

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

## **ЗОЛИ И СУСПЕНЗИИ**

**САМАРА  
2013**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

## ЗОЛИ И СУСПЕНЗИИ

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королева (национальный исследовательский университет) в качестве методических указаний к лабораторным работам

САМАРА  
Издательство СГАУ  
2013

УДК 54(075)  
ББК 24.6я7

Рецензент: к.т.н., доц. каф. ТМ и АМ, Е. А. Н о с о в а

**Золи и суспензии:** метод. указания к лабор. работе / сост. *И.Ю. Рошупкина, Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов, Е.А. Новикова.* – Самара: Изд-во СГАУ, 2013. – 28 с.

Являются руководством к лабораторным работам по дисциплине «Физико-химия поверхности и дисперсных систем»; включают краткий теоретический курс и описание методики эксперимента по указанной теме, а также задания для самостоятельной работы.

Предназначены для студентов 4 факультета направления подготовки 152200 «Наноинженерия», 5 факультета направления подготовки 200100 «Биотехнические системы и технологии», для магистров направления 010900 «Прикладная физика и математика» магистерской программы «Физика и технология нанoeлектронных приборов».

УДК 54(075)  
ББК 24.6я7

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет, 2013

---

*Учебное издание*

## **ЗОЛИ И СУСПЕНЗИИ**

*Методические указания к лабораторной работе*

Составители:

***Рошупкина Ирина Юрьевна, Тупикова Елена Николаевна,  
Платонов Игорь Артёмович, Новикова Екатерина Анатольевна***

Редактор И.И. Спиридонова  
Доверстка И.И. Спиридонова

Подписано в печать 5.09.13. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ . Арт. – МЗ /2013.

Самарский государственный аэрокосмический университет  
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34.

---

Издательство Самарского государственного аэрокосмического университета  
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34.

## ВВЕДЕНИЕ

В методические указания включены лабораторные работы, посвященные изучению двух типов дисперсных систем: золь и суспензий.

*Дисперсная система* – это гетерогенная система, состоящая из большого числа очень малых частиц раздробленного вещества или тончайших пор и окружающей их среды. Раздробленное вещество или поры образуют *дисперсную фазу*, сплошная часть системы – *дисперсионную среду*.

Для дисперсных систем характерна большая поверхность раздела фаз, что создает в них большой запас поверхностной энергии Гиббса, и делает такие системы термодинамически неустойчивыми, чрезвычайно реакционноспособными, придает им уникальные свойства.

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы различают:

- высокодисперсные системы или наносистемы с размером частиц от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$  м или от 1 до 100 нм (*золи*, коллоидные растворы);
- грубодисперсные системы с размером частиц от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  м (*суспензии*, эмульсии, пены, порошки).

По агрегатному состоянию дисперсные системы классифицируются на 8 основных типов: Т/Ж (лиозоли, суспензии, гели, пасты); Ж/Ж (эмульсии); Г/Ж (пены); Т/Т (сплавы, минералы); Ж/Т (влажные пористые тела, гели); Г/Т (пористые и капиллярные тела); Т/Г и Ж/Г (аэрозоли, дым, туман), где Т, Ж, Г – твердое, жидкое или газообразное состояние дисперсной фазы (первая буква) и дисперсионной среды (вторая буква).

Коллоидные растворы или золи – обычные исходные системы при получении наночастиц. После достижения определенного размера частиц реакция их синтеза прерывается, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного в твердое дисперсное состояние путем удаления жидкой фазы фильтрованием, центрифугированием, электрофорезом или сушкой.

Широко используют для получения нанопорошков, покрытий, объемных материалов *золь-гель метод*. Процесс включает в себя последовательное образование золя, а затем перевод этого золя в гель вследствие увеличе-

ния концентрации дисперсной фазы, появления коагуляционных контактов между частицами и начала структурирования, т.е. гелеобразования. При удалении дисперсионной среды гель может быть переведен в готовое изделие, покрытие или гранулы.

Золь-гель метод применяется в промышленности для синтеза сорбентов, катализаторов, синтетических цеолитов, неорганических вяжущих веществ, керамики и стекла со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными, электрическими свойствами, оптических волокон, покрытий, капиллярно-пористых материалов.

Размеры и свойства образующихся наночастиц можно контролировать в процессе их синтеза, подбирая подходящие исходные вещества и растворитель, их концентрации, температурный режим синтеза, pH раствора, время синтеза и другие параметры процесса. Часто для уменьшения агрегации частиц применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ), растворы некоторых полимеров. Для получения нанокомпозитов с четко определенными размерами наноструктур используют пространственно-ограниченные системы – нанореакторы (мицеллы, капли, пленки, пористые материалы).

Выполнение лабораторных работ по данным темам позволит освоить практические приемы получения лиозолей и сохранения их агрегативной устойчивости, познакомиться с некоторыми физико-химическими свойствами золей и методом определения размеров дисперсных частиц.

## Лабораторная работа №1

### ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

**1.1. Цель работы:** познакомиться с различными методами приготовления золей, их свойствами; научиться составлять формулы мицелл.

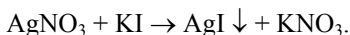
**1.2. Содержание работы:** приготовить 4-5 золей разными методами; определить знак заряда коллоидных частиц окрашенных золей; подтвердить коллоидную природу полученных растворов; составить формулы мицелл.

#### **1.3. Теоретические основы эксперимента.**

Лиозоли или коллоидные растворы характеризуются малой устойчивостью и невозможностью самостоятельного образования. Получают коллоидные растворы в присутствии стабилизаторов: электролитов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), высокомолекулярных соединений (ВМС) и т.д. Адсорбция стабилизаторов на поверхности коллоидных частиц обеспечивает *агрегативную устойчивость* системы – устойчивость к агрегации, слипанию и укрупнению частиц дисперсной фазы.

#### *Строение коллоидных частиц*

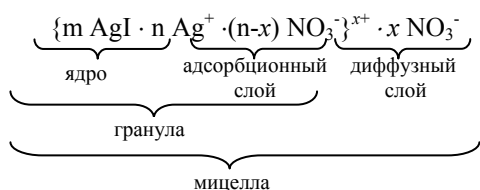
В качестве примера рассмотрим образование коллоидной частицы иодида серебра AgI в реакции



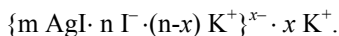
Ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  объединяются в кристаллическую решетку, образуя практически нерастворимые частицы. Если исходные растворы были взяты в эквивалентных количествах, то частицы-кристаллы растут, достигая значительной величины, и быстро выпадают в осадок. Если одно из исходных веществ взято в небольшом избытке, то оно служит стабилизатором, сообщаям устойчивость коллоидным частицам AgI. Так, при избытке  $\text{AgNO}_3$  в растворе будет находиться большое количество ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Согласно *правилу Панета-Фаянса* достраивание кристаллической решетки может идти только за счет ионов, входящих в ее состав, или за счет изоморфных ионов. Изоморфные ионы имеют одинаковый заряд, близкую поляризуемость, при этом их радиусы различаются не более чем на 15%. В данном случае достраивание кристаллической решетки будет происходить за счет ионов серебра. Эти ионы будут входить в кристаллическую решетку ядра частицы, сообщая при этом ему заряд. Этот заряд получил название *электротермодинамический потенциал*. В связи с этим ионы, достраивающие кристаллическую решетку ядра, называются *потенциалопределяющими*

*ионами*. У многих коллоидных частиц этот потенциал может достигать величины 1 В, в результате частицы будут притягивать к себе оставшиеся в растворе противоположно заряженные ионы  $\text{NO}_3^-$  (называемые, поэтому, *противоионами*). Начнется процесс адсорбции ионов. В результате основная часть всех адсорбированных противоионов вместе с потенциалопределяющими ионами образует *адсорбционный слой*. Ядро и адсорбционный слой вместе образуют *гранулу*. Гранула имеет электрический потенциал того же знака, что и потенциалопределяющие ионы, но величина его меньше и зависит от числа противоионов в адсорбционном слое. Потенциал гранулы называется *электрокинетическим, или дзета-потенциалом ( $\xi$ -потенциал)*. Он может быть обнаружен при движении частиц в электрическом поле. Остаток противоионов удерживается электростатическими силами притяжения вблизи гранулы, образуя *диффузный слой*. Гранула вместе с диффузным слоем образует *мицеллу*. Концентрация противоионов в диффузном слое убывает по направлению к периферии. Соответственно этому убывает и потенциал частицы, падая на границе диффузного слоя до нуля. Таким образом, мицелла всегда электронейтральна. Устойчивость коллоидных растворов зависит от величины заряда гранулы ( $\xi$ -потенциала). Чем выше этот потенциал, тем сильнее взаимное отталкивание частиц при их столкновении, тем меньше вероятность укрупнения частиц и выше устойчивость коллоидных растворов.

Строение мицеллы  $\text{AgI}$  в избытке  $\text{AgNO}_3$  может быть отображено схемой:



а же самая мицелла иодида серебра в присутствии небольшого избытка иодида калия будет иметь следующее строение :



В данном случае потенциалопределяющими ионами будут ионы йода, а противоионами – ионы калия (см. рис. 1.1)



Рис. 1.1. Схема строения мицеллы иодида серебра в избытке иодида калия

### Алгоритм составления формулы мицеллы:

1. Записать уравнение реакции, в результате которой образуется осадок.
2. Записать уравнение реакции диссоциации электролита-стабилизатора.
3. Выбрать потенциалопределяющий ион, а также противоион.
4. Записать формулу мицеллы согласно схеме.

### Методы получения золей

Золи получают двумя путями:

- 1) физической и химической конденсацией ионов или молекул в агрегаты (*конденсационные методы*);
- 2) диспергированием вещества до частиц коллоидных размеров (*диспергационные методы*).

*Физическая конденсация* может осуществляться при охлаждении паров или путем понижения растворимости веществ при замене растворителя.

*Химическая конденсация* происходит в результате химических реакций (восстановления, ионного обмена, гидролиза), сопровождающихся образованием труднорастворимых в дисперсионной среде соединений.

Основными условиями образования золей химической конденсацией являются малые концентрации исходных растворов и избыток одного из реагентов над другим, обеспечивающий формирование *мицеллы*. Знак заряда



коллоидной частицы зависит от соотношения реагентов при проведении реакции получения золя.

Диспергационные методы получения золей подразделяют на механические, физические и физико-химические. К последним относится *пептизация* – переход в коллоидный раствор свежеполученных осадков, образованных при коагуляции. Пептизатор создает на поверхности частиц осадка двойной электрический слой, расталкивающий частицы. Как результат – разобщение частиц и распределение их по всему объему.

Различают пептизацию *адсорбционную, диссолюционную и промывани-ем осадка*. При адсорбционной пептизации к осадку добавляют ПАВ или готовый электролит-пептизатор, неиндифферентные ионы которого избирательно адсорбируются на поверхности частиц. При диссолюционной пептизации пептизатор образуется в ходе химической реакции между молекулами поверхностных слоев частиц осадка и добавленным реагентом.

Некоторые осадки, полученные коагуляцией электролитами, можно пептизировать, промывая их растворителем. При этом удаляется избыток электролита, восстанавливаются структура двойного электрического слоя и агрегативная устойчивость золя.

### ***Свойства золей***

Высокодисперсный коллоидный раствор внешне не отличается от истинного (молекулярного или ионного) раствора соответствующей окраски. Отличие между ними можно установить по оптическим свойствам. Так, например, золи способны рассеивать свет, в результате чего наблюдаются:

1) *конус Тиндаля*, отсутствующий при прохождении светового луча через сосуд с истинным раствором;

2) *опалесценция* – различие окраски коллоидного раствора в проходящем и отраженном свете.

Знак заряда коллоидных частиц золей можно определить методом электрофореза, а для окрашенных золей – методом капиллярного анализа. При смачивании фильтровальной бумаги водой под действием сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги. При этом стенки капилляров заряжаются отрицательно, а граничащая с ними вода – положительно. Если вместо воды взять гидрозоль, то его заряженные коллоидные частицы смогут передвигаться вверх по полоске мокрой бумаги только в том случае, когда они заряжены отрицательно (одноименно со стенками капил-

ляров). Положительно заряженные частицы будут притягиваться отрицательным зарядом стенок капилляров, и оседать на них.

#### 1.4. Порядок выполнения работы и оформление отчета

1. Получить золи по приведенным ниже методикам.

2. Для окрашенных зольей определить знак заряда частицы. Для этого на фильтровальную бумагу нанести каплю исследуемого золья. После всасывания капли золь с положительно заряженными частицами адсорбируется на бумаге и дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно; золь с отрицательно заряженными частицами не адсорбируется бумагой и образует на ней равномерно окрашенное пятно.

3. Для слабоокрашенных и бесцветных зольей подтвердить их коллоидную природу, наблюдая светорассеяние. Золь налить в кювету с плоскопараллельными стенками. При пропускании луча света от проекционного фонаря через кювету с золем появляется светящаяся полоса – конус Тиндалля, хорошо видимый при наблюдении под углом  $90^\circ$  к направлению светового пучка. Заменить золь в кювете на воду или истинный раствор. Отметить разницу в светорассеянии.

4. В отчете для всех полученных зольей указать название золья, способ получения; записать уравнение реакции и методику получения; отметить цвет золья, наблюдается ли светорассеяние; составить формулу мицеллы; приложить результат капиллярного анализа; указать заряд частицы золья.

#### 1.5. Методики получения зольей

##### Золь диоксида марганца.

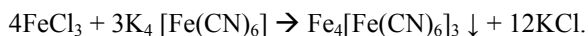
Уравнение реакции:



В пробирку поместить 20 капель 5% раствора  $\text{KMnO}_4$ , и разбавить водой доверху. В разбавленный раствор добавить каплями 2% раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до изменения окраски.

##### Золь гексацианоферрата (II) – железа (III) (берлинской лазури) (способ 1):

Уравнение реакции:



а) 6 капель 0,005 н. раствора  $\text{FeCl}_3$  влить в 1 мл дистиллированной воды, встряхнуть раствор и добавить к нему 1 каплю 0,005 н. раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Полученный золь должен быть прозрачным, окрашенным в сине-зеленый цвет.

б) 6 капель 0,005 н. раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  влить в 1 мл дистиллированной воды, встряхнуть раствор и добавить к нему 1 каплю 0,005 н. раствора  $\text{FeCl}_3$ . Образуется золь синего цвета.

Золь гидроксида железа (III):

Уравнение реакции:



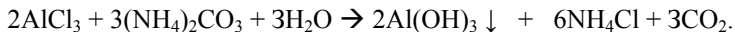
К 20 мл кипящей воды прибавляют 1-2 капли насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Образуется золь вишнево-красного цвета. Потенциалопределяющим ионом является  $\text{FeO}^+$ , образующийся на поверхности частиц гидроксида железа (III).

Золь парафина в воде

К 2 мл воды в пробирке добавляют при взбалтывании 1–2 капли раствора парафина в этиловом спирте концентрацией 1 мас. %.

Золь гидроксида алюминия:

Уравнение реакции:

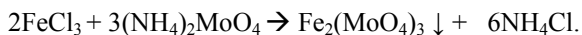


а) К 20 мл воды добавляют 15 капель 20%-ного раствора  $\text{AlCl}_3$ , вводят по каплям при энергичном взбалтывании 10%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида алюминия не станет растворяться с трудом. Пептизатором служит избыток  $\text{AlCl}_3$ , не вступивший в реакцию.

б) При смешении растворов в обратном порядке образуется золь, имеющий другой заряд. Получают этот золь, разбавляя в 4 раза 5 мл 10%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , и добавляя к полученному разбавленному раствору при встряхивании 2-3 капли 20%-ного раствора  $\text{AlCl}_3$ . Осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  пептизируется образовавшимся при реакции  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Золь молибдата железа (III):

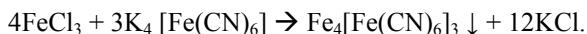
Уравнение реакции:



К 20 мл воды добавляют 20 капель 2%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , вводят 1–2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$  концентрации 1/5 от насыщенного. Выпадающий молибдат железа пептизируется при взбалтывании избытком  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , который имеется в растворе.

Золь гексацианоферрата (II) – железа (III) (берлинской лазури) (способ 2):

Уравнение реакции:



Наклонив стакан объемом 50 мл, внести в него 1,5 мл (30 капель) насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и 0,5 мл (10 капель) 50%-го раствора  $\text{FeCl}_3$ . Полученную пасту палочкой перенести на складчатый фильтр, вставленный в стеклянную воронку, и залить раствором щавелевой кислоты. Осадок быстро пептизируется и из фильтра стекает интенсивно окрашенный золь берлинской лазури. Анион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  сильно адсорбируется на частицах осадка, сообщая им агрегативную устойчивость.

## 1.6. Примеры решения типовых задач

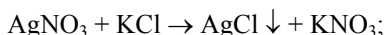
### Задача 1.

Золь хлорида серебра получен добавлением к 20 мл 0,01 М раствора хлорида калия 28 мл 0,005 М раствора нитрата серебра. Напишите формулу мицеллы полученного золя и определите направление движения частиц золя при электрофорезе.

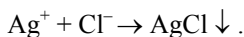
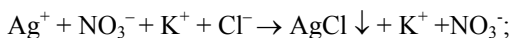
### Решение.

1. Запишем уравнение реакции взаимодействия веществ.

а) в молекулярном виде:



б) в ионном виде:



Из последнего уравнения следует, что согласно *правилу Панета-Фаянса*, потенциалопределяющими ионами могут быть  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Cl}^-$ .

2. Определим электролит-стабилизатор, он должен быть взят в избытке. Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента (нормальность) растворов хлорида калия и нитрата серебра равны между собой:

$$C_n(\text{KCl}) = C_m(\text{KCl}),$$

$$C_n(\text{AgNO}_3) = C_m(\text{AgNO}_3).$$

Так как эти концентрации связаны соотношением:

$$C_n = \frac{C_m}{f_{\text{эkv}}}.$$

Для солей фактор эквивалентности равен:

$$f_{\text{эkv}} = \frac{1}{\text{заряд катиона} \cdot \text{число катионов}}$$

то в данном случае  $f_{\text{эkv}} = 1$ .

Из определения молярной концентрации эквивалента:

$$C_n = \frac{n_3}{V},$$

где  $n_3$  – количество вещества эквивалента, моль;  $V$  – объем раствора, л.

Количества вещества эквивалентов каждого реагента равны:

$$n_3(\text{KCl}) = C_n \cdot V = 0,01 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль-эквивалентов};$$

$$n_3(\text{AgNO}_3) = C_n \cdot V = 0,005 \cdot 28 \cdot 10^{-3} = 0,125 \cdot 10^{-3} \text{ моль-эквивалентов}.$$

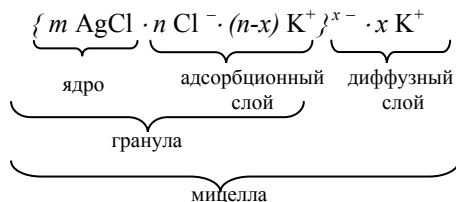
Откуда видно, что в избытке взят хлорид калия. Это электролит-стабилизатор.

3. Запишем уравнение диссоциации электролита-стабилизатора:



Откуда следует, что потенциалопределяющие ионы –  $\text{Cl}^-$ , а противоионы –  $\text{K}^+$ .

Строение мицеллы таково:



Как видно, гранула заряжена отрицательно, значит, при электрофорезе будет двигаться к аноду.

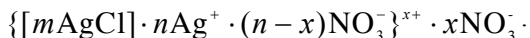
### Задача 2.

При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешиванием равных объемов 0,005 М раствора  $\text{AgNO}_3$  и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находится значение концентрации раствора хлорида натрия?

Решение:

1. Из анализа результатов электрофореза можно сделать вывод, что гранула мицеллы заряжена положительно.

2. Формула мицеллы с положительным зарядом гранулы имеет вид:



3. Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так как объемы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация хлорида натрия должна быть меньше концентрации нитрата серебра, т.е. меньше 0,005 моль/л.

### 1.7. Вопросы для самопроверки

1. В чём общность и отличие золей и суспензий как дисперсных систем типа Т/Ж?
2. Какое практическое значение имеют золи для получения наночастиц и наноструктур? Какими методами можно регулировать размер образующихся дисперсных частиц?
3. Дайте классификацию методов получения золей.
4. Объясните структуру двойного электрического слоя (ДЭС). Что такое  $\phi$ - и  $\xi$ -потенциал? Какое строение имеет ДЭС мицеллы?
5. Напишите формулу мицеллы золя полученного смешением 3 мл 0,8М хлорида кальция и 4 мл 15%-ного раствора сульфата калия. Ответ подтвердите расчетом. Плотность растворов считать равной 1 г/см<sup>3</sup>.
6. Золь бромида серебра получен при смешивании 20 мл раствора нитрата серебра концентрации 0,008 моль/л и 30 мл раствора КВг концентрации 0,006 моль/л. Напишите формулу мицеллы золя.
7. Частицы золя сульфата бария, полученного смешением равных объемов растворов хлорида бария и серной кислоты, перемещаются в электрическом поле к катоду. Одинаковы ли исходные концентрации растворов? Напишите формулу мицеллы.
8. Напишите схему получения золя берлинской лазури пептизацией раствором шавелевой кислоты. К какому электроду будут двигаться частицы в электрическом поле?
9. Напишите формулу мицеллы золя полученного смешением 3 мл 0,3М раствора хлорида алюминия и 2 мл 10%-ного раствора едкого натра. Ответ подтвердите расчетом. Плотность растворов считать равной 1 г/см<sup>3</sup>.

## Лабораторная работа №2

### УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

**2.1. Цель работы:** изучение закономерностей устойчивости и коагуляции дисперсных систем на примере зольей.

**2.2. Содержание работы:** по указанию преподавателя приготовить золь и определить порог его коагуляции различными электролитами, изучить защитное действие желатины, определить «защитное число» желатины приготовленного золя.

#### 2.3. Теоретические основы эксперимента

Высокая раздробленность дисперсных систем обуславливает большую поверхность раздела фаз и, как следствие, большую поверхностную энергию, компенсация которой возможна за счет уменьшения поверхности раздела фаз в результате укрупнения частиц или их агрегации. Такие системы называют агрегативно-неустойчивыми (рис. 2.1).

Процесс слипания частиц дисперсной фазы называют *коагуляцией*. Процесс слияния капель и пузырьков – *коалесценцией*.

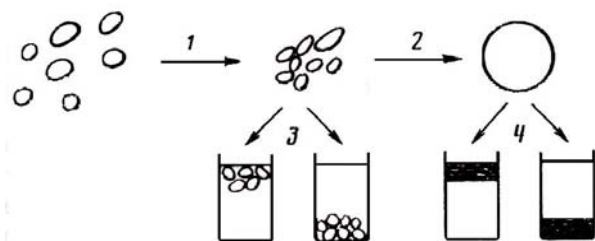


Рис. 2.1. Агрегативная неустойчивость дисперсных систем:

- 1 – коагуляция (слипание частиц); 2 – коалесценция (слияние капель);  
3, 4 – расслоение (оседание и всплытие частиц и жидкости соответственно)

Внешние проявления коагуляции: помутнение раствора, изменение цвета, выпадение осадка. В концентрированных системах возможно образование объёмной структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда, тогда изменяются реологические свойства системы – возрастает вязкость.

Агрегативная устойчивость термодинамически неустойчивых лиофобных систем может быть обеспечена кинетическими факторами. Такие системы могут существовать в течение определенного, иногда очень длительного, времени при наличии достаточно высокого потенциального барьера отталкивания частиц дисперсной фазы.

Для создания потенциального барьера отталкивания коллоидных частиц в лиофобные системы добавляют стабилизаторы: а) электролиты, б) поверхностно-активные вещества (ПАВ) и высокомолекулярные соединения (ВМС).

Добавление электролитов приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазной границе (рис. 2.2).

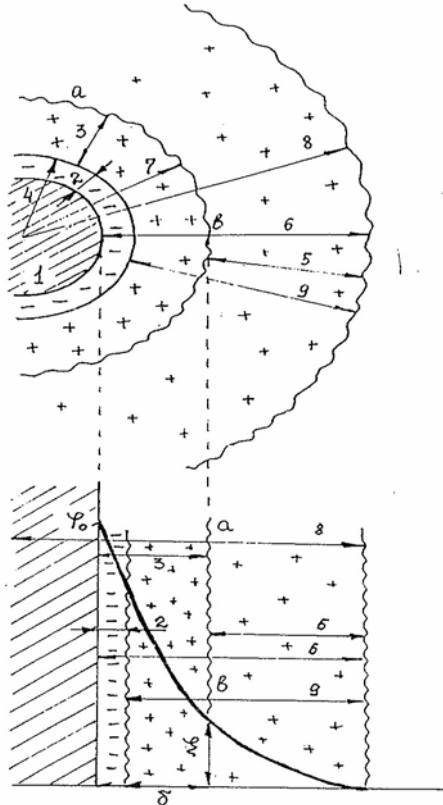


Рис. 2.2. Строение ДЭС и падение потенциала с расстоянием: 1 – агрегат; 2 – потенциалопределяющие ионы; 3 – адсорбционный слой противоионов; 4 – ядро; 5 – диффузный слой противоионов; 6 – двойной электрический слой; 7 – частица (гранула); 8 – мицелла; 9 – слой противоионов;  $ab$  – граница скольжения;  $\varphi_0$  – полный скачок потенциала;  $\delta$  – толщина двойного слоя.



Наличие ДЭС приводит к уменьшению поверхностного натяжения и повышению термодинамической устойчивости, с другой стороны, создает на пути агрегации частиц потенциальный барьер электростатического отталкивания (ионный фактор устойчивости). Толщина диффузного слоя 5 уменьшается с ростом концентрации электролитов и при достаточно высоких концентрациях становится равной практически нулю (изоэлектрическое состояние), исчезает барьер отталкивания, частицы слипаются при каждом столкновении, происходит коагуляция золя, называемая электролитной.

Минимальное количество электролита (в моль), которое надо добавить к золю, чтобы вызвать явную (заметную на глаз) коагуляцию 1 л золя называют *порогом коагуляции*  $C_{\text{пк}}$ . Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$C_{\text{пк}} = \frac{C_{\text{эл.}} \cdot V_{\text{эл.}}}{V_{\text{общий}}}, \quad (2.1)$$

где  $V_{\text{эл.}}$  – добавленный объём раствора электролита концентрацией  $C_{\text{эл.}}$ , вызывающий коагуляцию;  $V_{\text{общий}}$  – объём системы после добавления электролита.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей силой* или *коагулирующим действием* электролита  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{1}{C_{\text{пк}}}. \quad (2.2)$$

Коагулирующая сила ионов тем больше, чем больше заряд коагулирующего иона. Согласно *правилу Шульце-Гарди* порог коагуляции обратно пропорционален заряду (валентности)  $z$  иона-коагулянта в шестой степени:

$$C_{\text{пк}} = \frac{K}{z^6}, \quad (2.3)$$

где  $K$  – константа, зависящая от природы электролита и характера взаимодействия между частицами.

Значения порогов коагуляции для одно- ( $C_1$ ), двух- ( $C_2$ ) и трёхзарядных ( $C_3$ ) ионов соотносятся как:

$$C_1 : C_2 : C_3 = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : 0,016 : 0,0013.$$

Явление стабилизации золя при добавлении ПАВ или ВМС называют *коллоидной защитой*.

Примером ПАВ могут служить органические кислоты с достаточно большим углеводородным радикалом, их соли (мыла), сульфокислоты и их соли, высокомолекулярные спирты, амины. Например, бутановая кислота  $C_3H_7COOH$ , олеат натрия  $C_{17}H_{33}COONa$ , хлорид тетрадециламмония  $C_{14}H_{25}NH_3Cl$ , гексанол  $C_6H_{13}OH$ . Защитными свойствами обладают высокомолекулярные соединения, например, белковые вещества (желатин, казеин), полисахариды (крахмал).

Коллоидную защиту объясняют адсорбцией лиофильных веществ на поверхности частиц дисперсной фазы. В результате поверхность частиц становится лиофильной и покрывается сольватной оболочкой (рис. 2.3). Образовавшиеся таким путём оболочки предотвращают агрегацию дисперсных частиц и сообщают золям агрегативную устойчивость.

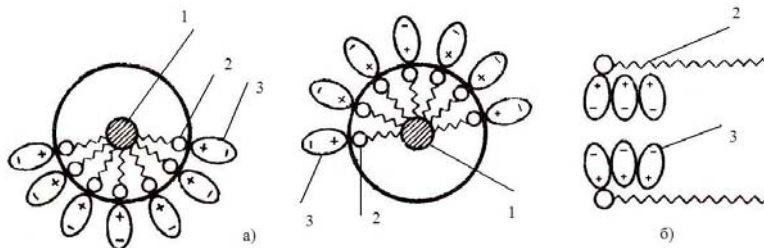


Рис. 2.3. Адсорбционно-сольватные слои в увеличенном масштабе между частицами (а) и сольватная оболочка между молекулами внутри адсорбционного слоя (б):  
1 – частица дисперсной фазы; 2 – молекулы ПАВ или макромолекулы ВМС;  
3 – полярные молекулы дисперсионной среды

Для количественной характеристики защитного действия используют «защитное число» – минимальное количество (в мг) сухого защитного вещества, предотвращающее коагуляцию 10 мл исследуемого золя данным электролитом.

В зависимости от вида защищаемого золя существуют «железное число» (золь гидроксида железа  $Fe(OH)_3$ ), «золотое число» (золь золота  $Au$ ), «серебряное число» (золь серебра  $Ag$ ) и пр.

## 2.4. Порядок выполнения работы и оформления отчета

1. Приготовить указанный преподавателем золь по приведенной в п.1.5 методике.

2. Определить порог коагуляции золя. Для этого подготовить три серии пробирок (по 4 в каждой) и заполнить их согласно табл. 2.1. Указанные объемы золя, воды и растворов солей отмерять из бюреток, наливая сначала золь, затем воду, затем электролит. Встряхнуть раствор и через 30 минут отметить в таблице знаком «+», в каких пробирках произошла явная коагуляция (помутнение). Для коагуляции  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  использовать растворы: 2 М  $\text{KCl}$ , 0,05 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 0,001 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , а для коагуляции золя берлинской лазури: 2М  $\text{KCl}$ , 0,02М  $\text{MgCl}_2$  и 0,002М  $\text{AlCl}_3$ .

Таблица 2.1

Определение порога коагуляции золя

№	Объем золя, мл	Объем воды, мл	Объем электролита, мл	Помутнение через 30 минут после добавления электролита		
				1	2	3
1	5	4,5	0,5			
2	5	4	1			
3	5	3	2			
4	5	1	4			

При оформлении отчета записать формулу мицеллы золя, указать ион-коагулянт, рассчитать пороги коагуляции по формуле (2.1), проверить выполнение правила Шульце-Гарди.

3. Определить условия полной гетерокоагуляции.

Определение условий полной гетерокоагуляции зольей

№	Объёмы зольей, мл		Степень взаимной коагуляции (полн., частичн.)	Цвет раствора над осадком	Знак заряда частиц
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$			
1	0,5	4,5			
2	1,0	4,0			
3	2,0	3,0			
4	3,0	2,0			
5	4,0	1,0			
6	4,5	0,5			

Приготовить золь гидроксида железа (III) с положительно заряженными частицами и золь берлинской лазури с отрицательно заряженными частицами по методикам из п. 1.5. В шести пробирках смешать приготовленные золи, следуя таблице. Объёмы зольей отмерять с помощью бюреток. Через 30 мин. отметить степень коагуляции и окраску растворов над осадком, определить знак заряда частиц в смесях, где не наступила коагуляция, методом капиллярного анализа (см. лабораторную работу №1).

При оформлении отчета результаты эксперимента занести в табл. 2.2. Указать условия полной коагуляции.

4. Изучить защитное действие желатина на золь. 10 мл золя оттитровать 0,02 молярным раствором сульфата аммония до помутнения. Записать в таблицу израсходованный объём раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В другой пробирке к 10 мл золя добавить 1 мл 0,5%-ного раствора желатина, перемешать и добавить столько раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , сколько надо для коагуляции золя без желатина. В третьей пробирке к 10 мл золя, защищённого 1 мл раствора желатина, добавить несколько кристалликов сухого порошка сульфата аммония, вызывающего уменьшение растворимости желатина. Что происходит? Почему белые хлопья желатина, выпавшие в начале, окрашиваются?

Результаты наблюдений представить в виде табл. 2.3. Сделать вывод о влиянии желатина на устойчивость золя к коагуляции электролитами.

Защитное действие желатина на золь

Объём золя, мл	Добавлено			Наблюдения
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,02М, мл	Желатина 0,05%, мл	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> сухой	
10		0	–	Помутнение
10		1	–	
10	0	1	+	

5. Определить «защитное число» желатина. В 6 пробирок налить по 1 мл дистиллированной воды. В первую добавить 1 мл 0,2% раствора желатина. После перемешивания 1 мл раствора из первой пробирки перенести во вторую, затем из второй – в третью и т.д. Из шестой пробирки 1 мл раствора вылить. После этого во все пробирки прибавить по 1 мл золя. Содержимое каждой пробирки энергично встряхнуть и через 1-2 минуты добавить по 1 мл 0,005 М раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Через 5 минут отметить последнюю по счёту пробирку, в которой не отмечается помутнения. Рассчитать «защитное число» желатина (в мг/10 мл золя).

Пример расчёта:

В результате последовательного разбавления в пробирках получилось по 1 мл раствора желатина в концентрациях: 0,1; 0,05; 0,025; 0,0125; 0,006 и 0,003%. Если, например, в первых трёх пробирках после добавления Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> золь не изменился, а в остальных трёх появились муть и осадок, то минимальное защищающее количество желатина находится в третьей пробирке.

Так как концентрации растворов очень малы, то их плотности можно принять равными плотности воды, т.е. 1 г/см<sup>3</sup>. Тогда масса желатина ( $m$ ), содержащегося в растворе в третьей пробирке равна:

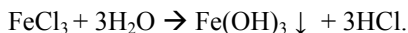
$$m = \frac{1 \cdot 0,025}{100} = 0,00025 \text{ г} = 0,25 \text{ мг}.$$

Таким образом, 0,25 мг желатина защищает 1 мл золя. Чтобы защитить 10 мл золя потребуется 2,5 мг желатина. Следовательно, «защитное число» желатина равно 2,5.

## 2.5. Методики приготовления зольей

### Золь гидроксида железа (III).

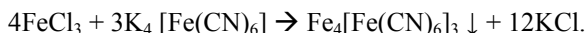
Уравнение реакции:



К 20 мл кипящей воды прибавляют 1-2 капли насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Образуется золь вишнево-красного цвета. Потенциалопределяющим ионом является  $\text{FeO}^+$ , образующийся на поверхности частиц гидроксида железа (III).

### Золь гексацианоферрата (II) – железа (III) (берлинской лазури)

Уравнение реакции:



К 50 мл 0,01% раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при непрерывном перемешивании прибавить 60-62 капли 2% раствора  $\text{FeCl}_3$ . Получится золь с отрицательно заряженными частицами.

## 2.6. Решение типовых задач

### Задача 1.

Пороги коагуляции некоторого золя электролитами  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaBr}$  равны соответственно 50,0; 0,8; 49,0 ммоль/л. Как относятся между собой величины коагулирующих способностей этих веществ? Каков знак заряда коллоидной частицы?

Решение:

1. Вычислим величину коагулирующего действия  $\gamma$  для каждого электролита:

$$\gamma = 1 / C_{\text{пк}} ;$$

$$\gamma(\text{KNO}_3) = 1/50 = 0,0200 \text{ л/моль};$$

$$\gamma(\text{NaBr}) = 1/49 = 0,0204 \text{ л/моль};$$

$$\gamma(\text{MgCl}_2) = 1/0,8 = 1,2500 \text{ л/моль}.$$

Видим, что  $\text{MgCl}_2$  обладает наибольшим коагулирующим действием.

2. Найдем соотношение коагулирующих действий данных электролитов:

$$\gamma(\text{KNO}_3) : \gamma(\text{NaBr}) : \gamma(\text{MgCl}_2) = 0,0200 : 0,0204 : 1,2500 = 1 : 1,02 : 62,5.$$

Анионы во всех данных электролитах однозарядны, заряды катионов равны +1 и +2. Коагулирующее действие катионов пропорционально их заряду в шестой степени, что соответствует правилу Шульце-Гарди:

$$\gamma(\text{K}^+) : \gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Mg}^{2+}) \approx 1^6 : 1^6 : 2^6.$$

3. Так как ионами-коагулянтами являются катионы, то заряд коллоидной частицы – отрицательный.

### Задача 2.

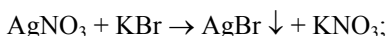
Пороги коагуляции электролитов для золя бромида серебра, полученного смешением растворов бромида калия и нитрата серебра, составляют (моль/л):  $\text{KNO}_3$  – 260,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  – 6,  $\text{AlPO}_4$  – 0,06,  $\text{BaSO}_4$  – 6,1,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  – 0,067. Определите знак заряда золя и напишите формулу мицеллы.

#### Решение:

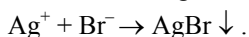
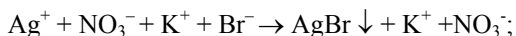
1. Расположим электролиты в порядке уменьшения их порогов коагуляции:  $\text{KNO}_3 > \text{BaSO}_4 \approx \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 > \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \approx \text{AlPO}_4$ . Видим, что пороги коагуляции уменьшаются с увеличением заряда катиона и не изменяются при замене аниона. Делаем вывод, что золь коагулируется положительно заряженными ионами, следовательно, коллоидные частицы имеют отрицательный заряд.

2. Запишем уравнение реакции взаимодействия веществ.

а) в молекулярном виде:

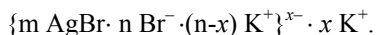


б) в ионном виде:



Потенциалопределяющими будут отрицательные бромид ионы, а противоионами – положительные ионы калия.

3. Формула мицеллы имеет вид:



### Задача 3.

Коагуляция 4 л золя гидроксида железа (III) наступила при добавлении 0,91 мл 10%-ного раствора сульфата магния (плотность 1,1 г/мл). Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

Решение:

1. Вычислим молярную концентрацию электролита-коагулянта:

$$C_M(MgSO_4) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M(MgSO_4)} = \frac{10\% \cdot 1,1 \text{ г/мл} \cdot 10}{120 \text{ г/моль}} = 0,917 \text{ моль/л.}$$

2. Вычислим порог коагуляции по формуле (1):

$$C_{\text{пк}} = \frac{C(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)}{V(MgSO_4) + V_{\text{золя}}} = \frac{0,917 \cdot 0,91 \cdot 10^{-3}}{0,91 \cdot 10^{-3} + 4} = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ответ: Порог коагуляции равен  $2,09 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Задача 4.

Порог коагуляции золя гидроксида алюминия дихромат-ионами равен 0,63 ммоль/л. Какой объем 10%-ного раствора дихромата калия (плотностью 1,07 г/мл) требуется для коагуляции 1,5 л золя?

Решение:

1. Вычислим молярную концентрацию электролита, вызвавшего коагуляцию:

$$C_M(K_2Cr_2O_7) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M(K_2Cr_2O_7)} = \frac{10 \times 1,07 \times 10}{294} = 0,364 \text{ моль/л.}$$

2. Обозначим искомым объем электролита-коагулянта через «x», и подставим в формулу (2.1):

$$0,63 \cdot 10^{-3} = \frac{0,364 \cdot x}{1,5 + x} \Rightarrow x = 0,00260 \text{ л} = 2,60 \text{ мл.}$$

Ответ: объем раствора дихромата калия равен 2,60 мл.

## 2.7. Вопросы для самопроверки

1. Какое явление называют «коагуляцией»?
2. Назовите причины, вызывающие коагуляцию зелей.
3. Почему для промывания осадков галогенидов серебра и многих сульфидов используют не дистиллированную воду, а растворы  $HNO_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4OOCCH_3$  и т.п.?

4. Что такое «порог коагуляции»? Приведите формулу для расчёта  $C_{\text{пк}}$ .

5. Определите порог коагуляции золя  $Al_2O_3$ , если коагуляция происходит при добавлении 50 мл раствора  $K_2CrO_4$  концентрации 0,01 кмоль/ $m^3$  к  $10^{-3} m^3$  золя.



6. От чего зависит величина порога коагуляции? Правило Шульце-Гарди.

7. Как расположатся пороги коагуляции в ряду электролитов:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  для золя берлинской лазури, стабилизированного  $\text{FeCl}_3$ ? Напишите формулу мицеллы этого золя.

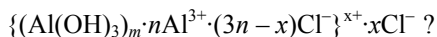
8. Напишите формулу мицеллы золя серебра, стабилизированного  $\text{KAgO}$ . Какой электролит будет иметь наименьший порог коагуляции:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ?

9. Порог коагуляции золя гидроксида алюминия составляет 0,63 ммоль/л. Какой объём 0,01 М раствора  $\text{MgSO}_4$  надо добавить к 100 мл золя, чтобы вызвать его коагуляцию?

10. Что такое «коагулирующая сила электролита»? От чего она зависит?

11. Какой из перечисленных электролитов обладает наибольшей коагулирующей силой по отношению к положительно заряженному золю гидроксида железа:  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?

12. У какого из приведенных электролитов,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , больше коагулирующая способность по отношению к золю гидроксида алюминия:



13. Даны пороги коагуляции (в моль/л):  $\text{KCl}$  – 90;  $\text{MgCl}_2$  – 1,417;  $\text{AlCl}_3$  – 0,113. Как относятся между собой величины коагулирующих способностей этих веществ? Определить знак заряда золя иодида серебра, который был коагулирован этими электролитами. Написать формулу мицеллы данного золя.

14. Дайте определение понятию «коллоидная защита». Поясните механизм коллоидной защиты.

15. Приведите примеры стабилизаторов зелей.

16. Что такое «защитное число» золя?

## Лабораторная работа №3 СУСПЕНЗИИ. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

**3.1. Цель работы:** с помощью метода непрерывного взвешивания на торсионных весах определить содержание и характерные размеры частиц исследуемого порошка.

**3.2. Содержание работы:** определить во времени массу частиц исследуемой суспензии, оседающих на чашечку торсионных весов; получить кривую седиментации и провести её графическую обработку; построить дифференциальную и интегральную кривую распределения частиц по радиусам и определить наивероятнейший радиус.

### 3.3. Теоретические основы эксперимента

Частицы грубодисперсных систем (суспензий, эмульсий и др.) не участвуют в броуновском движении и, в зависимости от соотношения плотностей частиц и среды, либо осаждаются под действием силы тяжести, либо всплывают под действием сил Архимеда.

Процесс осаднения называют *седиментацией*, а процесс всплытия – обратной седиментацией или *флокуляцией*.

Наблюдение за скоростью седиментации в суспензиях позволяет сравнительно легко и удобно определять размер частиц. Применяющиеся при этом методы получили название методов *седиментационного анализа*.

Оседание частиц в жидкой среде происходит под действием силы тяжести. Вначале частица движется ускоренно, так как сила тяжести превышает силу трения при малых скоростях. По мере увеличения скорости частицы сила трения растёт и в некоторый момент уравнивает силу тяжести, и частица начинает двигаться с постоянной скоростью. При стационарном режиме скорость оседания частиц  $U$  связана с их радиусом  $r$  уравнением Стокса:

$$U = \frac{2gr^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}, \quad (3.1)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,  $m/c^2$ ;  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотность частицы и дисперсионной среды, соответственно,  $кг/м^3$ ;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды,  $Па \cdot с$ .

Для монодисперсной системы, состоящей из частиц, одинаковых по размеру, скорость оседания тоже одинакова. Все частицы будут смещаться на некоторую высоту  $h$  за время  $t$ . Если скорость оседания выразить, как

$$U = \frac{h}{t},$$

то радиус частицы можно вычислить по уравнению:

$$r = k \sqrt{\frac{h}{t}}, \quad (3.2)$$

где  $k = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$  – величина постоянная для данной дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Наиболее удобным методом седиментационного анализа является метод непрерывного взвешивания. Он сводится к определению скорости накопления осадка на чашке весов. По результатам опыта строят кривую оседания, т.е. кривую зависимости массы осадка от времени  $P_i = f(t)$ , где  $P_i$  – масса осадка на чашке  $m_i$ , накопившегося ко времени  $t$  в процентах от общей массы частиц  $Q$ :

$$P_i = \frac{m_i}{Q} \cdot 100\%. \quad (3.3)$$

Для монодисперсной суспензии эта зависимость выражается прямой ОА (рис. 3.1). При данной концентрации суспензии и высоте оседания  $h$  угол наклона линии ОА зависит только от размера частиц.

Оседание частиц двух размеров протекает более сложно и описывается линией ОВС (рис. 3.1).

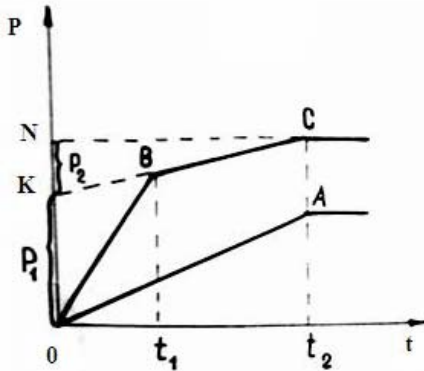


Рис. 3.1. Кривые седиментации монодисперсной системы (ОА) и бидисперсной системы (ОВС)

В момент времени  $t_1$  получается излом в точке В, когда полностью оседает фракция частиц с радиусом  $r_1$ . Продляя отрезок ВС до пересечения с осью ординат, получаем на ней отрезок ОК, соответствующий относительному весу выпавшей фракции  $P_1$ . Отрезок ВС отвечает оседанию частиц более мелких размеров с радиусом  $r_2 < r_1$ . Проведем из точки С линию, параллельную оси времени, на оси ординат получаем отрезок КН, отвечающий относительному содержанию второй фракции  $P_2$ .

Сумма отрезков ОК и КН отвечает полному количеству обеих фракций Q с размерами частиц  $r_1$  и  $r_2$ .

Используя время оседания  $t_1$  и  $t_2$  каждой фракции, соответствующие точкам изломов на суммарной линии оседания, вычисляют по уравнению (3.2) радиусы частиц, а по линии оседания – относительные количества фракций с данными размерами частиц в суспензии.

Для полидисперсной системы, радиусы частиц которой могут принимать любое значение в определенном интервале, график оседания выражается плавной кривой, близкой к параболе – предел ломаной линии с бесконечно малыми прямолинейными участками (рис. 3.2).

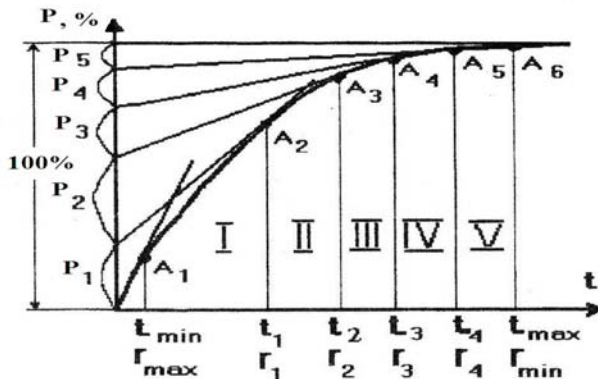


Рис. 3.2. Кривая седиментации полидисперсной системы

Обработку кривой седиментации полидисперсной системы проводят следующим образом:

1. Определяют наибольший радиус  $r_{\max}$  частиц данной системы. Для этого проводят касательную к кривой в начале координат, абсцисса точки отрыва касательной от кривой в начале координат  $A_1$  соответствует времени

полного осаждения  $t_{\min}$  самой крупной фракции с предельным радиусом:

$$r_{\max} = k \sqrt{\frac{h}{t_{\min}}}.$$

2. Определяют наименьший радиус частиц исследуемой системы  $r_{\min}$ . Для этого продолжают к оси ординат горизонтальный участок кривой седиментации, абсцисса точки отрыва горизонтали от кривой седиментации  $A_6$  соответствует времени полного осаждения всех частиц системы  $t_{\max}$ , а ордината – массе всех осажденных частиц  $Q$  или 100%. Наименьший радиус частиц рассчитывают по формуле:

$$r_{\min} = k \sqrt{\frac{h}{t_{\max}}}.$$

3. Участок кривой седиментации между  $r_{\min}$  и  $r_{\max}$  разбивают на 5-7 фракций, используя ряд точек в местах наибольшего изменения кривизны линии  $A_2, A_3$  и т.д. Определяют время полного осаждения каждой фракции  $t_1, t_2, t_3$  и т.д. и вычисляют по уравнению (3.2) предельные радиусы фракций  $r_1, r_2, r_3$  и т.д.

4. Определяют процентное содержание частиц каждой фракции. Для этого к точкам кривой  $A_2, A_3$  и т.д. проводят касательные и продолжают их до пересечения с осью ординат. Разности ординат точек пересечения и есть относительное содержание частиц каждой фракции  $P_1, P_2, P_3$  и т.д.

5. Строят интегральную кривую распределения частиц по размерам – зависимость величины  $P$  (процентного содержания фракции частиц с радиусами от  $r_{\max}$  до  $r$ ) от  $r$ . Общий вид такой кривой полидисперсной системы представлен на рис. 3.3, а. Интегральная кривая позволяет определить процентное содержание фракций. Например, для фракции, содержащей частицы с размерами от  $r_1$  до  $r_2$ , оно равно  $\Delta P = P_2 - P_1$ .

6. Рассчитывают значения дифференциальной функции распределения частиц по радиусам  $F = \Delta P / \Delta r$  и строят дифференциальную кривую распределения как зависимость функции  $F$  от среднего радиуса частиц в данной фракции (рис. 3.3, б). Для этого, используя интегральную кривую, определяют приращения  $\Delta P$  для серий фракций  $\Delta r$ , а  $r_{\text{cp}}$  каждой фракции находят как среднее арифметическое  $r_{\text{cp}} = (r_1 + r_2) / 2$ .

Процентное содержание фракции частиц с размерами от  $r_1$  до  $r_2$  характеризуется площадью участка под кривой, а площадь под всей кривой равна массе всех осевших частиц системы (100%).

На кривой можно выделить три наиболее характерных для системы размера частиц: минимальный  $r_{min}$ , максимальный  $r_{max}$  и наивероятнейший  $r_n$ , отвечающий максимальному значению функции  $F$  и максимальному содержанию частиц данных размеров в полидисперсной суспензии.

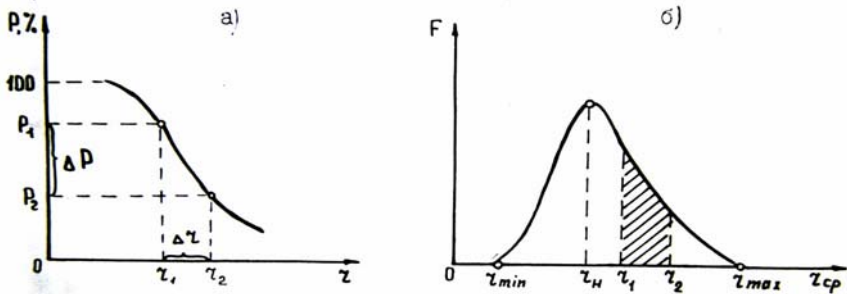


Рис. 3.3. Кривые распределения частиц полидисперсной системы:

а) интегральная кривая распределения; б) дифференциальная кривая распределения

Описанный выше способ обработки кривой седиментации называется «метод касательных».

### 3.4. Приборы и методика измерений

Для проведения работы необходимы:

1. Торсионные весы.
2. Чашечка для взвешивания.
3. Стекланный цилиндр на 500 мл.
4. Мешалка.
5. Секундомер.
6. Дисперсная система.

Для получения кривой седиментации определяют с помощью торсионных весов (рис. 3.4) изменение во времени массы частиц, осаждающихся на чашечку 8, помещенную в стекланный цилиндр 7 с суспензией исследуемого порошка. Чашечка подвешивается на крючок 6, которым заканчивается коромысло весов. Для проведения измерений арретир весов 1 перемещают в

крайнее правое положение (при этом стрелка циферблата 5 должна находиться напротив нуля шкалы). Стрелка весов 2 отклоняется влево от риски 3. Поворотом рычага 4 против часовой стрелки совмещают стрелку 2 с риской 3. Отсчитывают показания (в мг) по положению стрелки 5.

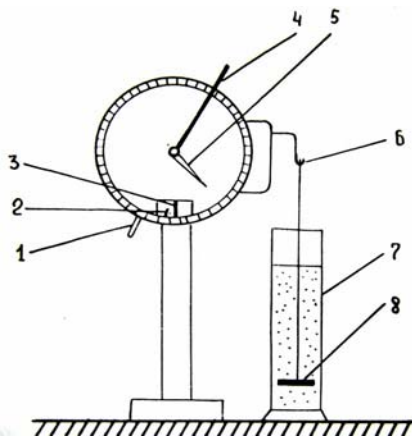


Рис. 3.4. Схема торсионных весов: 1 – арретир; 2 – стрелка весов; 3 – риска; 4 – рычаг уравновешивания; 5 – стрелка циферблата; 6 – крючок для чашки; 7 – стеклянный цилиндр; 8 – чашка.

### 3.5. Порядок выполнения работы и оформления отчета

1. Определяют показания торсионных весов  $m_0$ , отвечающие массе пустой чашечки в чистой дисперсионной среде (дистиллированной воде). Воду наливают в цилиндр до метки, соответствующей уровню исследуемой суспензии.

2. Приготавливают суспензию (~ 0,5%-ную), для чего навеску исследуемого порошка вносят в цилиндр с дистиллированной водой и плавными движениями мешалки вверх и вниз перемешивают суспензию. Затем в суспензию быстро вносят измерительную чашечку и подвешивают ее к коромыслу весов, одновременно включают секундомер.

3. Отмечают показания весов  $m_{\text{изм}}$  через каждые 30 секунд, затем интервалы увеличиваются до 1 мин., 3 мин., 5 мин. по мере того, как за предыдущий интервал времени изменение массы становится незначительным. Заканчивают измерения, когда за ~10 мин. изменение массы составит не

более 2-3 мг. Результаты записывают в таблицу 3.1 и строят кривую оседания. За общую массу частиц, осевших на чашку Q, принимают результат последнего измерения.

Таблица 3.1

Результаты седиментационного анализа

Время от начала эксперимента $t$ , с	Показания весов $m_{изм.}$ , мг	Масса осевших частиц $m = m_{изм.} - m_0$ , мг	Относительный вес $P$ , %	Радиус $r$ , мкм

4. Кривую седиментации обрабатывают по «методу касательных» (см. раздел 1.3). Для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам заполняют таблицу 3.2. По дифференциальной кривой распределения определяют наивероятнейший радиус частиц.

Таблица 3.2

Результаты обработки данных седиментационного анализа

Фракции $\Delta r$ , мкм		Относительный вес фракции $P$ , %	Плотность распределения $F = \Delta P / \Delta r$	Средний радиус фракции $r_{cp.}$ , мкм
Пределы	$\Delta r$			

### 3.6. Вопросы для самопроверки

1. Что такое «суспензия»?
2. Каким характерным свойством обладают суспензии?
3. Что называется кинетической устойчивостью суспензий?
4. Приведите уравнение для определения скорости оседания частиц.
5. Как оседают частицы в монодисперсной и полидисперсной системе?

Приведите кривые оседания.

6. Как построить кривую седиментации, интегральную и дифференциальную кривые распределения?
7. Что такое «наиболее вероятный радиус»?



8. Как определить содержание частиц для данного интервала размеров по интегральной и дифференциальной кривым распределения?

9. Частицы бентонита диаметром 2,5 мкм оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания  $t$  на расстояние  $h = 0,1$  м, если плотность бентонита равна  $2,1 \text{ г/см}^3$ , плотность среды равна  $1,1 \text{ г/см}^3$ , и вязкость среды  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

10. Вычислите скорость оседания эмульсии ртути в воде, если диаметр капель ртути 1 мкм, плотность  $13,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Вязкость эмульсии принять равной вязкости воды.

11. Время оседания частиц в воде на 1 см равно 16 ч. Найдите размер частиц, если форма их сферическая, а плотность равна  $11 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

12. Пробирка высотой 0,1 м заполнена суспензией кварца (плотность  $2,65 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) в воде. Время полного оседания частиц 2 часа. Каков размер частиц, если форма их сферическая?

13. Рассчитайте, с какой скоростью будут оседать частицы тумана, если радиус капель 1 мкм, вязкость воздуха  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

14. С какой скоростью осаждаются частицы аэрозоля хлорида аммония (плотность  $\rho = 1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ), имеющие радиус  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . Вязкость воздуха можно принять равной  $1,76 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , а плотностью воздуха пренебречь.

15. Вычислите радиусы монодисперсных фракционированных частиц соединений ртути, оседающих в воде под действием силы тяжести, если при плотности частиц  $\rho = 10 \cdot 10^3 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ , температуре воды  $T = 15^\circ\text{C}$ , плотности  $\rho_0 = 0,99913 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  и вязкости  $\eta = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$  частицы осели на 1 см в первом опыте за 5,86 с, во втором – за 9,8 мин, а в третьем – за 16 ч.