий М/В и В/М вызывает медленное появление слабо-розового окрашивания.

Метод измерения электрической проводимости. Водная непрерывная фаза обладает большей проводимостью, чем масляная, поэтому прямые эмульсии показывают значительно большую электрическую проводимость по сравнению с обратными.

Агрегативная устойчивость эмульсий. Эмульгаторы. Эмульсии обычно неустойчивы, капельки дисперсной

фазы при столкновениях сливаются (*коалесцируют*). Коалесценция приводит к расслоению эмульсии на два слоя составлявших эмульсию жидкостей.

Для получения агрегативно устойчивой эмульсии необходимо присутствие в системе стабилизирующего эмульсию вещества — эмульгатора.

Различают четыре класса эмульгаторов.

1. Неорганические электролиты.
2. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — ионогенные и неионогенные.
3. Высокомолекулярные соединения (ВМС).
4. Тонко измельченные нерастворимые порошки.

Тип образующейся эмульсии зависит от соотношения объемов жидких фаз, условий эмульгирования и других факторов, но главную роль играет природа эмульгатора. Очевидно, что эмульгатор препятствует коалесценции только тогда, когда он (или его стабилизирующая часть) находится у поверхности с наружной стороны капелек. Следовательно, дисперсионной средой является та жидкость, в которой лучше растворим или которой лучше смачивается эмульгатор. Это правило было сформулировано Банкрофтом.

Эмульгирующее действие ПАВ определяется балансом между его гидрофильными и липофильными свойствами (ГЛБ), то есть амфифильная молекула «хорошего» эмульгатора должна обладать сродством как к полярной, так и к неполярной жидкостям эмульсии с некоторым преобладанием одного из них.

Эмульгаторы, в молекулах которых действие полярной части превалирует над действием неполярной (углеводородной цепи), лучше растворяются в воде и, следовательно, способствуют образованию эмульсии М/В.

Эмульгаторы, в которых действие неполярной части молекулы преобладает над действием полярной, лучше растворяются в углеводородных растворителях и, следовательно, способствуют образованию эмульсии типа В/М.

Зависимость типа образующейся эмульсии от многих факторов делает возможным *обращение*, или *инверсию* эмульсий: эмульсия М/В может превратиться в эмульсию В/М и наоборот. Инверсии эмульсий способствует:

- длительное механическое воздействие;
- увеличение количества дисперсной или эмульгированной фазы;
- добавление эмульгатора, стабилизирующего эмульсию противоположного типа;
- добавление вещества, изменяющего природу эмульгатора;
- изменение pH среды.

Эмульсии могут быть разрушены различными методами. Потеря устойчивости разбавленных эмульсий, стабилизированных неорганическими электролитами, происходит под действием электролитов по правилу Шульце–Гарди.

Эмульсии М/В, стабилизированные ПАВ, разрушаются химическим путем при добавлении неорганических солей щелочноземельных и тяжелых металлов. При этом образуются нерастворимые в воде соли этих металлов и жирных кислот, а значит эмульсия лишается стабилизатора. Следует помнить, что эти соли могут являться эмульгаторами обратных эмульсий, и при их некотором избытке возможно обращение эмульсий.

Можно разрушить эмульсии по принципу адсорбционного вытеснения. Для этого к эмульсии добавляется ПАВ, обладающее большей поверхностной активностью, чем эмульгатор, но не являющееся само эмульгатором.

Разрушить эмульсии в некоторых случаях можно фильтрованием, центрифугированием.

Приборы и реактивы. 1. Микроскоп. 2. Штатив для пробирок. 3. Пробирки с пробками — 3 шт. 4. Колба на 250 см³. 5. Предметные стекла — 2 шт.; предметное стекло, покрытое парафином. 6. Мерные пипетки на 2 см³ — 3 шт. 7. Глазные пипетки. 8. Стеклянная палочка. 9. Ацетон. 10. Подсолнечное масло. 11. Олеат натрия (2%). 12. CaCl₂, насыщенный раствор. 13. Краситель судан III. 14. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы.

1. Получение эмульсии путем понижения растворимости. 0,5 см³ растительного масла, подкрашенного суданом III, растворяют в 5 см³ ацетона и при интенсивном перемешивании вливают в 200 см³ воды. Расслаивается ли полученная эмульсия? Определите тип полученной эмульсии.

2. Получение концентрированной эмульсии путем диспергирования.

В пробирку № 1 вливают 2 см³ воды и 2 см³ масла, закрывают пробкой и интенсивно встряхивают 2 мин, с одним перерывом в 30 с. Помещают пробирку в штатив и наблюдают расслоение.

В пробирку № 2 вливают 2 см³ раствора олеата натрия и 2 см³ масла, подкрашенного суданом III. После интенсивного встряхивания в течение 2 мин с одним перерывом в 30 с пробирку помещают в штатив и наблюдают, расслаивается ли эмульсия. Объясните наблюдения. Определите тип полученной эмульсии методами смешения, смачивания гидрофобной поверхности и окрашивания непрерывной среды.

Пробирку № 2 следует оставить для 3-го опыта.

3. Разрушение и обращение эмульсии.

К устойчивой эмульсии из пробирки № 2 (п. 2) добавляют 2 капли CaCl_2 . Наблюдается расслоение. В пробирку с расслоившейся смесью добавляют еще 7 капель CaCl_2 и интенсивно встряхивают в течение 2 мин с перерывом в 30 с. Пробирку помещают в штатив и наблюдают образование 2 слоев: нижнего — воды и верхнего — эмульсии. Глазной пипеткой осторожно отбирают из верхнего слоя 1–2 капли, помещают на предметное стекло и наблюдают под микроскопом. Сделайте вывод о типе полученной эмульсии.

4. Получение эмульсии второго рода.

В чистую пробирку вливают 2 см³ олеата натрия и 15 капель CaCl_2 . На стенках пробирки образуется осадок олеата кальция. Жидкость из пробирки сливают, а к осадку приливают 2 см³ подкрашенного масла. Перемешивают стеклянной палочкой до растворения в масле осадка.

К содержимому пробирки приливают 2 см³ воды. После интенсивного встряхивания в течение 2 мин с перерывом в 30 с пробирку помещают в штатив и наблюдают, расслаивается ли полученная эмульсия. Определите тип полученной эмульсии.

Обработка экспериментальных данных. По результатам эксперимента необходимо сделать выводы об устойчивости получаемых эмульсий, о роли эмульгатора. От каких

факторов зависит тип эмульсии? Назовите, какими способами были получены и разрушены эмульсии. Укажите роль хлорида кальция в наблюдаемых превращениях.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы, описание ее целей, краткие теоретические положения, порядок выполнения эксперимента, наблюдения и выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие дисперсные системы называются эмульсиями, по каким признакам они классифицируются?
2. Назовите методы определения типа эмульсии.
3. Какие типы эмульгаторов Вам известны? Какие факторы устойчивости реализуются в случае разных эмульгаторов?
4. От каких факторов зависит тип образующейся эмульсии?
5. Чем определяется эмульгирующее действие ПАВ?
6. Что называется обращением фаз эмульсии? Какие факторы его вызывают?
7. Назовите методы разрушения эмульсий.

Работа 3. ПЕНЫ

Цели работы. 1. Получение пен диспергационными методами в присутствии различных пенообразователей. 2. Изучение влияния различных факторов на устойчивость пены.

Краткие теоретические положения. Пены (Г/Ж) — это грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой — жидкость в виде тонких пленок.

Пены имеют сотовую структуру: пузырьки газа полиэдрической формы отделены друг от друга тонкими прослойками жидкости. Чтобы пузырьки газа имели форму многогранников, пена должна быть высококонцентрированной: концентрация дисперсной фазы c_d в ней должна быть больше 74% объема. Если же концентрация окажется меньше, то пузырьки примут сферическую форму, а пена превратится в газовую эмульсию.

Классификация пен часто основывается на такой важной характеристике пен, как кратность β :

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}}, \quad (5.4)$$

где $V_{\text{п}}$ — объем пены; $V_{\text{ж}}$ — объем жидкости, которая использована при образовании пены.

И тот и другой объем легко измерить.

Кратность пены показывает, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости. Если кратность пены $\beta \leq 10$, пены называют жидкими, а если в пределах 10–1000 — сухими.

Пену можно получить из грубодисперсных систем (газа и жидкости, содержащей пенообразователь), используя диспергационные методы. Они основаны на дроблении газа на пузырьки при подаче его в раствор пенообразователя, а также при взбивании, встряхивании, переливании раствора пенообразователя, находящегося в контакте с газовой фазой.

Основные характеристики пен:

- 1) кратность;
- 2) дисперсность пены;
- 3) устойчивость пены во времени.

Обычно определяют время, которое проходит с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения. Иногда определяют время разрушения половины объема пены $\tau_{1/2}$.

Пены, как и другие дисперсные системы, являются термодинамически неустойчивыми системами, так как их образование сопровождается увеличением свободной энергии системы. Пены обладают только *относительной устойчивостью*, которая подразделяется на два вида:

- агрегативная устойчивость;
- седиментационная устойчивость.

Так как диффузия газа в пене протекает достаточно медленно, то можно утверждать, что пены являются *относительно* агрегативно устойчивыми.

Седиментационная устойчивость — это способность системы сохранять неизменным во времени распределение частиц дисперсной фазы в объеме системы, т. е. способность системы противостоять силе тяжести. Понятие это для пен весьма своеобразно и отличается от других дисперсных систем. Нарушение седиментационной устойчивости пен связано с процессом *самопроизвольного стекания* жидкости в пленке пены, что приводит к ее утонче-

нию и в конце концов к разрыву. Этот процесс вызывается действием сил гравитации и капиллярных сил всасывания. Именно нарушение седиментационной устойчивости приводит к разрушению пены. Для повышения седиментационной устойчивости пен используют пенообразователи, в качестве которых применяют

- коллоидные ПАВ;
- ВМС.

Установлено, что большей пенообразующей способностью обладают те пенообразователи, которые способны стабилизировать эмульсии I рода (М/В).

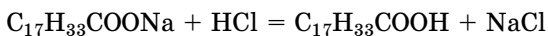
Под пенообразующей способностью понимают объем пены, получающийся при данных условиях (температура, концентрация пенообразователя, способ пенообразования) из определенного объема раствора.

Важную роль играет концентрация пенообразователя c . Для пенообразователей — коллоидных ПАВ максимальная пенообразующая способность достигается в определенном интервале концентраций, при дальнейшем росте концентраций она остается постоянной или даже снижается. В случае высокомолекулярных пенообразователей с увеличением концентрации возрастает и пенообразующая способность.

Кроме того для пенообразователей — белков важно значение рН среды. Они проявляют максимальную пенообразующую способность в изоэлектрической точке.

В жесткой воде (т. е. в присутствии большого количества солей) кратность и устойчивость пен невелика.

В ряде случаев пенообразование является нежелательным процессом. Разрушение пен можно вызвать введением *пеногасителей*. Их действие специфично и определяется типом пенообразователя в пене, подлежащей разрушению. Все пеногасители можно разделить на 2 группы. К первой группе относятся вещества, вступающие в реакцию с пенообразователем и меняющие его природу. Так, если к пене, стабилизированной олеатом натрия, добавить HCl, то произойдет реакция



и пенообразователь из сильного электролита ($C_{17}H_{33}COONa$) превратится в слабый ($C_{17}H_{33}COOH$), что значительно

уменьшит электростатический фактор устойчивости пены и приведет к разрушению пены.

Ко второй группе относятся вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, но не способные образовывать прочные адсорбционные пленки. К ним относятся средние гомологи спиртов, например, октиловый спирт, кетоны, полиамиды жирных кислот, пропиленгликоли, сложные эфиры и т. д. Они вытесняют пенообразователи из поверхностного слоя, делают его менее прочным и способствуют разрыву стенок пузырьков пены. Так происходит, например, при добавлении к пене, стабилизированной желатином, ацетона.

Приборы и реактивы. 1. Мерные цилиндры с притертой пробкой на $50\text{--}100\text{ см}^3$ — 2 шт. 2. Мерные колбы на 50 см^3 — 5 шт. 3. Колбы на 50 см^3 — 8 шт. 4. Пипетка на 25 см^3 — 1 шт. 5. Пипетка на 10 см^3 — 1 шт. 6. Пипетка на 5 см^3 — 1 шт. 7. Пипетка на 1 см^3 — 1 шт. 8. Секундомер. 9. рН-метр. 10. Раствор желатина конц. 1%. 11. Раствор олеата натрия ($0,02\text{ моль/дм}^3$). 12. Раствор KCl ($0,01\text{ моль/дм}^3$). 13. Раствор HCl ($0,1\text{ моль/дм}^3$). 14. Раствор NaOH ($0,1\text{ моль/дм}^3$). 15. Концентрированный раствор HCl. 16. Ацетон.

Порядок выполнения работы.

Опыт 1. Зависимость устойчивости пены от концентрации пенообразователя — коллоидного ПАВ.

В качестве коллоидного ПАВ используется $0,02\text{ моль/дм}^3$ раствор олеата натрия ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$). Из исходного раствора олеата натрия в мерных колбах на 50 см^3 путем последовательного разбавления вдвое готовят 5 растворов.

В цилиндр емкостью $50\text{--}100\text{ см}^3$ с помощью пипетки вносят 10 см^3 приготовленного раствора (оставшийся раствор сохраняют для опыта 2), закрывают пробкой. Встряхивают содержимое цилиндра в течение 20 с. После прекращения встряхивания включают секундомер, одновременно отмечая объем содержимого цилиндра V и объем оставшейся жидкости под слоем пены $V_{\text{ост}}$. Максимальный объем пены $V_{\text{п}}$ вычисляется по уравнению:

$$V_{\text{п}} = V - V_{\text{ост}}.$$

Отмечают время, за которое максимальный объем пены уменьшится вдвое $\tau_{1/2}$.

Т а б л и ц а 36

Зависимость устойчивости пены от концентрации
олеата натрия

№ колбы	Концентрация олеата натрия, моль/дм ³	V , см ³	$V_{\text{ост}}$, см ³	$V_{\text{п}}$, см ³	$\tau_{1/2}$, с	β
1						
2						
3						
4						
5						

Затем опыт повторяют с каждым из приготовленных растворов. Результаты записывают в таблицу 36.

Рассчитывают кратность пены β по уравнению

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}}. \quad (5.4)$$

$V_{\text{п}}$ — максимальный объем пены; $V_{\text{ж}} = V_0 - V_{\text{ост}}$; V_0 — исходный объем жидкости, в данном опыте $V_0 = 10 \text{ см}^3$.

Значения вносят в таблицу 36. По результатам опыта строят графики:

1) зависимости максимального объема пены от концентрации олеата натрия;

2) зависимости кратности пены от концентрации олеата натрия;

3) зависимости $\tau_{1/2}$ от концентрации олеата натрия.

Делают вывод о влиянии концентрации коллоидного ПАВ на устойчивость пены.

Опыт 2. Влияние электролита на устойчивость пены, стабилизированной коллоидным ПАВ.

Для проведения данного опыта используют растворы олеата натрия, оставшиеся от предыдущего опыта.

В цилиндр емкостью 50–100 см³ с помощью пипетки вносят 9 см³ раствора олеата натрия и 1 см³ 0,01 моль/дм³ раствора KCl. Далее опыт проводят как предыдущий. Отличие заключается в том, что в этом опыте 1 см³ раствора олеата натрия заменяют на 1 см³ 0,01 моль/дм³ раствора KCl.

Результаты записывают в таблицу 37.

Данные таблицы 37 сравнивают с данными таблицы 36. Делают вывод о влиянии сильного электролита на

Таблица 37

Влияние сильного электролита на пенообразующую способность олеата натрия

№ колбы	Концентрация олеата натрия, моль/дм ³	Концентрация KCl, моль/дм ³	V, см ³	V _{ост} , см ³	V _п , см ³	τ _{1/2} , с	β
1							
2							
3							
4							
5							

Таблица 38

Зависимость устойчивости пены от концентрации желатина

№ колбы	Объем раствора желатина	Объем дистиллированной воды	С желатина, %	V, см ³	V _{ост} , см ³	V _п , см ³	τ _{1/2} , с	β
1	10	0						
2	7	3						
3	5	5						
4	3	7						
5	1	9						

устойчивость пены, стабилизированной ионогенным коллоидным ПАВ.

Опыт 3. Зависимость устойчивости пены от концентрации пенообразователя-полимера.

В качестве пенообразователя используется 1%-ный раствор желатина.

В цилиндр на 50–100 см³ с помощью пипетки вносят 10 см³ исходного раствора желатина. Закрывают пробкой и встряхивают в течение 20 с. После прекращения встряхивания включают секундомер, одновременно отмечая объем содержимого цилиндра V и объем оставшейся жидкости V_{ост}. Отмечают время, за которое объем пены уменьшится вдвое — τ_{1/2}. Результаты записывают в таблицу 38.

Далее опыты проводят с растворами, приготовленными в соответствии с таблицей 38. Рассчитывают β (см. опыт 1). По результатам эксперимента строят графики:

1) зависимости максимального объема пены от концентрации желатина;

2) зависимости кратности пены от концентрации желатина;

3) зависимости $\tau_{1/2}$ от концентрации желатина.

Делают вывод о влиянии концентрации полимера на устойчивость пены.

Опыт 4. Зависимость пенообразующей способности желатина от pH среды.

В 8 пронумерованных колбочек вместимостью 50 см^3 вносят по 25 см^3 свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина. Затем добавляют $0,1 \text{ моль/дм}^3$ растворы HCl или NaOH в соответствии с таблицей 39. Аккуратно перемешивают растворы, не допуская образования пены. Измеряют pH раствора.

В цилиндр на $50\text{--}100 \text{ см}^3$ с помощью пипетки вносят 10 см^3 раствора желатина. Закрывают пробкой и встряхивают в течение 20 с. После прекращения встряхивания включают секундомер, одновременно отмечая объем содержимого цилиндра V и объем оставшейся жидкости ($V_{\text{ост}}$). Отмечают время, за которое объем пены $V_{\text{п}}$ уменьшится вдвое — $\tau_{1/2}$. Результаты записывают в таблицу 39.

Таблица 39

Зависимость пенообразующей способности желатина от pH среды

№ колбы	Объем $0,1 \text{ моль/дм}^3$ HCl, см^3	Объем $0,1 \text{ моль/дм}^3$ NaOH, см^3	pH раствора		V , см^3	$V_{\text{ост}}$, см^3	$V_{\text{п}}$, см^3	$\tau_{1/2}$, с	β
			расч.	изм.					
1	2,35	—	3,0						
2	1,69	—	3,5						
3	1,12	—	4,0						
4	0,59	—	4,5						
5	0,32	—	5,1						
6	—	0,15	7,0						
7	—	0,38	9,0						
8	—	1,99	11,0						

Таким же образом проводят опыты с остальными растворами желатина. Рассчитывают кратность пены β (см. опыт 1). По результатам эксперимента строят графики:

1) зависимости максимального объема пены от pH раствора;

2) зависимости кратности пены от pH раствора;

3) зависимости $\tau_{1/2}$ от pH раствора.

Делают вывод о влиянии pH раствора на пенообразующую способность белка.

Опыт 5. Проведение гашения пен с использованием пеногасителей

В два чистых пронумерованных цилиндра объемом 50–100 см³ с помощью пипетки на 10 см³ вносят 10 см³ 0,01 моль/дм³ раствора олеата натрия, одновременно встряхивают в течение 20 с. Определяют максимальный объем пены V_p . Затем в один цилиндр добавляют 2 капли концентрированной HCl, а во второй — 2 капли ацетона. Отмечают время, прошедшее от момента добавления пеногасителя до полного разрушения пены τ . Данные заносят в таблицу 40.

Таблица 40

**Исследование влияния природы пеногасителя
на устойчивость пены**

№	Пенообразователь	V , см ³	$V_{ост}$, см ³	V_p , см ³	Пеногаситель	τ , с
1	10 см ³ 0,01 моль/дм ³ раствора олеата натрия				HCl	
2	10 см ³ 0,01 моль/дм ³ раствора олеата натрия				ацетон	
3	10 см ³ 1% раствора желатина				HCl	
4	10 см ³ 1% раствора желатина				ацетон	

Аналогично проводят гашение пены, стабилизированной 1%-ным раствором желатина (получение пены см. опыт 3). Данные заносят в таблицу 40.

Делают вывод об эффективности пеногасителей. Объясняют механизм разрушения пены концентрированной HCl и ацетоном.

По результатам наблюдений делают вывод о влиянии различных факторов (указывают их) на устойчивость пены.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы и описание цели ее выполнения, краткий конспект теоретической части, краткое описание методики проведения опытов, заполненные таблицы, выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие системы называются пенами? Какую структуру имеют пены?
2. Назовите методы получения пен.
3. Являются ли пены термодинамически устойчивыми системами?
4. В чем заключается агрегативная устойчивость пен?
5. В чем заключается седиментационная устойчивость пен? Как ее повысить? Какие вещества используют в качестве пенообразователей?
6. Где применяются пены?
7. Назовите методы разрушения пен.

Работа 4.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ И ПОРОШКОВ

Цели работы. 1. Исследование кинетики седиментации глинистой суспензии методом непрерывного взвешивания осадка. 2. Определение фракционного состава.

Краткие теоретические положения. *Седиментационный анализ* состоит в экспериментальном получении *кривой седиментации*, т. е. зависимости массы осадка m дисперсной фазы от времени осаждения τ .

Если сферическую частицу, радиус которой r и плотность ρ , поместить в жидкость, плотность которой равна ρ_0 , а вязкость η , на нее будет действовать сила тяжести (седиментация).

$$F_{\text{сед}} = V(\rho - \rho_0) \cdot g, \quad (5.5)$$

где V — объем частицы, равный $4/3 \pi r^3$; g — ускорение свободного падения.

Как только частица станет оседать, возникнет противодействующая сила — сила трения $F_{\text{тр}}$:

$$F_{\text{тр}} = B \cdot U, \quad (5.6)$$

где B — коэффициент трения; U — скорость оседания.

Вначале частица движется ускоренно, так как при малых скоростях сила тяжести превышает силу трения. По мере увеличения скорости движения сила трения возрастает и в некоторый момент достигается равенство $F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}}$, при котором частицы начинают двигаться с постоянной скоростью. Время, которое для этого требуется,

пренебрежимо мало. Так, для частиц кварца радиуса 50 мкм это время составляет $3,4 \cdot 10^{-3}$ с, а для частиц радиусом 1 мкм — $1,7 \cdot 10^{-6}$ с.

Исходя из приведенных выше уравнений

$$U_{\text{сед}} = \frac{V(\rho - \rho_0) \cdot g}{B}. \quad (5.7)$$

В соответствии с законом Стокса, $B = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r$ и учитывая, что $V = 4/3 \pi r^3$, получим

$$U_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (5.2)$$

Таким образом, скорость седиментации прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы. Следовательно, частицы разных размеров оседают с разными скоростями: чем больше частица, тем больше скорость ее оседания.

Если экспериментально определить скорость оседания, можно легко рассчитать радиус частицы

$$r = \sqrt{\frac{9U_{\text{сед}}\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (5.3)$$

Так как величины η , g , ρ и ρ_0 характеризуют систему и от дисперсности не зависят, можно записать

$$r = K\sqrt{U_{\text{сед}}}. \quad (5.8)$$

Это уравнение справедливо только для условий, при которых выполняется закон Стокса, а именно:

- 1) частицы имеют сферическую форму,
- 2) движутся ламинарно, независимо друг от друга и с постоянной скоростью,
- 3) трение является внутренним для дисперсионной среды.

Эти условия выполняются только для систем, в которых размеры частиц лежат в пределах 10^{-5} – 10^{-2} см.

Если размеры частиц превышают 10^{-2} см, при их оседании достигается высокая скорость, разрывается слой дисперсной фазы, облегающий частицу, за движущейся частицей создаются завихрения, обуславливающие разность давлений, которая тормозит движение частиц. В результате этого ламинарный режим движения нарушает-

ся — возникает турбулентность. Если сила тяжести превышает силу трения, движение становится *равноускоренным*, а следовательно, приведенное выше уравнение становится неприменимым.

Если размеры частиц меньше 10^{-5} см, то такие частицы участвуют в броуновском движении, следствием которого является диффузия, направленная противоположно седиментации, кроме того, на движение таких частиц сильно влияют конвекционные тепловые потоки.

На седиментацию отдельной частицы не должны влиять соседние частицы. Чтобы избежать взаимного влияния частиц, необходимо проводить седиментацию в достаточно разбавленных суспензиях (с концентрацией не выше 1%). Конечно, если взять еще более разбавленную суспензию, межчастичные взаимодействия будут проявляться еще в меньшей степени. Но чем более разбавленная суспензия, тем меньше масса осадка и тем больше ошибка измерения.

Таким образом, в седиментационном анализе используют суспензии, размеры частиц в которых лежат в пределах от 10^{-5} до 10^{-2} см, а концентрация составляет 0,5–0,6%.

Важным условием применимости седиментационного анализа является полная смачиваемость частиц жидкостью, в которой они оседают. В этом случае на поверхности твердых частиц образуется слой из молекул жидкости, перемещающийся вместе с частицей. При движении частиц происходит скольжение между двумя слоями жидкости (а не между твердой поверхностью и жидкостью) и в уравнении Стокса величина η действительно представляет собой коэффициент вязкости жидкости. Кроме того, следует иметь в виду, что на несмачивающихся частицах обычно образуются воздушные пузырьки, искажающие результаты определения. Наконец, если частицы плохо смачиваются средой, то происходит агрегация частиц, что также искажает результаты анализа. Если исследуемое вещество не смачивается данной жидкостью, необходимо добавить смачиватель (обычно вводят какое-либо поверхностно-активное вещество).

Седиментационный анализ монодисперсных порошков. Если принять, что Q — общая масса дисперсной фазы; H — первоначальная высота столба суспензии; то Q/H

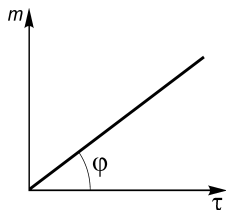


Рис. 53
График
седиментации
монодисперсной
системы

показывает массу частиц, находящихся в столбе жидкости, высота которого равна 1.

Если частицы оседают со скоростью $U_{\text{сед}}$, то за время τ они осядут на высоту h , которая равна произведению $U_{\text{сед}} \cdot \tau$. Следовательно, масса частиц, осевших за время τ , обозначим ее m , определяется уравнением

$$m = \frac{Q}{H} \cdot U \cdot \tau. \quad (5.9)$$

График седиментации $m = f(\tau)$ представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат (рис. 53). Тангенс угла наклона ϕ характеризует скорость накопления осадка

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{Q \cdot U}{H} = k = \text{const.} \quad (5.10)$$

При достижении времени $\tau = \frac{H}{U}$ порошок переходит в осадок ($m = Q$).

Так как суспензия монодисперсна ($r = \text{const}$), частицы оседают с одинаковой скоростью. Поэтому граница осветления будет четкой и определить скорость оседания можно по скорости движения этой границы

$$U_{\text{сед}} = \frac{h}{\tau}, \quad (5.11)$$

где h — высота, на которую опустилась граница за время τ .

Тогда радиус частиц можно рассчитать по формуле:

$$r = K \sqrt{\frac{h}{\tau}}, \quad (5.12)$$

где

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}.$$

Седиментационный анализ полидисперсных порошков. Все реальные порошки *полидисперсны* и поэтому оседают с различными скоростями. Четкой границы осветления суспензии не наблюдается — крупные частицы осаждаются быстрее, мелкие — медленнее. Поэтому кривая седиментации полидисперсной системы $m = f(\tau)$ имеет вид, представленный на рис. 54.

Тангенсы углов наклона φ касательных к кривой седиментации определяют скорости седиментации соответствующих фракций частиц.

Зная скорости оседания частиц отдельных фракций, можно рассчитать их радиусы. Так как большинство реальных порошков имеют частицы неправильной формы, по уравнению

$$r = K \sqrt{U_{\text{сед}}}$$

можно рассчитать только *эквивалентный радиус* частиц сферической формы, оседающих с такой же скоростью, что и реальные частицы. Построением интегральной, а затем дифференциальной кривой распределения частиц полидисперсной системы по их радиусам заканчивается седиментационный анализ.

Построение кривой седиментации. Для построения кривой седиментации обычно используются торзионные весы. С их помощью определяют массу частиц, оседающих на чашечку весов, помещенную в стеклянный цилиндр с исследуемой суспензией на расстояние h от поверхности жидкости. Отмечают показания весов с интервалами времени 30 с, а затем их увеличивают до 1 мин, 3 мин, 5 мин по мере того как изменение массы замедляется.

В идеальном случае эксперимент заканчивается, когда масса осадка достигает количества порошка, взятого для приготовления суспензии. Но допустимо заканчивать измерения, когда изменение массы за 10 мин составляет не более 2–3 мг, или когда на чашечку весов выпадет не менее 75% исходного количества порошка.

Таблица 41

Экспериментальные данные седиментации талька в воде

τ , мин	0,5	1	2	4	6	8	12	16	18
m_i , мг	8	11	15	21	26	29	34	38	40
Q_i , %	20,0	27,5	37,5	52,5	65,0	72,5	85,0	95,0	100,0

* m_i — масса осадка без массы чашечки весов.

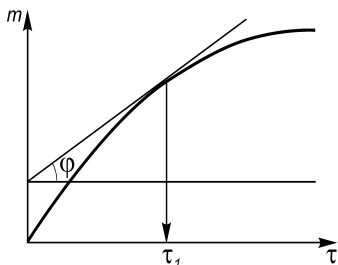


Рис. 54
Кривая седиментации
полидисперсной системы

В таблице 41 приведены экспериментальные данные седиментации талька в воде.

Условия опыта: $h = 0,09$ м; $\eta_{\text{среды}} = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\rho_{\text{талька}} = 2,72 \cdot 10^3$ кг/м³; $\rho_0 = 1,00 \cdot 10^3$ кг/м³.

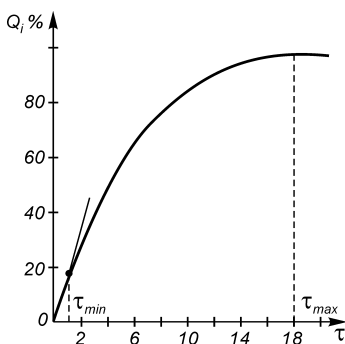


Рис. 55

Седиментационная кривая
осаждения талька в воде

Очевидно, что абсолютные массы осадка в разные моменты времени будут зависеть от исходной массы, поэтому рассчитывают относительные массы в процентах от исходной массы. Из данных таблицы 41 видно, что начиная с 18-й минуты масса осадка на чашечках весов не изменяется, следовательно, к этому моменту времени выпал весь осадок, его массу принимают за максимальную: $m_{\text{max}} = 40$ мг.

В нижней строке таблицы указаны относительные массы выпавшего осадка (Q_i , %) в соответствующие моменты времени:

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\text{max}}} 100\%.$$

Строим седиментационную кривую $Q_i = f(\tau)$ (рис. 55).

Из графика видно, что чем дольше идет осаждение, тем меньше прирост массы осадка. В начальный момент времени частицы разных размеров равномерно распределены в жидкости (перед началом эксперимента суспензия тщательно перемешивается). Чем крупнее частица, тем быстрее она оседает, но мелкие частицы, находящиеся вблизи чашечки весов, оседут скорее, чем крупные, находящиеся у поверхности жидкости, т. е. на расстоянии h от чашечки весов. В результате на чашечке весов будут собираться частицы всех размеров. Поэтому кривая седиментации всегда начинается с прямолинейной зависимости и выходит из начала координат.

Однако через некоторое время τ_{min} , нужное, чтобы самые крупные частицы прошли расстояние h , этих частиц в суспензии не останется. Поэтому в дальнейшем прирост массы осадка уменьшится — линия станет кривой, вы-

пуклой к оси ординат. Время τ_{\min} дает возможность рассчитать радиус самой крупной частицы

$$r_{\max} = K \cdot \sqrt{\frac{h}{\tau_{\min}}}. \quad (5.13)$$

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}.$$

Рассчитаем значение постоянной K , подставив в уравнение данные из условий опыта:

$$K = \sqrt{\frac{9 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{2(2,72 - 1,00) \cdot 10^3 \cdot 9,81}} = 0,516 \cdot 10^{-3} \cdot c^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{1}{2}}.$$

Определим единицы измерения K . Так как

$$Па = \frac{H}{m^2} = \frac{кг \cdot м}{м^2 \cdot с^2},$$

$$[K] = c^{\frac{1}{2}} \cdot м^{\frac{1}{2}}.$$

По рис. 54 находим $\tau_{\min} = 0,2$ мин. Тогда

$$r_{\max} = 0,516 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{0,09}{12}} = 4,47 \cdot 10^{-5} м.$$

В дальнейшем скорость накопления осадка будет уменьшаться, график будет оставаться криволинейным вплоть до установления постоянной массы осадка. В нашем примере это произойдет через $\tau_{\max} = 18$ мин. Такое время потребовалось, чтобы самая маленькая частица, имеющая радиус r_{\min} , с поверхности жидкости осела на чашечку весов, т. е. прошла расстояние h .

Теперь мы можем рассчитать радиус самой мелкой частицы

$$r_{\min} = K \cdot \sqrt{\frac{h}{\tau_{\max}}} = 0,516 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{0,09}{18 \cdot 60}} = 0,47 \cdot 10^{-5} м.$$

Таким образом, мы установили минимальный и максимальный радиусы частиц. Теперь важно установить, в каком соотношении присутствуют частицы разных размеров, т. е. установить фракционный состав порошка. Для этого на основе седиментационной кривой надо построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц.

Построение интегральной кривой распределения $Q_{0,1} = f(r)$. Общее количество порошка, осевшего к произвольному моменту времени τ_1 , равно Q_1 . Проведем касательную к кривой в этой точке. Она отсечет на оси ординат отрезок $Q_{0,1}$. Ордината Q_1 окажется разделенной на две части: $Q_{0,1}$ — масса частиц во фракциях, нацело выпавших к моменту τ_1 , и g_1 — масса частиц во фракциях, выпавших лишь частично.

$$Q_1 = Q_{0,1} + g_1. \quad (5.14)$$

Рассчитаем радиус частиц, прошедших за время τ_1 всю высоту суспензии до чашечки весов

$$r_1 = K \sqrt{\frac{h}{\tau_1}}.$$

Следовательно, $Q_{0,1}$ — это масса частиц, имеющих радиусы больше и равные r_1 : $r \geq r_1$. Аналогично $Q_{0,2}$ — масса порошка

$$r \geq r_2 = K \sqrt{\frac{h}{\tau_2}}.$$

Обычно касательные проводят к наиболее выпуклым точкам кривой седиментации. Однако часто их проводят к точкам, отвечающим моментам времени, когда измерялась масса осадка. Все необходимые данные для построения кривых распределения, приведены в таблице 42.

Т а б л и ц а 42

Результаты обработки данных седиментации талька в воде

τ_1 , мин	Q_1 , %	$Q_{0,1}$, %	$r_1 \cdot 10^5$, м*	$\Delta Q_{0,1}$, %	$\Delta r_1 \cdot 10^5$, м	$F = \frac{\Delta Q_{0,1}}{\Delta \tau_1} \cdot 10^5$	$r_1 \cdot 10^5$, м
0,5	20,0	9,0	2,83	9,0	1,64	5	3,65
1	27,5	14,5	2,00	5,5	0,83	6,63	2,42
2	37,5	19,5	1,41	5,0	0,59	8,5	1,71
4	52,5	25,5	1,00	6,0	0,41	14,6	1,21
6	65,0	37,0	0,82	11,5	0,18	63,9	0,91
8	72,5	42,5	0,71	5,5	0,11	50,0	0,77
12	85,0	51,6	0,58	9,1	0,13	70,0	0,65
16	95,0	57,8	0,50	6,2	0,08	77,5	0,54
18	100	100	0,47	42,2	0,03	1406	0,49

* В столбце 4 указаны значения самого маленького радиуса среди частиц, полностью выпавших к данному моменту времени.

На рис. 56 представлена интегральная кривая распределения. Каждая ордината указывает процентное содержание частиц, обладающих радиусом, равным или большим указанного на оси абсцисс. Интегральная кривая распределения позволяет определить процентное содержание фракций. Например, для фракции, содержащей частицы с радиусами от r_1 до r_2 оно равно

$$\Delta Q_{0,1} = Q_{0,2} - Q_{0,1}.$$

Более наглядное представление о распределении частиц по размерам дает дифференциальная кривая распределения.

Построение дифференциальной кривой распределения $F\% = f(r)$. Дифференциальная кривая распределения частиц представляет собой зависимость массовой функции распределения

$$F = \left[\frac{\Delta Q_{0,1}}{\Delta r_1} \right]$$

от радиуса частиц.

Для построения графика функции $F\% = f(r)$ можно использовать интегральную кривую, определяя приращение ΔQ_1 для серий фракций Δr_1 . Полученное значение F относят к среднему для данной фракции радиусу.

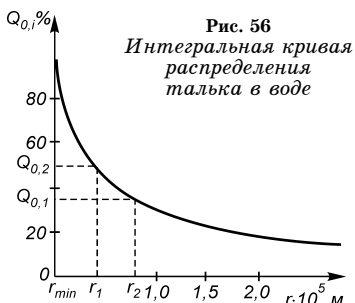
Дифференциальную кривую можно построить и непосредственно из кривой седиментации, определяя $\Delta Q_{0,1}$ как отрезки, отсекаемые соседними касательными на оси ординат, например, $\Delta Q_{0,1} = Q_{0,2} - Q_{0,1}$. Для нахождения $\Delta r_i = r_2 - r_1$ необходимо определить радиусы частиц, осевших к моментам времени τ_1 и τ_2 .

Воспользуемся таблицей 42. Столбец 5 в ней $\Delta Q_{0,1}$ — разница масс фракций, полностью осевших к определенным моментам времени.

Столбец 6 — разница радиусов наименьших частиц в этих фракциях.

Столбец 7 — это значение функции F .

Столбец 8 — средний радиус данной фракции, именно к нему относят F .



Например, $\Delta Q_{0,1} = Q_{0,1} - 0 = 9,0 - 0 = 9,0$

$$\Delta r_1 = r_{\max} - r_1 = (4,47 - 2,83) \cdot 10^{-5} = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ м}$$

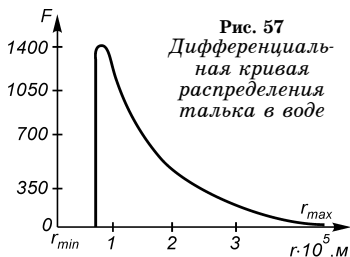
$$r_{\text{ср},1} = \frac{(4,47 + 2,83) \cdot 10^{-5}}{2} = 3,65 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta Q_{0,2} = 14,5 - 9,0 = 5,5$$

$$\Delta r_2 = (2,83 - 2,00) \cdot 10^{-5} = 0,83 \cdot 10^{-5} \text{ и т. д.}$$

Дифференциальная кривая представлена на рис. 57.

Площадь под всей кривой равна массе всех частиц в системе (100%). Радиус, отвечающий максимуму на кривой, показывает, какого радиуса частицы наиболее рас-



пространены в данной системе. Чем более четко выражен максимум на кривой, тем более неравномерно распределены частицы по размерам. Для того чтобы определить процентное содержание фракций частиц с заданными радиусами, надо провес-

ти вертикаль до пересечения с кривой. Площади под кривой, ограниченные этими линиями, характеризуют процентное содержание соответствующих фракций.

В результате седиментационного анализа данной системы мы установили следующее:

- 1) минимальный радиус частиц составляет $0,47 \cdot 10^{-5}$ м;
- 2) максимальный радиус равен $4,47 \cdot 10^{-5}$ м;
- 3) процентное содержание отдельных фракций с радиусом частиц: от $0,47 \cdot 10^{-5}$ м до $1,0 \cdot 10^{-5}$ составляет 72,5%; от $1,0 \cdot 10^{-5}$ м до $1,5 \cdot 10^{-5}$ составляет 10%; от $1,5 \cdot 10^{-5}$ м до $2,0 \cdot 10^{-5}$ м составляет 4%; от $2,0 \cdot 10^{-5}$ м до $2,5 \cdot 10^{-5}$ м составляет 3%; больше $2,5 \cdot 10^{-5}$ м составляет 10,5%.

Приборы и реактивы. 1. Седиментометр. 2. Мешалка. 3. Секундомер. 4. Пипетка. 5. Исходная суспензия глины в воде ($c_0 > 50$ мг/дм³).

Порядок выполнения работы. Из исходной суспензии готовят рабочую суспензию. Необходимый объем исходной суспензии рассчитывают по формуле:

$$V_0 = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_0},$$

где c_1 — содержание сухого вещества в 1 дм^3 рабочей суспензии, принимают равным 20 мг/дм^3 ; V_1 — объем рабочей суспензии, принимают равным 2 дм^3 ; c_0 — содержание сухого вещества в 1 дм^3 исходной суспензии (указывает лаборант).

Исходную суспензию тщательно перемешивают, наливают рассчитанный объем в цилиндр и разбавляют дистиллированной водой до 2 дм^3 .

Цилиндр с суспензией ставят в седиментометр и суспензию в цилиндре тщательно перемешивают в течение 3 мин. Перемешивание проводят мешалкой, представляющей собой стержень, к концу которого припаяна круглая пластинка со сквозными отверстиями. Мешалку перемещают плавными движениями. Затем мешалку вынимают и в перемешанную суспензию (твердые частицы в ней *равномерно* распределены по объему жидкости) сразу опускают чашечку седиментометра на глубину 10 см ($h = 10 \text{ см}$), после чего арретируют весы.

В момент начала движения отсчетной шкалы под действием оседающих частиц включают секундомер и записывают начальное положение шкалы седиментометра. Дальнейшую запись показаний прибора производят в следующие моменты времени: 1, 5; 2; 2,5; 3,0; 4; 4,5; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 60; 75; 90; 105; 120; 140 мин.

Данные анализа записывают в таблицу 43.

По окончании опыта арретир весов закрывают и суспензию сливают в специальный сосуд.

Т а б л и ц а 43

Экспериментальные данные седиментационного анализа

№	Время оседания частиц от начала опыта, мин	Показания шкалы седиментометра	Масса осадка m , мг	Относительная масса осадка Q , %

Обработка экспериментальных данных. Относительную массу осадка Q в данный момент времени рассчитывают по формуле:

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\max}} 100\%,$$

где m — масса осадка на чашечке весов в данный момент времени; Q_{\max} — максимальная масса осадка на чашечке

весов, она равна массе всех частиц, которые находятся в столбе жидкости над чашечкой весов.

$$Q_{\max} = S \cdot h \cdot c \frac{\rho - \rho_0}{\rho},$$

где S — площадь чашечки весов, см^2 ; h — высота слоя суспензии над чашечкой, см ; в данной работе $h = 10 \text{ см}$; c — содержание сухого вещества в рабочей суспензии, мг/дм^3 , ρ_0 — плотность дисперсионной среды (в данной работе воды — $\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$; $1,00 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; ρ — плотность частиц дисперсной фазы, в данной работе — глины $\rho = 2,54 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

По результатам анализа строят кривую седиментации в координатах $Q\% - \tau$ (мин). При этом в случае необходимости осуществляют интерполяцию так, чтобы получилась возможно более плавная кривая. Определяют максимальный r_{\max} и минимальный r_{\min} радиусы частиц суспензии по кривой седиментации и уравнению (5.13).

В уравнение (5.13) подставляют значение τ в с, h в см; вязкость воды принимают равной $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, радиусы выражают в метрах. Затем проводят построение интегральной кривой распределения $Q_{0,1} = f(r)$ и дифференциальной кривой распределения $F\% = f(r)$. Необходимое для построения кривых данные сводят в таблицу 43.

По виду полученной дифференциальной кривой распределения делают вывод о фракционном составе исследуемой суспензии.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели выполнения работы, конспект теоретической части, краткое описание методики проведения опыта, заполненные таблицы, графики $Q\% - \tau$ (мин), $Q_{0,1} = f(r)$, $F\% = f(r)$, вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие системы называются суспензиями? Какие размеры имеют частички дисперсной фазы в суспензиях?
2. В чем заключается седиментационный анализ суспензий и порошков?
3. Как на основе кривой седиментации определить максимальный и минимальный радиусы частиц дисперсной фазы?
4. Что такое интегральная кривая распределения и как ее построить?
5. Какие сведения можно получить из дифференциальной кривой распределения?



ГЛАВА ШЕСТАЯ

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА

Цель работы. Определение удельной поверхности активированного угля.

Краткие теоретические положения. Удельной поверхностью адсорбента $S_{уд}$ называется поверхность 1 г адсорбента. Удельная поверхность является важной характеристикой адсорбентов, так как она определяет их пористость и способность адсорбировать вещества.

В данной работе для определения удельной поверхности адсорбента находят две величины: максимальную избыточную адсорбцию Γ_{max} поверхностно-активного вещества на 1 см² поверхности *адсорбент–раствор* и максимальную адсорбцию a_{max} этого же вещества 1 г адсорбента. Удельная поверхность адсорбента равна отношению количества адсорбтива a_{max} , адсорбированного неизвестной поверхностью адсорбента массой 1 г, к количеству адсорбтива Γ_{max} , адсорбированного 1 см² поверхности адсорбента:

$$S_{уд} = \frac{a_{max}}{\Gamma_{max}} \text{ см}^2/\text{г}. \quad (6.1)$$

Значение Γ_{max} находят, определив экспериментально зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации. При этом получают значение максимальной адсорбции на границе *раствор–воздух*, которое может быть использовано и в случае адсорбции на границе *адсорбент–раствор*. Это объясняется тем, что при максимальной адсорбции молекулы адсорбтива образуют мономолекулярный слой с плотной упаковкой (частокол Ленгмюра), число молей ПАВ, адсорбированных 1 см² поверхности (Γ_{max}) зависит только от площади молекулы и не зависит от природы поверхности адсорбента.

Для определения a_{max} растворы ПАВ приводят в соприкосновение с адсорбентом. В результате адсорбции ПАВ уменьшается концентрация раствора и увеличивается его поверхностное натяжение. По значению поверхностного натяжения раствора после адсорбции можно установить концентрацию в нем ПАВ.

Значение адсорбции a находят по разности концентраций адсорбтива в растворе до и после адсорбции. Определив адсорбцию из серии растворов, можно построить график изотермы адсорбции в координатах « $1/a-1/c$ ». Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, есть величина, обратная a_{max} .

Приборы и реактивы. 1. Технические весы. 2. Фарфоровая ступка. 3. Конические колбы с пробками на 100 см³ — 10 шт. 4. Мерные колбы на 100 см³ — 5 шт. 5. Градуированные пипетки на 2, 5, 10, 25 и 50 см³. 6. Фильтровальная бумага. 7. Раствор изоамилового спирта (0,5 моль/дм³). 8. Активированный уголь. 9. Сталагмометр с резиновой грушей. 10. Штатив. 11. Химический стакан на 50 см³.

Порядок выполнения работы.

1. Путем разбавления исходного раствора изоамилового спирта $c = 0,5$ моль/дм³ в мерных колбах на 100 см³ готовят пять растворов изоамилового спирта, концентрация которых c_0 указана в таблице 44.

2. Навеску около 6 г активированного угля измельчают в фарфоровой ступке так, чтобы не было зерен крупнее 1 мм, и не образовывалась излишне тонкая пыль. На технических весах берут 5 навесок угля массой 1 г каждая. Каждую навеску всыпают в отдельную коническую колбу на 100 см³.

3. Из каждого приготовленного раствора изоамилового спирта пипеткой отбирают по 50 см³ раствора и переносят в конические колбы с навеской угля. Колбы закрывают пробками и оставляют на 60 мин для установления адсорбционного равновесия, взбалтывая содержимое колб через каждые 5 мин.

4. Пока идет процесс адсорбции, определяют поверхностное натяжение исходных пяти растворов сталагмометрическим методом. Методика измерения поверхностного натяжения описана в главе 1 (работа 1).

5. По истечении 40 мин адсорбции растворы фильтруют и измеряют поверхностное натяжение растворов после адсорбции. Результаты измерений заносят в таблицу 44.

Т а б л и ц а 44

Исходные данные и результаты эксперимента

Номер колбы	1	2	3	4	5
Концентрация приготовленных растворов изоамилового спирта до адсорбции, c_0 , моль/дм ³	0,02	0,05	0,1	0,25	0,5
Поверхностное натяжение растворов до адсорбции, σ , Дж/м ²					
Поверхностное натяжение растворов после адсорбции, σ' , Дж/м ²					
Γ , моль/м ²					
$1/\Gamma$, м ² /моль					
$1/c_0$, дм ³ /моль					
Концентрация растворов после адсорбции, $c_{\text{равн}}$, моль/дм ³					
$(c_0 - c_{\text{равн}})$, моль/дм ³					
Адсорбция, a , моль/г					
$1/a$, г/моль					
$1/c_{\text{равн}}$, дм ³ /моль					

Обработка экспериментальных данных.

1. На одном графике строят изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(c_0)$ до адсорбции и $\sigma' = f'(c_0)$ после адсорбции.

2. Пользуясь изотермой поверхностного натяжения до адсорбции, находят значения Γ_{max} . Для этого к каждой из пяти точек на изотерме $\sigma = f(c_0)$ проводят касательную и рассчитывают величину Γ по уравнению Гиббса, принимая во внимание, что тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс $\text{tg}\beta = -Z/c_i$ (рис. 58):

$$\Gamma = -\frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = -\frac{c_i}{RT} \cdot \text{tg}\beta = \frac{Z}{RT},$$

где Z — отрезок, отсекаемый на оси ординат горизонтальной прямой, проведенной через точку i , и касательной к данной точке.

Рассчитывают значения $1/\Gamma - 1/c_0$. По полученным данным строят изотерму адсорбции в координатах « $1/\Gamma - 1/c_0$ » и графически определяют Γ_{max} .

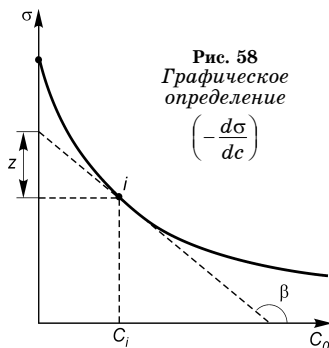
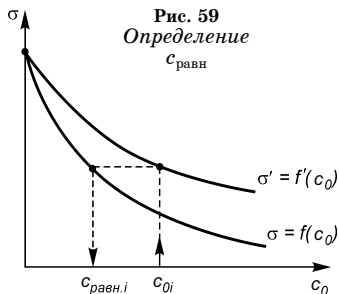


Рис. 58
Графическое
определение
 $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)$



мые, параллельные оси абсцисс, до пересечения с кривой $\sigma = f(c_0)$ (рис. 59). Значения $c_{\text{равн}}$ заносят в таблицу.

4. Находят разность между исходной и равновесной концентрациями ($c_0 - c_{\text{равн}}$) адсорбтива и рассчитывают адсорбцию изоамилового спирта на угле:

$$a = \frac{(c_0 - c_{\text{равн}}) \cdot V}{m}, \text{ моль/г,}$$

где m — масса адсорбента, г; V — объем раствора, из которого ведут адсорбцию, дм^3 .

5. Рассчитывают значения $1/a - 1/c_{\text{равн}}$. По полученным данным строят изотерму адсорбции в координатах « $1/a - 1/c_{\text{равн}}$ » и графически определяют $a_{\text{мах}}$.

6. Вычисляют удельную поверхность адсорбента (в $\text{см}^2/\text{г}$) по уравнению (6.1).

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, графики изотерм поверхностного натяжения и изотерм адсорбции (на миллиметровой бумаге), результаты расчетов, вывод.

Работа 2. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Цели работы. 1. Количественное изучение адсорбции ионов кадмия из водных растворов на оксиде алюминия. 2. Графическое определение постоянных величин уравнения Ленгмюра.

Краткие теоретические положения. Адсорбция из растворов сильных электролитов на твердых адсорбентах

3. Определяют концентрацию изоамилового спирта в момент наступления адсорбционного равновесия. Для этого на кривой $\sigma' = f'(c_0)$ через точки, соответствующие значениям поверхностного натяжения σ' после адсорбции при данной исходной концентрации c , проводят пря-

называется ионной. В этом случае растворенное вещество адсорбируется из раствора в виде ионов.

Для твердого порошкообразного пористого адсорбента, имеющего значительную поверхность раздела фаз, количественно адсорбцию растворенного вещества выражают по отношению к единице массы адсорбента:

$$a = \frac{v}{m} = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}, \quad (6.2)$$

где a — количество вещества, адсорбированного одним граммом адсорбента; v — количество адсорбированного вещества, моль; m — масса адсорбента, г; V — объем раствора, из которого идет адсорбция, дм^3 ; c_0 — концентрация раствора до контакта с адсорбентом, моль/ дм^3 ; c — концентрация раствора после наступления адсорбционного равновесия.

Изучение адсорбции ионов кадмия на твердом адсорбенте основано на определении концентрации раствора до и после его контакта с адсорбентом. Концентрацию ионов Cd^{2+} можно определить методом комплексонометрического титрования исследуемого раствора трилоном Б в присутствии индикатора — эриохрома черного Т.

Определив адсорбцию из серии растворов различной концентрации, можно построить изотерму адсорбции в координатах « a – c », характеризующую зависимость количества адсорбированного вещества от его равновесной концентрации. Для аналитического описания хода изотермы адсорбции наряду с другими применяют уравнение Ленгмюра:

$$a = a_{\max} \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}, \quad (6.3)$$

где K — постоянная адсорбционного равновесия; a_{\max} — максимальное значение адсорбции.

Уравнение Ленгмюра можно привести к линейному виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\max}} + \frac{1}{a_{\max} \cdot K} \cdot \frac{1}{c}. \quad (6.4)$$

Изотерма адсорбции, построенная в координатах « $1/a$ – $1/c$ », позволяет определить постоянные уравнения Ленгмюра. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен угловому коэффициенту линейной функции, в нашем случае $1/(a_{\max} \cdot K)$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси

ординат, равен $1/a_{\max}$. Зная a_{\max} и $1/(a_{\max} \cdot K)$, находят значение константы K .

Приборы и реактивы. 1. Технические весы. 2. Конические колбы на 100 см³ — 10 шт. 3. Мерные колбы на 100 см³ — 5 шт. 4. Бюретки для титрования на 25 см³. 5. Градуированные пипетки на 2, 5, 10, 25 и 50 см³. 6. Водный раствор нитрата кадмия $c = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. 7. Водный раствор трилона Б $c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. 8. Буферный раствор pH = 10. 9. Индикатор — эриохром черный Т. 10. Фильтровальная бумага. 11. Оксид алюминия.

Порядок выполнения работы. В 5 конических колб на 100 см³ вносят навески оксида алюминия (по 2 г), взятые на технических весах.

В 5 мерных колб на 100 см³ вливают в указанных в таблице 45 количествах раствор соли кадмия $c = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Из приготовленных растворов отбирают пипеткой по 50 см³, переносят в конические колбы с навесками Al₂O₃ и оставляют на 1 ч, взбалтывая содержимое колб через каждые 5–10 мин.

Пока идет процесс адсорбции, определяют концентрацию пяти приготовленных растворов соли кадмия. Для этого в колбу для титрования отбирают аликвотную часть исследуемого раствора нитрата кадмия (для первых трех растворов по 2 см³, для остальных — по 5 см³), приливают 20 см³ дистиллированной воды, 0,5 см³ буферного раствора с pH = 10, индикатор и титруют раствором трилона Б (ТБ) $c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ до перехода окраски от розово-фиолетовой до голубой (без оттенка). Объем трилона Б, затраченный на титрование, заносят в таблицу 45.

По истечении 60 мин адсорбции растворы фильтруют. Определяют концентрацию нитрата кадмия в растворах после адсорбции титрованием трилоном Б с использованием индикатора — эриохрома черного Т. На титрование берут объемы фильтрата, указанные в таблице 45.

Обработка экспериментальных данных.

1. Рассчитывают концентрации приготовленных растворов нитрата кадмия:

$$c_0 = \frac{c_{\text{исх}}(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2) V_{\text{исх}}(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)}{V_{\text{мерной колбы}}}.$$

Т а б л и ц а 45

Исходные данные и результаты эксперимента

Номер колбы	1	2	3	4	5
Навеска адсорбента, г					
Объем исходного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $c = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм ³ , $V_{\text{исх}}$, см ³	5	10	20	50	100
Объем трилона Б, затраченный на титрование исходных растворов соли кадмия, $V_{\text{ТБ}}$, см ³					
Концентрация приготовленных растворов нитрата кадмия, $c_0 \cdot 10^4$, моль/дм ³					
Объем пробы раствора на титрование после адсорбции, $V_{\text{ал.ч.}}$, см ³	20	15	15	5	5
Расход раствора трилона на титрование после адсорбции, V_3 , см ³					
Концентрация $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ после адсорбции, $c \cdot 10^4$, моль/дм ³					
$1/c$, дм ³ /моль					
Адсорбция, a , моль/г					
$1/a$, г/моль					

2. Рассчитывают концентрацию растворов нитрата кадмия после адсорбции:

$$c = \frac{c(\text{ТБ})V_3}{V_{\text{ал.ч}}},$$

где V_3 — объем трилона Б, затраченный на титрование, см³; $V_{\text{ал.ч.}}$ — объем раствора соли, взятый на титрование, см³ (указан в таблице). Расход трилона Б, затраченный на титрование, и концентрацию растворов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ после адсорбции заносят в таблицу 45.

3. Используя полученные данные о концентрации $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ до (c_0) и после (c) адсорбции, для всех пяти проб рассчитывают значение адсорбции по формуле (6.1) и значения $1/a$ и $1/c$. Результаты расчета заносят в таблицу 45.

4. По полученным данным строят изотермы адсорбции в координатах « a – c » и « $1/a$ – $1/c$ ».

5. Пользуясь изотермой, построенной в координатах « $1/a$ – $1/c$ », определяют графически константы уравнения Ленгмюра.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, графики изотермы адсорбции (на миллиметровой бумаге), результаты расчетов, вывод.

Работа 3.
**АДСОРБЦИЯ ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ
ИЗ РАСТВОРОВ
НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ**

Цель работы. Количественное изучение адсорбции пищевых красителей на твердом адсорбенте.

Краткие теоретические положения. Изучение адсорбции пищевого красителя на твердом адсорбенте основано на определении концентрации красителя в растворе до и после контакта с адсорбентом. За уменьшением содержания красителя в растворе после адсорбции можно следить методом спектрофотометрии, определяя оптическую плотность растворов.

По значению оптической плотности раствора после адсорбции можно установить концентрацию в нем красителя. Для этого определяют оптическую плотность серии растворов различной концентрации. По полученным экспериментальным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации, пользуясь которым, находят концентрацию красителя в растворе после адсорбции.

Поскольку свет, проходящий через раствор, не является монохроматическим, необходимо предварительно определить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения.

Значение адсорбции a находят по разности концентраций адсорбтива в растворе до и после адсорбции. Определив адсорбцию из серии растворов, можно построить график изотермы адсорбции в координатах « $\lg a - \lg c$ », а также графически определить постоянные величины уравнения Фрейндлиха.

Вариант 1.
**АДСОРБЦИЯ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ**

Приборы и реактивы. 1. Аналитические и технические весы. 2. Фотометр фотоэлектрический КФК-3. 3. Колические колбы на 100 см^3 — 10 шт. 4. Мерные колбы на 50 см^3 — 5 шт. 5. Градуированные пипетки на 2, 5, 10 см^3 . 6. Пищевой краситель (по указанию преподавателя): красный (E122), зеленый (E142), синий (E132), желтый (E102),

розовый (Е124). 7. Активированный уголь. 8. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовление исходных растворов красителя. На аналитических весах берут навеску пищевого красителя $m \approx 0,1$ г, вносят в мерную колбу на 100 см^3 , доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Разбавлением данного раствора красителя, массовая концентрация которого 1 г/дм^3 , готовят растворы красителя различной концентрации. Для этого в 5 мерных колб на 50 см^3 вливают в указанных в таблице 46 количествах раствор красителя $c = 1 \text{ г/дм}^3$, доводят объем колб до метки дистиллированной водой и перемешивают.

2. Изучение зависимости оптической плотности растворов от концентрации. Для приготовленного раствора № 3 измеряют оптическую плотность относительно воды в интервале значений длины волны $\lambda = 300\text{--}800 \text{ нм}$. Измерения проводят через $30\text{--}40 \text{ нм}$, а найдя границы максимума, измеряют повторно оптическую плотность в этой области через 5 нм . По полученным данным определяют длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света λ_{max} .

Т а б л и ц а 46

Исходные данные и результаты эксперимента

№ раствора	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора красителя $c = 1 \text{ г/дм}^3$, $V_{\text{исх}}, \text{ см}^3$	2	5	10	20	30
Массовая концентрация приготовленных растворов красителей, $c_0, \text{ г/дм}^3$					
Оптическая плотность растворов при λ_{max} до адсорбции, D_0					
Оптическая плотность растворов при λ_{max} после адсорбции, D					
Массовая концентрация растворов красителей после адсорбции, $c, \text{ г/дм}^3$					
$(c_0 - c)$					
Адсорбция, $a, \text{ г/г}$					
$\lg a$					
$\lg c$					

Измеряют на спектрофотометре оптическую плотность оставшихся четырех растворов красителя при λ_{max} , значения заносят в таблицу 46.

3. Изучение адсорбции красителя на угле В 5 конических колб на 100 см^3 вносят навески активированного угля (по 1 г), взятые на технических весах. Каждый из приготовленных растворов красителя (50 см^3) переносят в одну из конических колб с навеской угля и оставляют на 30 мин, взбалтывая содержимое колб через каждые 5 мин.

По истечении 30 мин адсорбции растворы фильтруют. Определяют концентрацию красителей после адсорбции, измеряя оптическую плотность растворов при λ_{max} , значение которой определено до этого.

Обработка экспериментальных данных.

1. Рассчитывают массовую концентрацию приготовленных растворов красителей в г/дм^3 .

2. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации раствора, откладывая по горизонтальной оси концентрацию приготовленных растворов красителей (c_0), а по вертикальной — оптическую плотность растворов при λ_{max} до адсорбции (D_0).

3. По градуировочному графику, при найденных значениях оптической плотности растворов при λ_{max} после адсорбции (D), находят массовую концентрацию растворов красителя после адсорбции (c).

4. Используя значения концентрации красителя в растворе до и после адсорбции, рассчитывают значение адсорбции (в г/г) по формуле (6.2) для всех пяти растворов. Результаты расчета заносят в таблицу 46.

5. Рассчитывают значения $\lg a$ и $\lg c$. По полученным данным строят изотермы адсорбции в координатах « $a-c$ » и « $\lg a-\lg c$ ».

6. Пользуясь изотермой, построенной в координатах « $\lg a-\lg c$ », определяют графически константы уравнения Фрейндлиха.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, результаты расчетов, вывод.

Вариант 2.
**АДСОРБЦИЯ ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ
 НА ЖЕЛАТИНЕ**

Приборы и реактивы. 1. Аналитические и технические весы. 2. Фотометр фотоэлектрический КФК-3. 3. Колические колбы на 100 см^3 — 10 шт. 4. Мерные колбы на 50 см^3 — 5 шт. 5. Градуированные пипетки на 2, 5, 10 см^3 . 6. Пищевой краситель (по указанию преподавателя): желтый (E102), розовый (E124), красный (E122), зеленый (E142), синий (E132). 7. Желатиновые пластинки. 8. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовление исходных растворов красителя

В мерной колбе на 100 см^3 готовят раствор пищевого красителя массовой концентрации 1 г/дм^3 , растворяя 0,1 г красителя в дистиллированной воде.

Разбавлением приготовленного раствора в мерных колбах на 50 см^3 готовят водные растворы красителя различной концентрации, значения которой указаны в таблице 47.

2. Изучение зависимости оптической плотности растворов от концентрации

Для приготовленного раствора № 3 измеряют оптическую плотность относительно воды в интервале значений длины волны $\lambda = 300\text{--}800 \text{ нм}$. Измерения проводят через 30–40 нм, а найдя границы максимума, измеряют повторно

Т а б л и ц а 47

Исходные данные и результаты эксперимента

№ раствора	1	2	3	4	5
Массовая концентрация приготовленных растворов красителя, c_0 , г/дм^3	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6
Оптическая плотность растворов при λ_{max} до адсорбции, D_0					
Навеска желатина, m , г					
Оптическая плотность растворов при λ_{max} после адсорбции, D					
Массовая концентрация растворов красителя после адсорбции, c , г/дм^3					
$(c_0 - c)$					
Адсорбция, a , г/г					
$\lg a$					
$\lg c$					

оптическую плотность в этой области через 5 нм. По полученным данным определяют длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света λ_{\max} .

Измеряют на спектрофотометре оптическую плотность оставшихся четырех растворов красителя при λ_{\max} , значения заносят в таблицу 47.

3. Изучение адсорбции красителя на желатине

В 5 конических колб на 100 см³ помещают желатиновые пластинки (по 0,3–0,4 г). Методика приготовления желатиновых пластинок описана в Приложении. Каждый из приготовленных растворов красителя (50 см³) переносят в одну из конических колб с желатином и оставляют на 30 мин, взбалтывая содержимое колб через каждые 5 мин.

По истечении 30 мин адсорбции определяют концентрацию красителей после адсорбции, измеряя оптическую плотность растворов при λ_{\max} .

Обработка экспериментальных данных.

1. Строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси концентрацию приготовленных растворов красителей c_0 , а по вертикальной — оптическую плотность растворов при λ_{\max} до адсорбции D_0 .

2. По градуировочному графику, при найденных значениях оптической плотности растворов при λ_{\max} после адсорбции D , находят массовую концентрацию растворов красителя после адсорбции c .

3. Используя значения концентрации красителя в растворе до и после адсорбции, рассчитывают значение адсорбции (в г/г) по формуле (6.2) для всех пяти растворов.

Результаты расчета заносят в таблицу.

4. Рассчитывают значения $\lg a$ и $\lg c$. По полученным данным строят изотермы адсорбции в координатах « a – c » и « $\lg a$ – $\lg c$ ».

5. Пользуясь изотермой, построенной в координатах « $\lg a$ – $\lg c$ », определяют графически константы уравнения Фрейндлиха.

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, результаты расчетов, графики изотермы адсорбции (на миллиметровой бумаге), вывод.

Работа 4.
**ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА
 ПРИ СИНТЕЗЕ
 КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Цель работы. Замена ионов, находящихся во внешней сфере координационного соединения, методом ионного обмена.

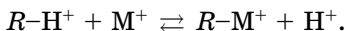
Краткие теоретические положения. Вещества, содержащие ионогенные группы, способные к обмену, называются *ионообменниками* или *ионитами*. В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов иониты делятся на катиониты и аниониты.

Катиониты содержат активные функциональные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, фенольные группы $-\text{OH}$), которые прочно связаны со скелетом смолы, подвижными являются только ионы водорода или заместившие их катионы. В первом случае катионит находится в H-форме, в других случаях — в солевой форме.

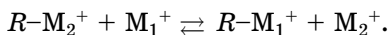
В *анионитах* подвижными могут быть гидроксид-ионы, анионы кислот, группы $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$.

Среди смол отечественного производства чаще всего применяют катиониты: КУ-1, КУ-2, КУ-23 и аниониты: АВ-16, АВ-17, АВ-31.

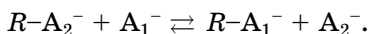
При пропускании через катионит в H-форме раствора, содержащего катионы M^+ , происходит поглощение последних ионитом с освобождением эквивалентного количества катионов водорода.



При прохождении раствора, содержащего ионы M_1^+ , через катионит в солевой форме $\text{R}-\text{M}_2^+$ происходит обмен катионов.

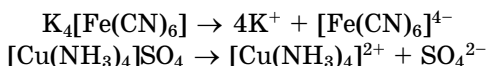


При пропускании через анионит, содержащий анионы A_2^- , происходит процесс



Координационные соединения при растворении в воде полностью подвергаются *первичной диссоциации*, в результате

которой в растворе присутствуют комплексный ион и ионы, находившиеся во внешней сфере, например:



Пропуская раствор комплексного соединения через слой подходящего ионита, можно производить замену ионов внешней сферы.

Оборудование и реактивы. 1. Катионит КУ-2. 2. Анионит АВ-17. 3. Бюретки на 25 см³ с кранами — 2 шт. 4. Стаканы емкостью 100 см³ — 2 шт. 5. Водные растворы: HCl (2 моль/дм³), NaOH (1 моль/дм³), NaNO₃ (2 моль/дм³), CuSO₄ (0,2 моль/дм³), BaCl₂ (0,2 моль/дм³), K₄[Fe(CN)₆] (0,2 моль/дм³), NH₄OH (1:2); HClO₄ (1:5). 6. Индикаторы: метиловый оранжевый; фенолфталеин. 7. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы.

1. Подготовка ионообменных смол.

Прежде всего, сухая ионообменная смола помещается в большой химический стакан, заливается дистиллированной водой и оставляется на двое суток для набухания.

а) Подготовка катионита.

Воду сливают, наливают 2 моль/дм³ HCl и оставляют на сутки. Затем кислоту сливают и зерна смолы промывают декантацией водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Получается катионит в H-форме.

б) Подготовка анионита.

Набухший в воде анионит обливают 1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия и оставляют на сутки. Затем щелочь сливают и анионит промывают водой до нейтральной реакции с фенолфталеином.

Получается анионит в OH-форме.

2. Подготовка ионообменной колонки (рис. 60).

В нижнюю часть бюретки помещают ватный тампон и заполняют водной суспензией

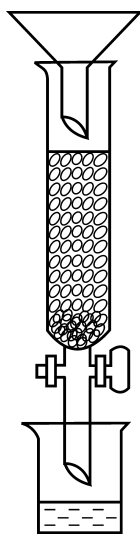


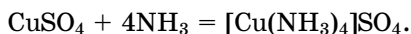
Рис. 60
Ионообменная
колонка

катионита (или анионита), слегка постукивая по бюретке для уплотнения слоя. Высота слоя ионита должна быть около 10 см (внутренний диаметр бюретки около 1 см). Лишнюю воду сливают, оставляя около 0,5 см³.

3. Получение сульфата тетраамминмеди (II) и превращение в нитрат.

а) Получение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.

К 20 см³ раствора сульфата меди концентрацией 0,2 моль/дм³ по каплям приливают разбавленный 1:2 раствор аммиака до полного растворения образующегося осадка основной соли меди (II) и получения раствора сульфата тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ интенсивно синего цвета.



б) Через колонку ОН-анионита пропускают 20 см³ раствора нитрата натрия концентрацией 2 моль/дм³. С помощью крана поддерживают скорость фильтрования раствора около 2 см³ в 1 мин. После этого колонку промывают 20–30 см³ дистиллированной воды.

в) Через анионит, переведенный таким образом в NO_3^- -форму пропускают приготовленный раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ с указанной выше скоростью. В растворе, полученном после фильтрования, делают пробу на отсутствие сульфат-ионов (качественная реакция с (BaCl_2)).

4. Превращение $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

а) Через колонку Н-катионита пропускают 20 см³ раствора нитрата натрия концентрацией 2 моль/дм³. С помощью крана поддерживают скорость фильтрования раствора около 2 см³ в 1 мин. Затем колонку промывают дистиллированной водой (20–30 см³).

б) Через катионит, переведенный таким образом в Na-форму, пропускают 20 см³ раствора гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрацией 0,2 моль/дм³ со скоростью 2 см³ в 1 мин. В растворе, полученном после фильтрования, делают пробу на отсутствие ионов K^+ (реакция с HClO_4).

Форма отчета. Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, уравнения реакций обмена, результаты наблюдений, выводы.

Работа 5.
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
МЕЖФАЗНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ
НА УСТОЙЧИВОСТЬ
ОБРАЗУЕМЫХ ИМИ ЭМУЛЬСИЙ**

Цели работы. 1. Измерение межфазного поверхностного натяжения на границе CCl_4 -водный раствор олеата натрия. 2. Исследование устойчивости эмульсий, образуемых CCl_4 и водными растворами олеата натрия.

Краткие теоретические положения. Наличие над слоем жидкости слоя другой, не смешивающейся с ней жидкости приводит к понижению межфазного поверхностного натяжения. Понижение межфазного поверхностного натяжения тем больше, чем меньше различаются полярности обеих жидкостей.

Для измерения межфазного поверхностного натяжения обычно используется *сталагмометрический метод*. Определение межфазного поверхностного натяжения основано на подсчете числа капель одной жидкости, вытекающей из сталагмометра во вторую жидкость.

Межфазное натяжение рассчитывают по формуле (1.36)

$$\sigma = \sigma_0 \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_0} \cdot \frac{n_0}{n},$$

где σ_0 — поверхностное натяжение воды на границе с воздухом (см. Приложение); ρ_0 — плотность воды (см. Приложение); n_0 — число капель воды, вытекающей из сталагмометра без погружения его в другую жидкость (определяется экспериментально); n — число капель, образующихся при истечении жидкости 1 в жидкость 2; ρ_1 и ρ_2 — плотность жидкостей.

Конструкция сталагмометра и методика измерений подробно описаны в главе 1 (работа 1), а специфические особенности применения метода для определения поверхностного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей перечислены в работе 3 той же главы.

Величина межфазного поверхностного натяжения отражает соотношение между силами взаимодействия молекул несмешивающихся жидкостей, поэтому не может не

влиять на устойчивость образуемых ими эмульсий. Выяснению этого влияния посвящена данная работа.

Оборудование и реактивы. 1. Установка для измерения поверхностного натяжения. 2. Олеат натрия — 1%-ный раствор. 3. Четыреххлористый углерод. 4. Краситель судан-III. 5. Дистиллированная вода. 6. Коническая колба емкостью 50 см³. 7. Мерные колбы на 50 см³ с притертыми пробками — 5 шт. 8. Мерные пипетки на 2, 5, 10, 25 см³. 9. Мерные пробирки на 20 см³ с притертыми пробками — 6 шт. 10. Стаканы емкостью 100 см³ — 2 шт. 11. Штатив для пробирок.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовление растворов. В мерные колбы № 2–6 емкостью 50 см³ вводят 1%-ный раствор олеата натрия в количествах, указанных в таблице 48.

Т а б л и ц а 48

Исходные данные и результаты эксперимента

Показатели	Номер колбы					
	1	2	3	4	5	6
Объем раствора олеата натрия, см ³	0	1	2,5	5	10	25
Концентрация раствора, %	0	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50
Число капель CCl ₄ — n						
Поверхностное натяжение σ , мДж/м ²						
Скорость расслоения эмульсии, см ³ /мин						

Объем раствора во всех колбах доводят до метки добавлением дистиллированной воды.

В колбу или стакан наливают 100 см³ CCl₄ и вносят примерно 5 мг красителя — судана III. Определяют плотность растворов олеата натрия с помощью пикнометра⁵. Плотность CCl₄ и H₂O при температуре опыта берут из таблиц.

2. Определение n_0 . Величина n_0 является важной характеристикой *данного* сталагмометра. Сталагмометр, конструкция которого представлена на рис. 16б, тщательно

⁵ Методику определения плотности см.: «Практикум по физической химии» / Под ред. М. И. Гельфмана. СПб., 2004. С. 188.

промывают хромовой смесью, несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и закрепляют в штативе в вертикальном положении.

Через резиновую трубку, надетую на верхний конец сталагмометра, с помощью груши засасывают дистиллированную воду так, чтобы ее уровень находился выше верхней метки. При вытекании воды в пустой стакан, когда мениск дойдет до верхней метки, начинают отсчет капель до тех пор, пока уровень воды не достигнет нижней метки. Опыт повторяют еще 2 раза и рассчитывают среднее число капель n_0 . Разница между полученными результатами не должна превышать 1–2 капли.

3. Определение межфазного поверхностного натяжения. Стагмометр освобождают от воды, промывают ацетоном и высушивают, после чего заполняют, как это было указано выше, четыреххлористым углеродом. Нижний конец погружают в дистиллированную воду и подсчитывают число капель n вытекающего CCl_4 . По формуле (1.36) рассчитывают межфазное поверхностное натяжение на границе $\text{CCl}_4\text{--H}_2\text{O}$.

Затем сталагмометр снова заполняют CCl_4 и нижний конец его погружают в раствор олеата натрия минимальной концентрации (колба № 2). Подсчитывают число капель CCl_4 и находят межфазное поверхностное натяжение на границе $\text{CCl}_4\text{--раствор олеата натрия}$.

Далее опыты проводят с растворами олеата натрия все возрастающей концентрации (колбы № 3–6). Найденные величины n и значения поверхностного натяжения помещают в таблицу 48.

4. Получение эмульсий и исследование их устойчивости. Устойчивость эмульсий характеризуют скоростью их расслоения, которую определяют путем измерения высоты (объема) расслоившейся фазы через определенные промежутки времени.

В штатив устанавливают 6 мерных пробирок емкостью 20 см^3 с притертыми пробками. В каждую пробирку наливают 8 см^3 CCl_4 (подкрашенного).

В пробирку № 1 наливают 8 см^3 воды, закрывают пробкой и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. Включают секундомер и определяют промежуток времени, через

которое нижний слой станет равным 5 см^3 . Рассчитывают скорость расслоения по формуле

$$v = \frac{\Delta V}{\Delta \tau},$$

где ΔV — объем слоя CCl_4 , равный 5 см^3 .

Далее в пробирку № 2 наливают 8 см^3 раствора олеата натрия из колбы № 2, получают эмульсию и определяют скорость ее расслоения.

Аналогичным образом получают и исследуют эмульсии, полученные из других растворов.

Данные о скоростях расслоения записывают в таблицу 48.

Обработка экспериментальных данных. По результатам эксперимента, приведенным в таблице 48:

1) строят график зависимости межфазного поверхностного натяжения от концентрации раствора олеата натрия: $\sigma_{\text{мф}} = f(c_{\text{ПАВ}})$;

2) строят график зависимости скорости расслоения эмульсии от концентрации олеата натрия: $v = f(c_{\text{ПАВ}})$;

3) делают вывод о влиянии межфазного поверхностного натяжения на устойчивость эмульсий.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы и описание цели ее выполнения, краткие теоретические положения, описание методики эксперимента, заполненную таблицу, графики $\sigma_{\text{мф}} = f(c_{\text{ПАВ}})$ и $v = f(c_{\text{ПАВ}})$ и вывод.

Работа 6.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ

Цели работы. 1. Ознакомление с методикой исследования смачиваемости порошков. 2. Изучение смачиваемости различных порошков заданными жидкостями.

Краткие теоретические положения. Характеристикой смачиваемости твердой поверхности жидкостью является величина краевого угла смачивания θ . Однако его определение в порошках невозможно, так как капля, нанесенная на порошок, сразу впитывается им, образуя соответствующие мениски на поверхности частиц.

Существуют косвенные методы определения смачиваемости. Жидкость, налитая на столбик спрессованного

порошка, впитывается им под действием двух сил — гидростатического давления $P_{\text{гидр}} = \rho_0 g L$ и капиллярного давления

$$P_{\text{кап}} = \frac{2\sigma \cos\theta}{r},$$

где ρ_0 — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести; σ — поверхностное натяжение жидкости; θ — краевой угол смачивания; r — радиус пор, зависящий от степени дисперсности порошка и степени его опрессовки; L — высота столба жидкости над порошком.

Линейная скорость движения жидкости вдоль столбика порошка равна

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r\sigma \cos\theta}{4\eta l}, \quad (6.5)$$

где η — вязкость жидкости; l — расстояние, пройденное жидкостью в порошке за время τ .

Для порошков приблизительно одинаковой дисперсности и одинаковой степени уплотнения при смачиваемости одной и той же жидкостью значения σ , η и r постоянны. Следовательно, скорость пропитки порошка $dl/d\tau$ зависит исключительно от краевого угла смачивания. Чем она больше, тем больше $\cos\theta$. Это позволяет по скорости пропитки порошка жидкостью судить о степени его смачиваемости.

О скорости пропитки судят по уменьшению со временем столбика жидкости h , налитой на спрессованный столбик исследуемого порошка.

$$h = h_0 \cdot e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}. \quad (6.6)$$

Если в уравнение (6.6) подставить $\tau = \tau_0$, то $h = h_0/e$, или $h/h_0 = e = 2,718$.

Таким образом, τ_0 — это время, за которое первоначальный столбик жидкости над порошком уменьшится в 2,718 раз (в « e » раз). Это время легко определить, представив уравнение (6.6) в линейной форме, для чего его необходимо прологарифмировать:

$$\ln h = \ln h_0 - \frac{1}{\tau_0} \tau. \quad (6.7)$$

$\tau_0 = -\text{ctg}\alpha$, где α — угол наклона прямой в координатах $\ln h$ – τ к оси абсцисс. Из уравнения (6.5) следует, что при прочих равных условиях (одинаковая дисперсность, сте-

пень уплотнения порошка, одна и та же жидкость) чем больше скорость пропитки (т. е. чем меньше τ_0), тем больше $\cos\theta$, тем меньше краевой угол смачивания, тем лучше смачивается поверхность. Следовательно, чем меньше время τ_0 , тем больше смачиваемость порошка данной жидкостью.

Оборудование и реактивы. 1. Установка для измерения скорости пропитки порошка. 2. Секундомер. 3. Образцы порошков для исследования (по заданию преподавателя). 4. Жидкость для пропитывания.

Порядок выполнения работы. Исследование ведут в приборе, изображенном на рис. 61. Он представляет собой капсулу 1 в виде трубки диаметром в 1 см и высотой 4 см. Нижняя сторона трубки снабжена приклеенным к ней металлическим патроном 2 с перфорированным дном и внешней винтовой нарезкой. В верхнюю часть на шлифе входит пробка 3, несущая толстостенный изогнутый капилляр 4, градуированный на 100 делений с точностью до 0,1 и заканчивающийся небольшой шлифованной площадкой 5.

Отвесив нужное количество порошка (расчет необходимой навески приведен ниже) и высыпав его в трубку 1, надевают на нее резиновое кольцо на точно измеренной высоте H . Подбирают трубку длиной около полуметра с таким диаметром, чтобы в нее легко проходила капсула: на перфорированное дно патрона с внешней стороны накладывают плотно входящую картонную втулку; поставив трубку вертикально на кусок картона и закрыв капсулу пробкой, бросают ее через трубку до тех пор, пока высота столба порошка не достигнет уровня резинового кольца. Капсула с порошком ввинчивается в гнездо, закрепленное на стенде. На горлышко пробки 3 плотно надета металлическая неподвижная муфточка 6, соединенная с плоским кольцом 7, легко, но плотно насаживаемым на штырь 8, расположенный на стенде. При закрывании трубки 1 пробкой 3 одновременно насаживается на штырь кольцо, что гарантирует устойчивое положение капиллярной трубки.

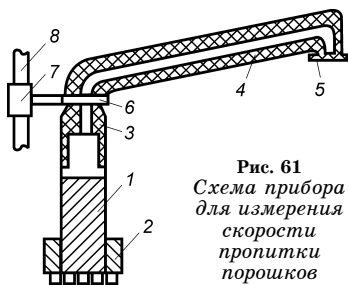


Рис. 61
Схема прибора
для измерения
скорости
пропитки
порошков

Закрепив на стенде прибор, у капсулы удаляют пробку и втулку у дна и на порошок наливают жидкость так, чтобы она образовала сверху небольшой мениск. Быстро надевают пробку 3 с капилляром; жидкость заполняет капилляр, избыток ее вытекает, и на площадке 5 образуется капля; фильтровальной бумагой излишнюю жидкость удаляют так, чтобы образовавшийся в капилляре мениск установился немного ниже нуля. Сразу включают секундомер и ведут наблюдение за скоростью снижения мениска. Данные измерения вносят в таблицу.

Для получения одинакового уплотнения сравниваемых порошков поступают следующим образом. Будем считать степень уплотнения отношение

$$\frac{V_2 - V_1}{V_2} = \delta_1,$$

где V_2 — объем, занимаемый в трубке спрессованным порошком; $V_2 = SH$; S — площадь поперечного сечения трубки; H — высота столбика спрессованного порошка; $V_1 = P/\rho$ — насыпной объем; P — навеска порошка; ρ — плотность порошка.

$$\frac{S \cdot H - \frac{P}{\rho}}{SH} = \delta; \quad SH - \frac{P}{\rho} = \delta SH; \quad \frac{P}{\rho} = SH - \delta SH$$

$$P = \rho SH - \delta SH; \quad P = SH\rho(1 - \delta).$$

Задавшись величинами H и δ , отвечивают нужное количество порошка.

Обработка экспериментальных данных.

1. Из приведенных в таблице значений h находят величины $\ln h$.

2. Строят график зависимости $\ln h = f(\tau)$.

3. Экстраполируют полученную прямую на ось абсцисс.

4. Находят котангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, равный τ_0 .

5. Сравнивают значения τ_0 , полученные для разных порошков, смачиваемых одной и той же жидкостью, и делают вывод об их относительной смачиваемости.

Форма отчета. Отчет должен содержать название работы и описание цели ее выполнения, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, график $\ln h = f(\tau)$, результаты расчетов, вывод.



ПРИЛОЖЕНИЕ

І. ПЛОТНОСТЬ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

$t, ^\circ\text{C}$	15	16	17	18	19
$\rho, \text{г/см}^3$	0,99913	0,99897	0,99880	0,99862	0,99843

$t, ^\circ\text{C}$	20	21	22	23	24	25
$\rho, \text{г/см}^3$	0,99823	0,99802	0,99780	0,99756	0,99732	0,99707

ІІ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

	Температура, $^\circ\text{C}$						
	0	10	20	30	40	50	60
$\sigma, \text{мДж/м}^2$	75,620	74,220	72,750	71,150	69,550	67,910	66,170

ІІІ. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Темпера- тура, $^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$		Темпера- тура, $^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	
	0,02 моль/дм ³	0,01 моль/дм ³		0,02 моль/дм ³	0,01 моль/дм ³
15	0,002243	0,001147	21	0,002553	0,001305
16	0,002294	0,001173	22	0,002606	0,001332
17	0,002345	0,001199	23	0,002659	0,001359
18	0,002397	0,001225	24	0,002712	0,001386
19	0,002449	0,001251	25	0,002765	0,001413
20	0,002501	0,001278			

IV. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛАСТИНОК ЖЕЛАТИНА

Готовят 3 дм³ раствора уксусной кислоты, $c = 0,01$ моль/дм³, и охлаждают до 10°C. При этой температуре в 1,5 дм³ этого раствора вносят 25 г желатина и оставляют на 0,5 ч, часто перемешивая стеклянной палочкой. После этого сливают раствор и повторно заливают желатин оставшимся раствором кислоты. Далее сливают раствор кислоты и заливают на 10–15 мин дистиллированной водой (операцию повторяют 2–3 раза).

Желатин отфильтровывают на воронке Бюхнера, вставленной в колбу Бунзена, соединенную с водоструйным насосом (фильтруют под вакуумом); на фильтре промывают 2–3 раза холодной (5–6°C) дистиллированной водой.

После этого набухший желатин переносят в термостойкий стакан и расплавляют при нагревании на водяной бане при температуре не выше 40°C. Для предохранения от загнивания добавляют примерно 0,1 г дихромата калия.

Так как с обычного стекла желатин снимается с трудом, теплый раствор выливают на горизонтально расположенную чистую поверхность органического стекла слоем толщиной 0,5–1 мм. Спустя двое суток пленку желатина снимают и разрезают на пластинки нужных размеров.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. С. 512.
Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. СПб.: Лань, 2003. С. 336.
Гельфман М. И., Юстратов В. П. Химия. СПб.: Лань, 2000. С. 480.
Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Коллоидная химия. М.: Химия, 1991. С. 336.
Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М.: Высшая школа, 1983. С. 215.
Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1988. С. 464.
Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. М.: Химия. 1963. С. 184.



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДсорбция	5
Теоретическая часть	5
1.1. Поверхностное натяжение	5
1.2. Адсорбция на границе жидкий раствор–газ	7
1.3. Адсорбция на границе твердое тело–жидкий раствор	12
1.4. Хроматография	15
1.5. Адгезия и смачивание	18
Экспериментальная часть	20
Работа 1. Измерение поверхностного натяжения растворов ПАВ	20
Работа 2. Исследование зависимости поверхностного натяжения от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ .	28
Работа 3. Определение межфазного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей	31
Работа 4. Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела жидкий раствор–воздух	36
Работа 5. Изучение адсорбции из растворов на твердом адсорбенте	37
Работа 6. Разделение неорганических веществ методом колоночной хроматографии	43
Работа 7. Разделение смеси веществ с помощью бумажной хроматографии	44
Работа 8. Определение краевого угла смачивания	49
Глава 2. СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ	52
Теоретическая часть	52
2.1. Двойной электрический слой	52
2.2. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем	62
Экспериментальная часть	68
Работа 1. Получение коллоидных растворов	68
Работа 2. Фотонейфелометрия	76
Работа 3. Определение размеров частиц золя турбидиметрическим методом	79
Работа 4. Электрофорез	82
Работа 5. Определение порога коагуляции золя с помощью фотоэлектроколориметра	88
Работа 6. Исследование коагулирующего действия ионов в зависимости от их заряда	92
Работа 7. Изучение явления неправильных рядов с помощью фотоэлектроколориметра	94
Работа 8. Взаимная коагуляция золей	98
Работа 9. Коллоидная защита	99
Глава 3. РАСТВОРЫ КОЛЛОИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	104
Теоретическая часть	104
3.1. Классификация коллоидных ПАВ	105
3.2. Свойства водных растворов коллоидных ПАВ	106
3.3. Критическая концентрация мицеллообразования и ее определение	110
Экспериментальная часть	113
Работа 1. Определение критической концентрации мицеллообразования кондуктометрическим методом	113

Работа 2. Определение критической концентрации мицеллообразования по изменению поверхностного натяжения	116
Работа 3. Исследование солюбилизующей способности растворов ПАВ	117
Работа 4. Определение энтальпии и энтропии мицеллообразования	121
Работа 5. Определение мицеллярной массы ПАВ нефелометрическим методом	124
Глава 4. РАСТВОРЫ ВМС	128
Теоретическая часть	128
4.1. Взаимодействие ВМС с растворителем	130
4.2. Свойства растворов ВМС	134
4.3. Полиэлектролиты	139
4.4. Студни. Студнеобразование	141
Экспериментальная часть	143
Работа 1. Исследование процессов набухания высокомолекулярных соединений	143
Работа 2. Исследование кинетики набухания полимера объемным методом	146
Работа 3. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом	151
Работа 4. Определение изоэлектрической точки белка	154
Работа 5. Изучение процесса студнеобразования	158
Глава 5. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ	164
Теоретическая часть	164
5.1. Суспензии	164
5.2. Эмульсии	170
5.3. Пены	180
5.4. Порошки	192
Экспериментальная часть	200
Работа 1. Суспензии	200
Работа 2. Эмульсии	205
Работа 3. Пены	211
Работа 4. Седиментационный анализ суспензий и порошков	219
Глава 6. УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ	231
Работа 1. Определение удельной поверхности адсорбента	231
Работа 2. Изучение адсорбции ионов кадмия из растворов на оксиде алюминия	234
Работа 3. Адсорбция пищевого красителя из растворов на твердом адсорбенте	238
Работа 4. Применение ионного обмена при синтезе координационных соединений	243
Работа 5. Исследование влияния межфазного поверхностного натяжения несмешивающихся жидкостей на устойчивость образуемых ими эмульсий	246
Работа 6. Исследование смачиваемости порошков методом пропитки	249
ПРИЛОЖЕНИЕ	253
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	254

Подписано в печать 04.10.04. Бумага типографская. Гарнитура Школьная.
Формат 84×108 ¹/₃₂. Печать высокая. Усл. п. л. 13,44. Тираж 3000 экз.

Заказ № .

Отпечатано с готовых диапозитивов в ОАО «Владимирская книжная типография». 600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7. Качество печати соответствует качеству предоставленных диапозитивов