

Министерство образования и науки Российской Федерации
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Инженерно-физический факультет

Платонова Т. П.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
*по дисциплине «Физическая и коллоидная
химия»*
Часть 2



Благовещенск
2022

ББК 24.4я72

П 37

Рекомендовано
учебно-методическим советом университета

Рецензенты

*Пакурина А.П., доктор. хим. наук, профессор кафедры химии ФГБОУ ВО
Дальневосточного ГАУ,*

*Лескова С.А., канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химической техноло-
гии ФГБОУ ВО АмГУ*

Платонова Т.П. Лабораторный практикум по дисциплине «Физическая и коллоидная химия. Часть 2» – Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2022. –56 с.

Лабораторный практикум содержит описание лабораторных работ по разделам «Коллоидные растворы», «Устойчивость коллоидных систем и коагуляция», «Высокомолекулярные вещества», «Микрогетерогенные системы» дисциплины «Физическая и коллоидная химия»

Приведены контрольные задания для самоподготовки.

Пособие предназначено для обучающихся среднего профессионального обучения по специальности 18.02.12 Технология аналитического контроля химических соединений

ББК 24.4 я72

В авторской редакции

© Амурский государственный университет, 2022

© Платонова Т. П. , автор

ВВЕДЕНИЕ

Задачей данного практикума является приобретение обучающимися умений и навыков экспериментальной работы по коллоидной химии. Основная цель раздела «Коллоидная химия» является знакомство обучающихся с основами науки, изучающей поверхностные явления и вещества в коллоидном состоянии. Именно поверхностные явления определяют характерные свойства дисперсных систем и пути управления этими свойствами. Коллоидная химия – своеобразная пограничная область знания, которая складывается во взаимодействии химии, физики, биологии и других наук. Тесные контакты коллоидной химии со смежными дисциплинами способствовали обогащению её экспериментальной базы.

Будущий лаборант химического анализа должен иметь современные представления о физической природе и особенностях коллоидного состояния вещества, понимание сущности поверхностных явлений, а также строения и свойств дисперсных систем.

В данном пособии представлены лабораторные работы по всем разделам курса коллоидной химии. В каждой лабораторной работе представлены краткие теоретические сведения, которые способствуют более глубокому усвоению материала, помогают грамотно обрабатывать экспериментальные данные, а также контрольные вопросы.

Лабораторный практикум предполагает формирование умений и навыков получения дисперсных систем, исследования свойств коллоидных растворов, а также умения обрабатывать результаты исследования. Обучающийся представляет результаты лабораторной работы в виде таблиц, уравнений и графиков.

Лабораторная работа № 1
Получение лиофобных золей и определение знака заряда
коллоидных частиц

Коллоидные растворы могут быть получены двумя методами:

а) диспергированием (от лат. *dispergere* – рассеивать), или раздроблением крупных частиц на более мелкие;

б) путем агрегации молекул или ионов (от лат. *aggregere* – присоединять) в более крупные частицы.

Методы получения коллоидов, основанные на раздроблении, получили название дисперсионных методов. Методы, связанные с агрегацией молекул или ионов в более крупные частицы, называются конденсационными.

Получение коллоидных растворов (золей) путем диспергирования осуществляется механическими методами измельчения твердого вещества (в шаровых и коллоидных мельницах), с помощью ультразвука, а также методами химического диспергирования (самопроизвольным диспергированием и пептизацией).

Конденсационные методы получения дисперсных систем:

1. Физическая конденсация – конденсация молекул одного вещества (будущей дисперсной фазы) в другой (будущей дисперсионной среде).

2. Химическая конденсация – получение коллоидных систем с помощью химических реакций.

3. Электрический метод.

Условия получения коллоидных растворов:

1. Дисперсная фаза должна обладать малой растворимостью в дисперсионной среде; между частицами и средой должно существовать взаимодействие, препятствующее связыванию частиц друг с другом.

2. Реакцию необходимо вести в разбавленном растворе, чтобы скорость роста кристаллических частиц была невелика, тогда частицы получаются мелкие (10^{-7} - 10^{-9} м) и система будет седиментационно устойчива.

3. Для получения устойчивой коллоидной системы необходимо присутствие веществ, которые, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, обеспечивают интенсивное взаимодействие между поверхностью частиц и окружающей их средой. Вещества, обуславливающие устойчивость коллоидных растворов, называются стабилизаторами. Устойчивость коллоидных систем может быть достигнута, если одно из реагирующих веществ взято в избытке.

Опыт 1. Методы конденсации

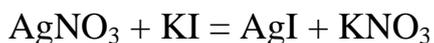
Цель работы: освоение методики получения золей методами конденсации. Построение мицеллярных формул полученных золей.

Теоретические положения

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. Например, сера или канифоль растворяется в этиловом спирте, образуя истинный раствор. В воде сера и канифоль практически нерастворимы, поэтому при добавлении воды к их спиртовому раствору молекулы конденсируются в более крупные агрегаты.

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

Например, реакция взаимодействия нитрата серебра и иодида калия:

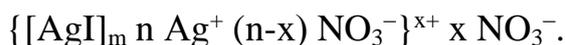


AgI практически не растворим в воде. В разбавленных растворах образуется золь иодида серебра.

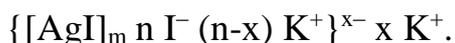
Заряд коллоида определяют тем ионом, который в начале образования коллоида имелся в избытке. Следовательно, используя избыток одного из реагентов, можно получить частицы золя AgI с различным знаком заряда. При избытке AgNO₃ образующаяся коллоидная частица AgI приобретает положи-

тельный заряд, так как в данном случае адсорбируется избирательно ион Ag^+ ; подобным же образом можно получить и отрицательно заряженные частицы при избытке KI .

При избытке AgNO_3 ядро частицы, состоящее из большого числа молекул AgI , адсорбирует ионы Ag^+ . Мицеллярная формула выглядит следующим образом:



При избытке KI формула мицеллы принимает вид:



Оборудование и реактивы: Электрическая плитка; набор мерных пипеток 2 мл, 5 мл и 10 мл; стаканы на 50 и 100 мл; мерный цилиндр на 100 мл; воронки для фильтрования; бумажный фильтр; водные растворы 0,05 М KMnO_4 , 0,05 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,5 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,5 М CuSO_4 , 0,01 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 М AgNO_3 , 0,1 М KI , 0,1 М FeCl_3 , насыщенный раствор FeCl_3 , 2% раствор канифоли в этиловом спирте, насыщенный раствор серы в этиловом спирте.

Выполнение работы

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

1. Золь канифоли.

К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 10-15 капель 2%-ного раствора канифоли в этаноле. Образуется золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

2. Золь серы.

К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в этиловом спирте. Образуется голубовато-белый золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

3. Золь диоксида марганца.

Соль марганца восстанавливают тиосульфатом натрия. Для этого 5 мл 0,05 М раствора KMnO_4 разбавляют водой до 100 мл. В разбавленный рас-

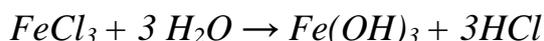
твор вводят по каплям 1,5-2 мл 0,05 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Образуется вишнево-красный золь MnO_2 .



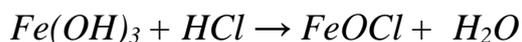
При записи формулы мицеллы нужно учитывать, что согласно правилам Фаянса последним ионом, достраивающим кристаллическую решётку ядра частицы и, сообщая ей заряд является ион, введённый в реакцию в избытке (входящий в ядро частицы). В данном случае потенциалопределяющим ионом является MnO_4^- .

4. Золь гидроксида железа (III).

К 50 мл кипящей воды прибавляют 2-3 капли насыщенного раствора FeCl_3 . При этом энергично протекает гидролиз хлорида железа, и появляющиеся молекулы гидроксида железа конденсируются в коллоидные частицы. Получают коллоидный раствор гидроксида железа(III) интенсивного красно-коричневого цвета.



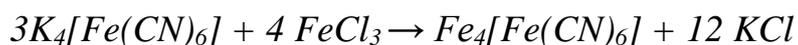
Поверхностные молекулы агрегата $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вступают в реакцию с HCl , образуя оксохлорид железа, способный диссоциировать на ионы:



Запишите формулу мицеллы.

5. Золь берлинской лазури с отрицательно заряженными частицами.

0,5 мл 0,5 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют 1 каплю 0,1 М FeCl_3 . Образуется прозрачный синего цвета золь Берлинской лазури. От двух капель раствора FeCl_3 золь еще больше синееет.

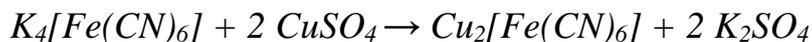


6. Золь берлинской лазури с положительно заряженными частицами.

0,1 мл насыщенного раствора FeCl_3 разбавляют водой до 100 мл. В разбавленный раствор вводят при взбалтывании 1 каплю 0,5 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется золь берлинской лазури синего цвета.

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

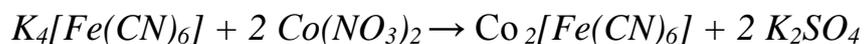
0,2 мл 0,5 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют до 100 мл водой. В разбавленный раствор прибавляют 3-4 капли 0,5 М раствора CuSO_4 при взбалтывании. Образуется красно-бурого цвета золь $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



Запишите мицеллу, если в избытке гексациано-(II) феррат калия.

8. Золь $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2 мл 0,5 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 50 мл. В раствор медленно при взбалтывании вводят 6-7 мл 0,01 М раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Образуется зеленого цвета золь $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



9. Золь иодида серебра с отрицательно заряженными частицами.

10 капель 0,1 М раствора AgNO_3 разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют по каплям при взбалтывании 1 мл 0,1 М раствора KI . Образуется желтоватый опалесцирующий золь иодида серебра.

10. Золь иодида серебра с положительно заряженными частицами.

10 капель 0,1 М раствора KI разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют по каплям при взбалтывании 1 мл 0,1 М раствора AgNO_3 . Образуется желтоватый опалесцирующий золь иодида серебра.

Для полученных зольей написать уравнения химических реакций и формулы мицелл получаемых зольей.

Опыт 2. Методы диспергирования

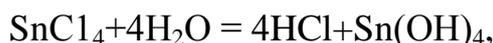
Цель работы: освоение методики получения зольей диспергированием (методом пептизации). Построение мицеллярных формул полученных зольей.

Теоретические положения

Пептизацией называется процесс получения зольей из студней или рыхлых осадков при действии на них веществ, способных хорошо адсорбироваться на поверхности дисперсных частиц и сообщать им способность перехода в золь.

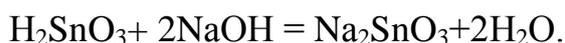
Пептизация делится на непосредственную и посредственную в зависимости от того, что адсорбируется на поверхности частиц перед их разделением: прибавленное вещество (пептизатор), или продукт его взаимодействия с веществом частиц.

Например, пептизация оловянной кислоты. В водных растворах хлорид олова гидролизуется:



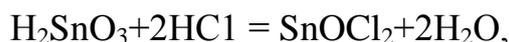
Осадок H_2SnO_3 под влиянием щелочей или кислот (пептизаторов) способен переходить в коллоидный раствор. Характерной особенностью пептизации является то, что количество пептизатора во много раз меньше (нередко в 1000 раз) количества пептизируемого вещества.

При добавлении NaOH к H_2SnO_3 образуется станнат натрия:



В растворе Na_2SnO_3 диссоциирует, образуя отрицательно заряженный ион SnO_3^{2-} , который адсорбируясь, сообщает агрегату (H_2SnO_3) отрицательный заряд – возникают мицеллы, осадок переходит в золь.

Под действием кислот пептизация оловянной кислоты может протекать следующим образом:



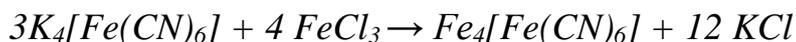
В этом случае получается положительно заряженный золь.

Оборудование и реактивы: электрическая плитка; пипетки; стаканы 100 мл, 500 мл; мерный цилиндр 100 мл; воронки для фильтрования; бумажный фильтр; водные растворы 1 М SnCl_4 , 1 М NaOH , 0,1 М HCl , 0,1 М AgNO_3 , 1% AlCl_3 , водный раствор аммиака.

Выполнение работы

1. Получение золя берлинской лазури

В пробирку наливают 1,5 мл 20 % раствора жёлтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ и 0,5 мл насыщенного раствора хлорида железа (III) $FeCl_3$.

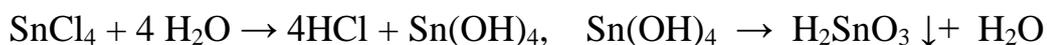


Выпавший осадок берлинской лазури переносят на фильтр, промывают водой и после удаления промывных вод заливают на фильтре 2 % раствором щавелевой кислоты.

Осадок быстро нейтрализуется и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури. При написании формулы мицеллы берлинской лазури необходимо учесть, что щавелевая кислота помимо косвенной (химической) пептизации может вызвать и прямую (физическую) пептизацию вследствие большой адсорбционной способности оксалат ионов. Необходимо записать формулу мицелл в случае избытка $K_4[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$.

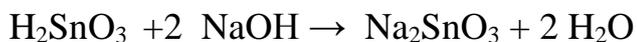
2. Получение золя оловянной кислоты посредством пептизации щёлочью или кислотой.

В водных растворах хлорид олова гидролизуется:



Осадок H_2SnO_3 под влиянием щелочей или кислот (пептизаторов) способен переходить в коллоидный раствор. Характерной особенностью пептизации является то, что количество пептизатора во много раз меньше количества пептизируемого вещества.

При добавлении щёлочи к раствору H_2SnO_3 образуется станнат натрия:

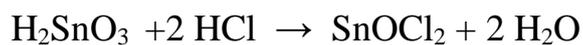


В растворе Na_2SnO_3 диссоциирует:



Образуя отрицательно заряженный ион SnO_3^{2-} , который адсорбируется на поверхности отдельного агрегата осадка, состоящего из молекул H_2SnO_3 , сообщая ему отрицательный заряд. Таким образом, возникают гранулы мицелл, и осадок переходит в золь.

Пептизация оловянной кислоты может протекать и под действием кислот. В этом случае получается положительно заряженный золь:



К 50 мл кипящей воды добавляют по каплям 1М раствор SnCl_4 , образуется осадок. Осадок промывают декантацией горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на ион Cl^- , что проверяют реакцией с раствором нитрата серебра. К промытому осадку добавляют несколько капель NaOH или HCl , сильно разбавляют водой и взбалтывают; образуется золь оловянной кислоты.

3. Получение золя гидроксида алюминия методом пептизации

Для получения золя гидроксида алюминия к 1 % раствору хлорида алюминия AlCl_3 добавляют водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полученный осадок гидроксида алюминия промывают дистиллированной водой сначала декантацией, потом на фильтре. В конце промывания, когда осадок становится очень вязким и фильтрование сильно замедляется, его переносят в большой стакан, прибавляют туда 50 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. Время от времени добавляют кипящую воду по несколько капель 0,1 М раствора HCl . Через 2-3 часа почти весь осадок пептизируется и переходит в коллоидный раствор.

Написать уравнения химических реакций и формулы мицелл получаемых зольей.

Опыт 3. Определение знака заряда коллоидных частиц

Цель работы: определение знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного анализа.

Оборудование и реактивы: фильтровальная бумага, стеклянные трубочки, полученные золи.

Выполнение работы

Знак заряда коллоидной частицы можно определить, не прибегая к электрофорезу, например, методом капиллярного анализа, используя зависимость адсорбируемого золя от знака заряда поверхности адсорбента. Метод

основан на том, что целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжаются отрицательно, а пропитывающая бумагу вода положительно. Если на листок бумаги нанести каплю исследуемого золь, 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.*

Некоторые вещества при погружении в воду заряжаются отрицательно (целлюлоза, шелк, стекло, песок и др.). На этом явлении основан метод капиллярного анализа. Вода поднимается вверх по полоске фильтровальной бумаги, опущенной одним концом в воду. Это поднятие воды по капиллярам бумаги происходит вследствие сил поверхностного натяжения.

При погружении в воду фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающая к ним вода – положительно. За счёт сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги.

Если в воде находятся *заряженные коллоидные частицы*, то *передвижение их вверх* возможно тогда, когда они *заряжены отрицательно* и не притягиваются к стенкам капилляров.

Если частицы имеют *положительный заряд*, то они *не будут подниматься, а осядут* на поверхности бумаги.

Кроме определения заряда частиц, капиллярный метод применим для анализа смесей различных окрашенных веществ. Например, при погружении кончика полоски фильтровальной бумаги в раствор, содержащий смесь флюоресцеина и метиленового голубого, по этой полоске будет подниматься только жёлтый краситель – флюоресцеин.

Высота и скорость капиллярного подъёма зависят от качества фильтровальной бумаги. Для работы рекомендуется брать толстую, рыхлую фильтровальную бумагу, нарезаая её длинными полосками шириной 1,5 – 2 см.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описа-

ние методики проведения опытов, уравнения химических реакций, формулы мицелл получаемых золей, вывод.

Контрольные вопросы

1. Какие известны методы получения коллоидных растворов?
2. Какие золи в данной работе получены методами: а) замены растворителя; б) восстановления; в) гидролиза?
3. В чем заключается метод замены растворителя?
4. Что называется пептизацией? Какие золи в работе получены пептизацией осадка?
5. Каковы условия получения устойчивых золей?
6. Как определить заряд частицы золя?

Лабораторная работа № 2

Очистка и диффузия золей

Цель работы: провести очистку коллоидных растворов методом диализа, исследовать скорость диффузии коллоидов.

Оборудование и реактивы: мешочек из коллодия (целлофана, пергамента или другой полупроницаемой мембраны), 1% раствор желатина, хлорид калия, крахмал, желатин, танин, дистиллированная вода, K_2SO_4 1 М р-р; $FeCl_3$ (насыщ. р-р); р-р $AgNO_3$, р-р $BaCl_2$, $NaCl$, 0,1 М $NaOH$, 0,1 М HCl , конго красный, 20 % р-р $K_4[Fe(CN)_6]$,); 2 % раствор щавелевой кислоты; 10 % раствор $CuSO_4$, 0,5 % водный раствор йода; стеклянные палочки; стаканы на 100 мл, пипетки, пипетаторы.

Теоретические положения

Для получения устойчивых систем и для изучения их свойств золи подвергают очистке от электролитов и низкомолекулярных примесей. Очистку коллоидных растворов осуществляют методом диализа или ультрафильтрацией.

Диализ заключается в извлечении из зольных низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью полупроницаемой мембраны, через которую не проходят коллоидные частицы. Недостатком данного метода является большая длительность процесса очистки (недели, месяцы). Диализ наблюдается, например, при вымачивании солёного мяса или рыбы.

Электродиализ – процесс диализа, ускоренный путём применения электрического тока. Осуществляется процесс в электродиализаторе. Простейший электродиализатор представляет собой сосуд, разделённый мембранами на три камеры. В среднюю камеру наливают коллоидный раствор, который необходимо очистить. В боковые камеры помещают электроды от источника постоянного тока и обеспечивают подвод и отвод растворителя. Под действием электрического поля происходит перенос катионов из средней камеры в катодную камеру, анионов – в анодную.

Ультрафильтрация – фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемую мембрану, пропускающую

дисперсную среду с низкомолекулярными примесями и задерживающую частицы дисперсной фазы или макромолекулы. Для ускорения процесса ультрафильтрации её проводят при перепаде давления по обе стороны мембраны; под вакуумом или при повышенном давлении.

Диффузией называют самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объёму раствора или газа под влиянием теплового (или броуновского) движения. Чем крупнее частицы и чем меньше скорость движения, тем меньше скорость диффузии. Эта зависимость установлена И.Г. Борщовым в 1869 г. Если в системе имеются участки с различной концентрацией частиц, то суммарное число смещений будет больше со стороны участка с высокой концентрацией и высоким химическим потенциалом μ в сторону участка более разбавленного и с меньшим химическим потенциалом. В конце концов, концентрации и химические потенциалы по всему объёму системы выравниваются.

Процесс диффузии идет самопроизвольно, так как он сопровождается увеличением энтропии системы. Равномерное распределение вещества в системе отвечает наиболее вероятному ее состоянию. Количественно диффузия выражается уравнением первого закона Фика в дифференциальной форме: скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую происходит диффузия, и градиенту концентрации:

$$\Delta m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x} \Delta t,$$

где Δm – масса вещества (в молях или граммах), продиффундировавшая за бесконечно малое время Δt через площадь S ; $\Delta C / \Delta x$ – падение концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути dx , называемое градиентом концентрации, D – коэффициент диффузии.

С изменением концентрации в процессе диффузии величина концентрации также изменяется. Поэтому необходимо знание и скорости изменения концентрации во времени, что дается 2-м законом Фика: $\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}$

Численно коэффициент диффузии равен количеству вещества, проходящего в единицу времени (1 сек) через поперечное сечение в 1 см^2 при градиенте концентрации, равному единице, то есть при уменьшении концентрации на единицу на каждый 1 см длины.

А. Эйнштейн вывел формулу:
$$D = \frac{RT}{N_A \cdot 6\pi r \eta},$$

где r – радиус сферических частиц, размер которых много больше размера молекул растворителя. С помощью диффузии можно определить размер частиц золя и молекулярную массу полимера. Скорость диффузии зависит от размера частиц. Коллоидные частицы диффундируют медленнее, чем молекулы и ионы низкомолекулярных веществ. Например, относительная скорость диффузии для ионов раствора хлорида натрия 0,43, для частиц золя ка-

рамели 0,01. Взаимосвязь диффузии с броуновским движением определяется формулой: $\overline{\Delta^2} = 2Dt$, где Δ - среднеквадратичный сдвиг частицы.

Выполнение работы

Опыт 1. Диализ золя желатина

В мешочек из коллодия наливают 1% раствор желатина, добавляют к нему небольшое количество хлорида натрия и погружают в воду. Спустя 1.5 часа отбирают отдельные порции воды из наружного слоя и производят пробы на хлорид-ионы раствором нитрата серебра и на желатин 10% раствором танина. В последнем случае при наличии в растворе желатина смесь танина и желатина даёт характерное окрашивание. Желатин также можно установить при помощи биуретовой реакции. Затем пробы делают каждые 0,5 ч и записывают результаты опыта.

Опыт 2. Диализ золя крахмала

Отвешивают на технических весах 2 г крахмала, переносят в фарфоровую чашечку, наливают 5-10 мл воды и тщательно размешивают стеклянной палочкой. Быстро вливают взмученный в воде крахмал в 100 мл кипящей дистиллированной воды при перемешивании. Получают прозрачный золь крахмала. В полученный золь добавляют немного 1 М раствора K_2SO_4 и всё вливают в мешочек из коллодия, опущенный в воду. Через 30 мин отбирают жидкость из воды и делают пробу на сульфат ионы и на крахмал.

Опыт 3. Диализ золя гидроксида железа (III)

В мешочек из коллодия наливают коллоидный раствор гидроксида железа (III) и опускают в дистиллированную воду. Через каждые 30 мин определяют наличие хлорид-ионов в жидкости, окружающей мешочек. Наблюдают (качественно) уменьшение хлорид-ионов в растворе и изменение коллоидного раствора, находящегося в мешочке.

Опыт 4. Исследование скорости диффузии зольей

Коллоидные растворы, в отличие от истинных, обладают свойством светорассеяния, коагулируют от прибавления к ним электролитов, не диффундируют через полупроницаемые мембраны. Скорость диффузии в студнях небольших концентраций мало чем отличается от скорости в чистом растворителе (дисперсионной среде).

а) В три пробирки наливают по 8 мл горячего 3% золь желатина. В одну из пробирок с золем добавляют 3 капли фенолфталеина и несколько капель 0,1 М раствора NaOH до розового окрашивания желатина, после чего оставляют желатин застывать. После застывания сверху студней наливают: в первую пробирку с розовым студнем 2 мл 0,1 М раствора HCl, окрашенной коллоидным красителем (конго красным или другим), во вторую – 2 мл 10% раствора медного купороса, в третью – золь берлинской лазури. Оставляют пробирки на 24 часа, после чего наблюдают результаты опыта.

Сделайте вывод о скорости диффузии ионов водорода H^+ , иона меди Cu^{2+} , золь берлинской лазури и коллоидного красителя.

б) В мешочек из коллоида наливают 2% раствор танина и погружают в стакан с 2% раствором хлорида железа (III). Уже через 30-40 минут наблюдают потемнение раствора танина в мешочке в результате взаимодействия хлорида железа (III) с танином, в то время как раствор хлорида железа (III) в стакане остаётся без изменений.

в) В коллоидный мешочек помещают 0,5% золь крахмала и погружают его в водный раствор йода. Через 20-30 минут отмечают посинение крахмала в мешочке и отсутствие окраски йода в стакане.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описание методики проведения опытов, объяснения и выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое диализ и ультрафильтрация?
2. На каких явлениях основан метод диализа?

3. Как проявляется в коллоидных растворах диффузия по сравнению с истинными растворами?

Лабораторная работа № 3

Коагуляция золь растворами электролитов.

Взаимная коагуляция золь.

Цель работы: Провести коагуляцию электролитами, содержащими ионы коагуляторы разной величины заряда, вычислить пороги коагуляции для каждого электролита. Проверить выполнение правила Шульца-Гарди.

Оборудование и реактивы: 3,0 М раствор KCl, 0,005 М раствор K_2SO_4 , 0,0005 М раствор K_2SO_4 , 0,0005 М раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, золь гидроксида железа (III), градуированные пипетки на 5 мл, мерные пробирки или цилиндры.

Теоретические положения

Устойчивость – способность коллоидной системы сохранять неизменными во времени свои основные параметры: степень дисперсности, равномерность распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Наблюдаемая долговечность многих лиофобных систем свидетельствует о том, что наряду с Ван-дер-Ваальсовыми силами притяжения между частицами в системе существуют и силы отталкивания или эффекты, экранирующие это притяжение. Рассмотрим факторы, вызывающие устойчивость лиофобных систем.

Седиментационная устойчивость позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объёме, то есть противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц.

Агрегативная устойчивость – способность противостоять силам агрегации (укрупнения) частиц.

Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования более крупных агрегатов и их последующего оседания.

Причины, вызывающие коагуляцию, очень разнообразны: действие теплоты или холода, электромагнитные поля, механические воздействия, химические реагенты, время и т.д.

Основным фактором, вызывающим коагуляцию, является действие на коллоидный раствор электролитов. Такую коагуляцию называют *электролитной*.

Правила электролитной коагуляции

1. Все без исключения сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.

2. *Порог коагуляции (C_K)* (ммоль/л). - некоторая минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя:

$$C_K = \frac{V_{эл} \cdot C_{эл} \cdot 1000}{V_{золя} + V_{эл}}$$

где $C_{эл}$ – концентрация электролита, моль/л; $V_{эл}$ – объем раствора электролита, мл; $V_{золя}$ – объем золя, мл.

Коагулирующая способность электролита - величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции: $V_K = \frac{1}{C_K}$.

3. Коагуляция зольей растворами электролитов подчиняется правилу Шульца-Гарди (или правилу значимости): коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона – коагулятора.

По коагулирующему действию ионы в зависимости от заряда располагаются в последовательности $4 > 3 > 2 > 1$.

Так как многозарядные ионы электролитов обладают повышенной адсорбционной способностью, то порог коагуляции снижается не пропорционально их заряду, а намного быстрее в соответствии с законом 6-й степени: энергетический барьер исчезает при достижении порога коагуляции, который

обратно пропорционален шестой степени заряда иона-коагулятора:

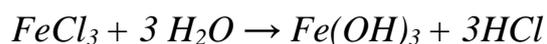
$$C_K = \frac{K}{z^6},$$

где K – постоянная для данного золя величина.

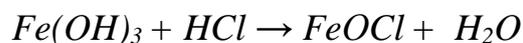
Выполнение работы

Опыт 1. Коагуляция золь растворами электролитов

Получите золь гидроксида железа (III). К 100 мл кипящей воды прибавляют 3-4 капли насыщенного раствора хлорида железа (III). При этом энергично протекает гидролиз хлорида железа (III) и появляющиеся молекулы гидроксида железа(III) конденсируются в коллоидные частицы. Образуется золь гидроксида железа(III) вишнево-красного цвета.



Поверхностные молекулы агрегата $Fe(OH)_3$ вступают в реакцию с HCl , образуя оксохлорид железа, способный диссоциировать на ионы:



Определите знак заряда коллоидной частицы золя. 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 фильтровальной бумаги нанести каплю исследуемого золя, то положительно заряженные частицы золя будут адсорбироваться на стенках капилляров фильтровальной бумаги. В результате получится окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно.

Золь с отрицательно заряженными частицами, не адсорбирующимися на стенках капилляров, образует равномерно окрашенное пятно.

После определения знака заряда коллоидных частиц золей делают вывод, какой ион электролита -коагулятора должен оказывать коагулирующее действие на тот или иной золь. Затем на опыте сопоставляется коагулирующая способность электролитов. Сопоставление коагулирующей способности производится при одинаковом анионе, если ионом коагулятором является катион, и, наоборот – при одинаковом катионе, если ион-коагулятор – анион.

Чтобы определить пороги коагуляции золей электролитами, готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией. Для этого берут три ряда пробирок по шесть штук, заливают заданный объём воды, золя и электролита (в соответствии с таблицей 1). Заполнение пробирок водой и золем производится из бюреток на 25 и 50 мл соответственно, а растворами электролитов – с помощью градуированных пипеток на 5 мл.

Таблица 1

Коагуляция золя гидроксида железа (III) под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции, C_k , моль/л	Номер пробирок					
	Электролит	ион		1	2	3	4	5	6
1 2 3	3,0 М р-р KCl, 0,005 М р-р K ₂ SO ₄ 0,0005 М р-р K ₃ [Fe(CN) ₆]								
Объём, мл	дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5
	раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	золя гидроксида железа (III)			5	5	5	5	5	5

После добавления золя содержимое пробирок перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 минут. Контрольный раствор готовят сливанием 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя.

Коагуляцию отмечают, сопоставляя контрольную и исследуемую пробирку в проходящем свете. В таблице 1 отмечаю наличие коагуляции знаком «плюс», отсутствие коагуляции – знаком «минус».

Затем вычисляют порог коагуляции золей для каждого электролита - коагулятора, вызывающего коагуляцию 10 мл золя.

После вычисления порогов коагуляции для всех электролитов, полученные данные сопоставляют с правилом Шульце-Гарди: из двух ионов электролита коагулирующим действием обладает тот, знак которого противоположен знаку заряда коллоидных частиц, причём это действие тем сильнее, чем выше валентность коагулирующего иона.

В случае, если во всех пробирках пройдёт коагуляция, то повторяют опыт с менее концентрированными растворами электролитов (в 3-5 раз). Вычисляют порог коагуляции для каждого электролита и записывают результаты в таблицу 1.

Опыт 2. Взаимная коагуляция золей

В 5 пробирках смешивают при энергичном встряхивании золи гидроксида железа (III) и берлинской лазури в объёмах, указанных в таблице 2. Через 30 минут по цвету жидкости над осадком судят о степени коагуляции: полная – жидкость бесцветна; неполная – жидкость окрашена в цвет одного из золей.

Таблица 2

Результаты наблюдений

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7
Объём золя гидроксида железа (III), мл	4,8	4,0	2,5	1,0	0,2	0	5,0
Объём золя берлинской лазури, мл	0,2	1,0	2,5	4,0	4,8	5,0	0
Цвет жидкости над осадком							
Степень коагуляции – полная, неполная							

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описание методики проведения опытов, таблицы с исходными данными и результатами измерений, вычисления, выводы.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под агрегативной и седиментационной устойчивостью?

2. Какое явление называется коагуляцией? Назовите причины коагуляции.
3. Что называется порогом коагуляции?
4. Какие ионы – положительные или отрицательные обладают коагулирующим действием по отношению к золю: а) с отрицательно заряженными частицами; б) с положительно заряженными частицами?
5. Каковы причины взаимной коагуляции зольей?

Лабораторная работа № 4

Определение изоэлектрической точки белков

Цель работы: Определение изоэлектрической точки различных белков при использовании буферных смесей со стандартными значениями рН.

Оборудование и реактивы: 0,2 М раствор Na_2HPO_4 ; 0,1 М раствор лимонной кислоты; 0,2 М раствор CH_3COONa ; 0,2 М раствор CH_3COOH ; 1% раствор желатина; 1% раствор альбумина, этанол; пробирки, пипетки.

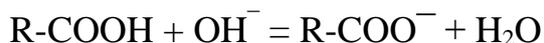
Теоретические положения

Белки относятся к высокомолекулярным соединениям, молекулы которых построены из аминокислот, соединённых друг с другом посредством пептидной связи. Свойства белков зависят от числа пептидных групп, состава аминокислот и их последовательности в пептидной цепочке. Белки являются электролитами, поскольку входящие в их состав ионогенные группы – основные ($-\text{NH}_2$) и кислотные ($-\text{COOH}$) – способны к диссоциации.

Молекулы белков обладают положительным или отрицательным зарядом. В кислой среде белки имеют суммарный положительный заряд:



в щелочной среде – отрицательный:



При некоторых значениях рН процесс отщепления групп H^+ и OH^- протекает с одинаковой интенсивностью, макромолекулы белка в этом случае электронейтральны, то есть находятся в *изоэлектрическом состоянии* и

обладают особыми свойствами. Значения рН, соответствующие изоэлектрическому состоянию, называют *изоэлектрической точкой белка (ИЭТ)*. Например, значение ИЭТ пепсина лежит в области рН = 1,5; лактоглобулина – 5,2; химотрипсиногена – 9,5; лизоцима – 11,0.

Перевод белка в ИЭТ приводит к выпадению белкового осадка из-за неустойчивости молекулы в ИЭТ. Процесс протекает интенсивно в присутствии водоотнимающих органических растворителей (этанола, ацетонаидр.) или неорганических веществ (H_2SO_4 , $CaCl_2$, $CaSO_4$).

Белки в изоэлектрическом состоянии сворачиваются в клубок, то есть приобретают глобулярное строение, что обеспечивает минимальную вязкость, степень набухания, растворимости белковых растворов. В этом состоянии для белка характерна минимальная электропроводность, склонность к коагуляции, максимальная способность к адсорбции и ряд других особых свойств.

Знание значения изоэлектрической точки позволяет в лабораторных и промышленных условиях оптимально осуществлять процесс очистки белков осаждением с минимальными потерями продукта.

Изоэлектрическую точку можно определять:

- 1 – по степени набухания (оно минимально в ИЭТ);
- 2 – по электрофоретической подвижности (она падает до нуля в ИЭТ);
- 3 – по степени коагуляции (она максимальна в ИЭТ);
- 4 – по желатинированию (максимально в ИЭТ).

В ИЭТ величина рН равна среднему арифметическому показателей констант кислотности и основности белковой молекулы.

Выполнение работы

Опыт 1. Определение ИЭТ альбумина в зависимости степени мутности от рН

Для определения изоэлектрической точки альбумина готовят буферные смеси, для чего в 6 пробирок наливают 0,2 М раствор Na_2HPO_4 и 0,1 М раствор лимонной кислоты в количествах, указанных в таблице 1. В каждую

пробирку к 1 мл полученной смеси приливают 0,5 мл 1 % альбумина и 2 мл этилового спирта в качестве водоотнимающего средства. Содержимое пробирок перемешивают и через 30-40 минут определяют степень помутнения раствора в каждой пробирке. Данные заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Определение изоэлектрической точки альбумина

Номер пробирки	0,2 М Na ₂ HPO ₄ , мл	0,1 М лимонной кислоты, мл	pH буферного раствора	Степень мутности
1	0,25	0,75	3,2	
2	0,34	0,66	3,7	
3	0,41	0,59	4,2	
4	0,48	0,52	4,7	
5	0,54	0,46	5,2	
6	0,66	0,34	5,7	

Степень мутности оценивают по пятибалльной шкале: 1 – отсутствие помутнения, 2 – слабое, 3 – умеренное, 4 – сильное, 5 – очень сильное или по шкале стандартов. Построить график зависимости мутности от величины pH раствора. Отметить, при каком pH наблюдается минимальная растворимость альбумина и сравнить полученное значение с ИЭТ других белков.

Опыт 2. *Определение ИЭТ желатина в зависимости степени мутности от pH*

Для определения изоэлектрической точки желатина готовят буферные смеси, для чего в 5 пробирок наливают 0,2 М раствор CH₃COOH и 0,2 М раствор CH₃COONa в количествах, указанных в таблице 2. В каждую пробирку к 1 мл полученной смеси приливают 0,5 мл 1 % желатина и 1 мл раствора таннина. Содержимое пробирок перемешивают и через 30-40 минут определяют степень помутнения раствора в каждой пробирке. Данные заносят в таблицу 4.

Таблица 4

Определение изоэлектрической точки желатина

Номер пробирки	0,2 М CH_3COONa , мл	0,2 М CH_3COOH , мл	pH буферного раствора	Степень мутности
1	0,1	0,9	3,8	
2	0,2	0,8	4,2	
3	0,5	0,5	4,8	
4	0,8	0,2	5,4	
5	0,9	0,1	5,7	

Степень мутности оценивают по пятибалльной шкале: 1 – отсутствие помутнения, 2 – слабое, 3 – умеренное, 4 – сильное, 5 – очень сильное или по шкале стандартов. Построить график зависимости мутности от величины pH раствора. Отметить, при каком pH наблюдается минимальная растворимость желатина и сравнить полученное значение с ИЭТ других белков.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описание методики проведения опытов, таблицы с исходными данными и результатами измерений, вычисления, выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называют изоэлектрической точкой белка?
2. Почему у белков разные значения изоэлектрической точки?
3. Назвать ионизирующиеся группы, характерные для белков.
4. Какими способами можно определить изоэлектрическую точку?

Лабораторная работа № 5

Влияние различных факторов на степень набухания ВМС, тепловой эффект процесса набухания

Оборудование и реактивы: порошок желатина, сухой крахмал, 0,1 н р-р NaOH, 0,1 н р-р HCl, 0,5 н р-р CH_3COOH , 0,5 н р-р CH_3COONa , 0,5 М растворы K_2SO_4 , KCl, KBr, KCNS, 4 штатива пробирок не менее 7 в каждом; химические стаканы на 100 мл 4 шт, термометр

Цель работы: изучить влияние природы растворенного вещества и рН среды на набухание желатина.

Теоретические пояснения

При контакте высокомолекулярного соединения с растворителем происходит его набухание – самопроизвольное поглощение низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, что приводит к увеличению его объёма и массы.

Набухание не всегда заканчивается растворением. Одна из причин такого явления может заключаться в том, что высокомолекулярное вещество и растворитель способны смешиваться ограниченно. Поэтому в результате набухания в системе образуются две фазы – насыщенный раствор полимера в растворителе (собственно раствор) и насыщенный раствор растворителя в полимере (гель, студень). Такое ограниченное набухание носит равновесный характер, то есть объём набухшего до предела высокомолекулярного вещества неограниченно долго остаётся неизменным, если только в системе не произойдут химические изменения.

Набухание характеризуют степенью набухания, под которой понимают относительное увеличение массы или объёма полимера к определенному моменту при данной температуре. На степень набухания полимера в одном и том же растворителе влияют температура, давление, рН среды, наличие электролитов. Влияние рН среды особенно велико для высокомолекулярных полиэлектролитов (белков, целлюлозы); минимальное набухание полиэлектролитов наблюдается в области изоэлектрической точки (например, для желатина при рН=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 рН степень набухания растет.

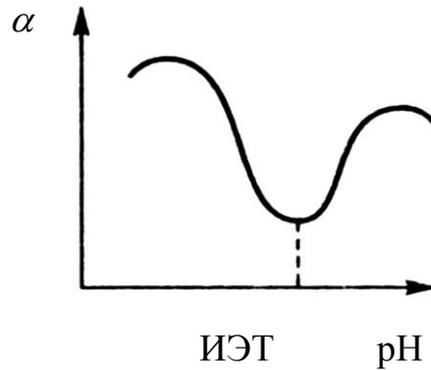
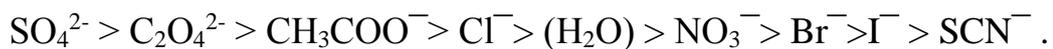


Рисунок 1 - Зависимость степени набухания от величины рН

В изоэлектрическом состоянии макромолекулы не заряжены, степень гидратации полярных групп минимальна и гибкая макромолекула сворачивается в клубок. При повышении рН или понижении рН степень набухания увеличивается (рис. 1).

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 SCN^- усиливает процесс вплоть до перехода ограниченного набухания в неограниченное.

Полярные полимеры набухают в полярных жидкостях (белок в воде), неполярные — в неполярных (каучук в бензоле). У жёстких полимеров со сшитой структурой степень набухания мала. Например, эбонит (сильно вулканизированная резина) практически не набухает в бензоле ($\alpha \approx 0$), тогда как каучуки (сшитая структура) в бензоле набухают неограниченно. При увеличении температуры набухание из ограниченного может переходить в неогра-

ниченное, например, в холодной воде желатин набухает ограниченно, а в горячей неограниченно.

Степень набухания α определяют весовыми или объёмными методами. В объёмных методах измеряют уменьшение объёма жидкости, в которой происходит процесс набухания или оценивают увеличение объёма набухающего полимера:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 , V_0 – начальная масса и объём полимера; m , V – навеска и объём полимера после набухания.

Выполнение работы

Опыт 1. Изучение влияния электролитов на набухание желатина

Изучение набухания желатина нужно проводить при комнатной температуре не выше 22°C. При более высокой температуре набухание становится неограниченным.

В первую пробирку наливают 5 мл дистиллированной воды, во вторую – 5 мл раствора сульфата калия K_2SO_4 , в третью – 5 мл раствора хлорида калия KCl , в четвертую – 5 мл раствора бромиды калия KBr , в пятую – 5 мл раствора роданида калия $KCNS$. В каждую пробирку вносят по 0,3 г порошка желатина. Пробирки осторожно встряхивают, чтобы частицы желатина опустились на дно, и определяют объём слоя желатина до набухания. Через 30 минут измеряют объём слоя набухшего желатина. Объясните различное влияние анионов на процесс набухания.

Полученные данные заносят в таблицу 5 и рассчитывают степень набухания по формуле:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

где V_0 – начальный объём полимера; V – объём полимера после набухания.

Таблица 5

Результаты опыта

№ пробирки	Состав растворителя	Объём ВМС, мл		Степень набухания, α
		до набухания, V_0	после набухания, V	
1	Дистиллированная вода			
2	0,1 М раствор K_2SO_4			
3	0,1 М раствор KCl			
4	0,1 М раствор KBr			
5	0,1 М раствор KCN			

Опыт 2. Изучение влияния pH на набухание желатина

В три мерные пробирки вносят по 0,5 г порошка желатина (высота порошка 1 см). В одну пробирку наливают 8 мл 0,1 н раствор HCl , в другую – 8 мл 0,1 н раствор $NaOH$, в третью 4 мл 0,5 н раствора CH_3COOH и 4 мл 0,5 н раствора CH_3COONa . pH растворов должен быть предварительно измерен. Содержимое пробирок перемешивают и оставляют на 1 ч (в течение этого времени растворы периодически перемешивают). По истечении 1 ч измеряют высоту набухшего геля. Объясните наблюдаемую зависимость степени набухания желатина от pH , зная, что $pH_{изт}$ желатина 4,7.

Опыт 3. Выделение тепла при набухании

В стакане размешивают 5 мл воды (температуру воды предварительно измеряют) и 5 г сухого крахмала. Затем в смесь погружают термометр и измеряют температуру. Объясните причины изменения температуры.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описание методики проведения опытов, объяснения и выводы.

Контрольные вопросы

1. Каковы особенности растворения ВМС? Какой процесс называют набуханием?
2. Что такое ограниченное и неограниченное набухание?
3. Какие факторы и как влияют на набухание?
4. Что такое степень набухания? Как определяют степень набухания? Назовите основные этапы эксперимента.

5. Охарактеризуйте стадии процесса набухания.
6. В каком из растворителей: вода, спирт, толуол - желатин будет набухать, а в каком – нет? Объясните причину.

Лабораторная работа № 6

Стабилизация дисперсных систем (коллоидная защита)

Цель работы: определение защитного действия растворов ВМС и расчет защитного числа.

Реактивы и оборудование: золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, золь серы, желатина 0,5%-й р-р, Na_2SO_4 0,002 н р-р, NaCl насыщ. р-р, KCl р-р, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,02 М р-р, K_2SO_4 р-р, дистиллированная вода, водяная баня, химические пробирки, лабораторная плитка, пипетка, цилиндр.

Теоретические положения

Как известно, типичные коллоидные системы весьма чувствительны к действию электролитов. Однако, при введении в золь высокомолекулярных веществ и образовании на поверхности частиц соответствующего адсорбционного слоя устойчивость системы может быть значительно повышена.

Стабилизация золь по отношению к электролитам путем добавления незначительного количества высокомолекулярных соединений получила название *защиты*, а вещества, вызывающие ее — *защитных*. Такое действие ВМС обусловлено способностью адсорбироваться на поверхности коллоидных частичек и тем самым предохранять их от непосредственного соприкосновения между собой, а значит, и от агрегации.

Веществами, способными обуславливать коллоидную защиту, являются белки, углеводы, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой – каучук. Защитное вещество как бы придает золю свойства раствора этого вещества. В присутствии высокомолекулярных защитных веществ золи, во-

обще не поддающиеся концентрированию до высокого содержания дисперсной фазы, можно выпарить досуха, и затем полученный сухой остаток можно снова коллоидно растворить. Электрофоретическая подвижность частиц зольей, адсорбировавших достаточное количество защитного вещества, обычно равна электрофоретической подвижности молекул полимера. Наконец, защищенные золи при добавлении электролитов не подчиняются правилу Шульце–Гарди, а ведут себя как растворы защитного высокомолекулярного вещества, причем для выделения дисперсной фазы в осадок требуется то же количество электролита, что и для осаждения высокомолекулярного вещества.

Для характеристики защитного действия различных ВМС предложено так называемое «золотое число». Под золотым числом подразумевают число миллиграммов высокомолекулярного вещества, которое необходимо добавить к 10 мл красного золя золота для того, чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

Полученные таким образом золотые числа являются условными, так как на защитное действие вещества влияет ряд факторов – дисперсность золя, молекулярный вес защитного вещества, значение pH системы, при котором проводится испытание и т.д.

Иногда при определении защитного действия ВМС вместо золя золота пользуются коллоидными растворами серебра, красителя конго –рубин, гидрата окиси железа и др. В этих случаях говорят соответственно о серебряном, рубиновом, железном и других числах. Соответственно, железное число выражается минимальным числом мг сухого гидрофильного полимера, которое препятствует коагуляции 10 мл золя гидроксида железа (III) при добавлении 1 мл полунасыщенного раствора хлорида калия KCl. *Железное число* рассчитывается по формуле: $Ж.Ч. = A \cdot 10$ (мг), где A – масса желатина (в мг) или крахмала в последней из пробирок, где произошла защита.

Явление защиты гидрофобных зольей высокомолекулярными соединениями связано со структурно-механическим фактором стабилизации.

Молекулы белков или других высокомолекулярных соединений, адсорбируясь определенными концами (главным образом, своей гидрофобной частью) на поверхности частиц дисперсной фазы, образуют двухмерные структуры (пленки), обладающие повышенной механической прочностью. Гидрофильные группы адсорбированных белковых молекул, расположенные снаружи, способствуют созданию гидратной оболочки, являющейся дополнительным фактором устойчивости. Кроме того, белковые молекулы диссоциируют и в зависимости от pH среды создают на поверхности отрицательный или положительный заряд.

Выполнение работы

Опыт 1. Расчет защитного числа.

Приготовить 10 мл 0,5 %-ного раствора желатина. Для этого навеску вещества вносят в 10 мл дистиллированной воды, выдерживают при комнатной температуре 15-20 мин. для набухания, затем нагревают на водяной бане (воду в бане не следует доводить до кипения) до полного растворения.

Приготовить золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В конической колбе нагреть до кипения 200 мл дистиллированной воды, добавить 5-10 мл насыщенного раствора FeCl_3 , прокипятить 2-3 мин. Образуется красно-коричневый золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Полученный золь охлаждают.

Для определения порога коагуляции наливают в три пробирки по 10 мл золя и добавляют в первую 0,5 мл, во вторую 1 мл, в третью 1,5 мл коагулятора 0,002 н раствора Na_2SO_4 . Отмечают состояние золя в каждой пробирке (отсутствие или появление мутности). Полученные результаты оформляют в таблицу. При этом наличие коагуляции отмечается знаком "+", отсутствие коагуляции - знаком "-".

Для определения защитного числа наливают в 10 пробирок по 10 мл золя. Затем в первую пробирку наливают 0,1 мл раствора стабилизатора, а в каждую последующую на 0,1 мл больше, чем в предыдущую. Через 8-10 мин. после добавления стабилизатора и встряхивания во все пробирки наливают раствор коагулятора в количестве, соответствующем порогу коагуляции, и

через 3 мин. отмечают состояние золя. Результаты опыта записывают в таблицу. Отмечают то количество раствора стабилизатора, при котором наступает коллоидная защита. Результаты эксперимента оформляют в таблице 6.

Таблица 6

Результаты эксперимента

№ п/п	Определение порога коагуляции		Определение защитного числа	
	V электролита, мл	коагуляция	V стабилизатора, мл	коагуляция
1.				
2.				
...				
10				

Рассчитать порог коагуляции по формуле и защитное число.

Опыт 2. *Защитное действие растворов биополимеров*

В две пробирки наливают 5 мл берлинской лазури, затем в одну - 1 мл дистиллированной воды, а во вторую – 1мл свежеприготовленного 0,5% р-ра желатина и перемешивают. В обе пробирки наливают по 1 мл р-ра $Al(NO_3)_3$ (0,02 моль/л), взбалтывают и через некоторое время во второй пробирке отмечают отсутствие седиментации.

Наблюдаемые явления фиксируются в лабораторном журнале.

Опыт 3. *Демонстрация защитного действия ВМС на гидрофобные золи.*

К 10 мл золя серы в двух пробирках к первой прибавляют 1 мл 1% раствора желатины, ко второй – оставляют золь без желатины. После перемешивания в обе пробирки прибавляют несколько капель насыщенного раствора хлорида натрия. Результаты опыта зафиксировать в лабораторном журнале, указав механизм наблюдаемых явлений.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описание методики проведения опытов, расчёты, объяснения и выводы.

Контрольные вопросы

1. Защита коллоидов растворами ВМС. Понятие о «железном числе».
2. Механизм защитного действия высокомолекулярных соединений.
3. Количественная характеристика защитного действия ВМС.
4. В чём заключается явление сенсibilизации?

Лабораторная работа № 7

Получение и обращение эмульсий

Цель работы: получить эмульсии различными способами и научиться определять их тип

Оборудование и реактивы: штатив для пробирок, три пробирки с пробками, микроскоп, предметное стекло, покрытое парафином, мерные пипетки на 2 мл, стеклянные палочки, ацетон, подсолнечное масло, 2 % раствор стеарата натрия, насыщенный раствор хлорида кальция CaCl_2 , красители: растворы Судан III, метиленовый синий, дистиллированная вода.

Теоретические пояснения

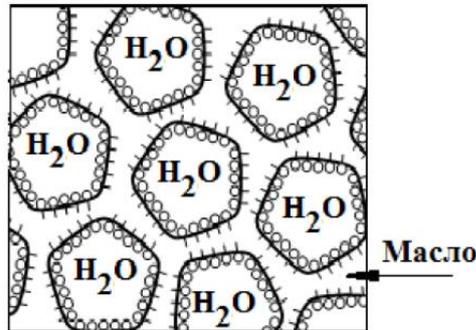
Эмульсии – это грубодисперсные лиофобные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых являются нерастворимыми или малорастворимыми жидкостями. Образуются эмульсии в результате энергичного перемешивания двух взаимно нерастворимых жидкостей в присутствии *эмульгатора*. В отсутствие эмульгатора эмульсии неустойчивы и распадаются на две фазы.

Размеры капель (глобул) дисперсной фазы в эмульсиях обычно лежат в пределах 0,1-50 мкм.

Классификация эмульсий по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды. В этой классификации различают два типа эмульсий: «масло в воде» – м/в, эмульсии 1-го рода, или прямые эмульсии, в которых дисперсионной средой является вода, и «вода в масле», в/м или эмульсии 2-го рода

(обратные эмульсии), в которых дисперсионной средой служит любая неполярная жидкость, условно называемая маслом.

По относительному содержанию дисперсной фазы эмульсии делятся на разбавленные, с содержанием дисперсной фазы до 0,1 % об.; концентрированные, с содержанием дисперсной фазы от 0,1 до 74 % об.; и высококонцентрированные, с содержанием дисперсной фазы свыше 74 % об.



В высококонцентрированных эмульсиях частицы дисперсной фазы деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, предотвращающей слияние капелек. На практике чаще всего имеют дело с концентрированными эмульсиями. Такие эмульсии при рассмотрении в микроскоп похожи на соты (рисунок 2).

Рисунок 2 – Структура концентрированной эмульсии в/м

Вследствие плотной упаковки капелек высококонцентрированные эмульсии не способны к седиментации и обладают механическими свойствами, сходными со свойствами гелей, поэтому их называют *желатинированными*. Особые механические свойства высококонцентрированных эмульсий проявляются тем в большей степени, чем выше их концентрация.

Обычно эмульсии, образующиеся при перемешивании двух резко отличающихся по полярности жидкостей, быстро разрушаются в результате слияния, или *коалесценции* капелек. Для приготовления стабильных эмуль-

сий используют вещества, называемые *стабилизаторами эмульсий* или *эмульгаторами*.

Тип образующейся эмульсии обычно определяется природой эмульгатора. Согласно правилу Банкрофта, при образовании эмульсий дисперсионной средой становится та жидкость, которая лучше смачивает или растворяет эмульгатор. Эмульгаторами могут быть поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения, а также различные тонкодисперсные порошки и другие вещества.

В частности, в присутствии гидрофильных веществ, таких, как мыла щелочных металлов, желатин, альбумин, танин, протеин, мел, гипс, глина и др., получают эмульсии типа м/в, а гидрофобные вещества: мыла многовалентных металлов, ланолин, каучук, церезин, парафин, сажа и др., стабилизируют эмульсии типа в/м.

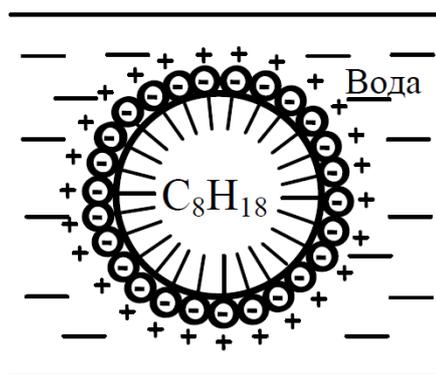


Рисунок 3 – Капля эмульсии типа м/в, стабилизированная олеатом натрия

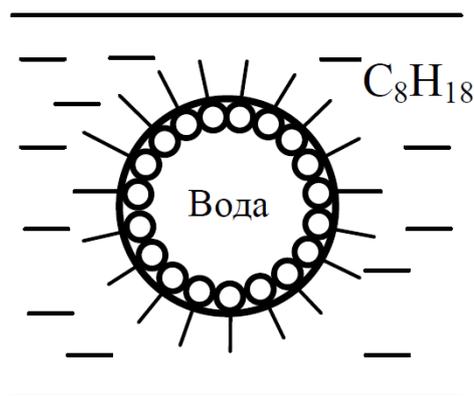


Рисунок 4 – Капля эмульсии типа в/м, стабилизированная олеатом кальция

Механизм эмульгирующего действия ПАВ определяется специфической адсорбцией молекул ПАВ на границе раздела фаз и последующим образованием адсорбционных оболочек на поверхности капелек эмульсии. На рисунке 3 показана частица эмульсии м/в, образовавшаяся в результате энергичного перемешивания *n*-октана и воды в присутствии небольшого количества олеата натрия. Молекулы эмульгатора, как показано на рисунке, своей полярной частью обращены в водную (полярную) фазу, а неполярной частью

– в неполярную жидкость (*n*-октан). Стабильность полученной в данном случае эмульсии определяется как снижением межфазного поверхностного натяжения, так и образованием адсорбционного слоя; кроме того, за счет ионной диссоциации полярной группы – COONa, капелька становится электрически заряженной, что также способствует увеличению стабильности эмульсии. На рисунке 4 показана частица эмульсии в/м, образовавшаяся в присутствии олеата кальция. В случае использования в качестве эмульгаторов высокомолекулярных веществ (ВМС) на капельках эмульсии адсорбируются макромолекулы с образованием адсорбционных слоев, обладающих значительной механической прочностью и обеспечивающих высокую стабильность эмульсий.

На рисунках 5 и 6 показано строение частиц эмульсий типа в/м и м/в, стабилизированных, соответственно, каучуком и желатином.

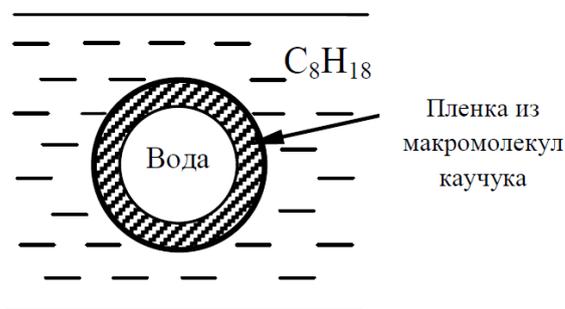


Рисунок 5 – Капля эмульсии типа в/м, стабилизированной каучуком

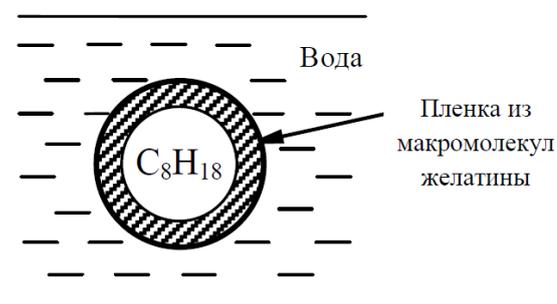


Рисунок 6 – Капля эмульсии типа м/в, стабилизированной желатином

Особо прочные эмульсии образуются при адсорбции на границе раздела фаз высокодисперсных порошков, образующих твердые (броневые) оболочки вокруг частиц дисперсной фазы эмульсий. На рисунках 7 и 8 показаны капли эмульсий типа в/м и м/в, полученные при использовании в качестве эмульгаторов сажи и мела.

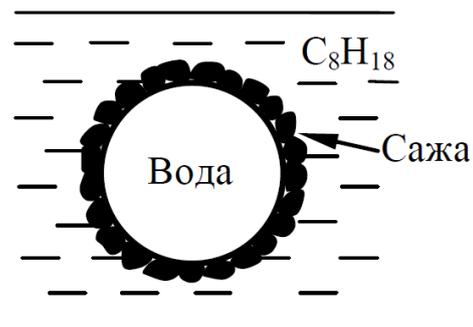


Рисунок 7 – Капля эмульсии типа в/м, стабилизированной частичками высокодисперсной сажи

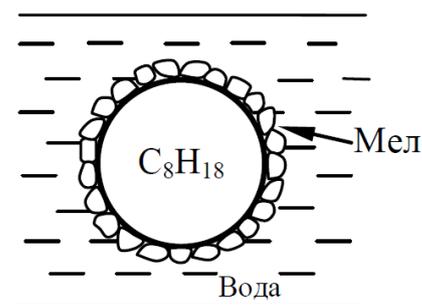


Рисунок 8 – Капля эмульсии типа в/м, стабилизированной высокодисперсными частичками мела

Тип эмульсии можно установить различными методами:

1. *Метод слияния капли* эмульсии с каплей воды или неполярной жидкости. На одно предметное стекло наносят рядом каплю эмульсии и каплю воды, на другое – каплю эмульсии и неполярной жидкости. Наклоняя стекло, наблюдают, сольются ли обе в одну при соприкосновении. Слияние капель – признак того, что взятая жидкость представляет дисперсионную среду эмульсии.

2. *Метод окрашивания непрерывной среды.* Эмульсия окрашивается красителями, растворимыми в дисперсионной среде. Масло хорошо окрашивается красителем Судан III, а метиленовый синий, метиловый оранжевый хорошо растворимы в воде и не растворимы в масле. Для определения типа эмульсии берут две пробирки (или колбы), наливают эмульсию, в одну добавляют Судан III, в другую - метиленовый синий. После энергичного взбалтывания каплю эмульсии из первой и второй пробирок рассматривают при помощи микроскопа. Если эмульсия м/в – из первой пробирки дисперсионная среда не окрашена, будут видны оранжевые капельки, из второй пробирки на голубом фоне (дисперсионная среда) будут видны капельки масла.

3. *Метод смачивания гидрофобной поверхности.* Если капля эмульсии, нанесённая на парафиновую пластинку, растекается, то дисперсионной средой служит масло, а эмульсия относится к типу в/м, если не растекается – м/в.

4. *По электрической проводимости.* Если электрическая проводимость высока, то эмульсия м/в, вода – хороший проводник электричества. Если электрическая проводимость мала, то эмульсия в/м.

Природные нефтяные эмульсии образуются в процессе добычи нефти и являются, как правило, эмульсиями типа в/м. Эмульгаторами нефтяных эмульсий являются кальциевые и магниевые соли нафтеновых кислот, нефтяные смолы, асфальтены, карбены, карбоиды, высокодисперсные частички парафина и церезина, порфирины и металлопорфириновые комплексы, а также частички глины и минералов.

Основными способами разрушения эмульсий являются: отстаивание, фильтрация, центрифугирование, термическая и термохимическая обработка, обработка в электрическом поле. При термохимической обработке используют дезэмульгаторы – вещества, способные вытеснять с поверхности частиц эмульгатор, не образующие при этом прочных адсорбционных пленок. Иногда для разрушения некоторых эмульсий используют явление инверсии – обращение фаз.

Эмульсии играют большую роль в биологии и химической технологии, поэтому необходимо тщательное изучение природы эмульсий, образующихся в биологических и технологических процессах, а также механизма их получения и разрушения.

Выполнение работы

Опыт 1. Получение эмульсий путём понижения растворимости

0,5 мл растительного масла, подкрашенного Суданом III, растворяют в 5 мл ацетона и при интенсивном перемешивании вливают 100 мл воды. Расслаивается ли полученная эмульсия? Определите тип полученной эмульсии методом слияния капли, смачивания гидрофобной поверхности и окрашивания непрерывной среды.

Опыт 2. Получение концентрированной эмульсии путём диспергирования

В пробирку № 1 вливают 2 мл масла и 2 мл воды, закрывают пробкой и интенсивно встряхивают 2 минуты, с одним перерывом в 30 секунд. Помещают пробирку в штатив для наблюдения.

В пробирку № 2 вливают 2 мл раствора стеарата натрия и 2 мл масла, подкрашенного Суданом III. После интенсивного встряхивания в течение 2 минут, с одним перерывом в 30 секунд пробирку помещают для наблюдения в штатив. В какой пробирке происходит расслоение жидкости? Объясните наблюдения. Определите тип полученной эмульсии методом слияния капли, смачивания гидрофобной поверхности и окрашивания непрерывной среды.

Пробирку № 2 оставьте для опыта 3.

Опыт 3. Разрушение и обращение эмульсий

К эмульсии из пробирки 2 (опыт 2) добавляют 2 капли насыщенного раствора хлорида кальция. Наблюдают расслоение. В пробирку с расслоившейся смесью добавляют ещё 7 капель хлорида кальция и интенсивно встряхивают в течение 2 минут с перерывом 30 секунд. Пробирку помещают в штатив и наблюдают образование двух слоёв: нижнего – воды и верхнего – эмульсии. Пипеткой осторожно отбирают из верхнего слоя 1-2 капли, помещают на предметное стекло и наблюдают под микроскопом. Сделайте вывод о типе полученной эмульсии.

Опыт 4. Получение эмульсии второго рода

В чистую пробирку наливают 2 мл стеарата натрия и 15 капель хлорида кальция. На стенках пробирки образуется осадок стеарата кальция. Жидкость из пробирки сливают, а к осадку приливают 2 мл подкрашенного масла. Перемешивают стеклянной палочкой до растворения в масле осадка. К содержимому пробирки приливают 2 мл воды. После интенсивного встряхивания в течение 2 минут с перерывом в 30 секунд пробирку помещают в штатив и наблюдают, расслаивается ли полученная эмульсия. Определите тип полученной эмульсии.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описание методики проведения опытов, объяснения и выводы.

Контрольные вопросы:

1. Какие дисперсные системы называются эмульсиями, по каким признакам они классифицируются?
2. Назовите методы определения эмульсий.
3. Что называется обращением фаз эмульсий? Какие факторы его вызывают?
4. Какие типы эмульгаторов известны?
5. От каких факторов зависит тип образующейся эмульсии?
6. Назовите методы разрушения эмульсий.

Лабораторная работа № 8**Желеобразное состояние: студни, гели**

Цель работы: изучить влияние различных факторов на студнеобразование.

Реактивы и оборудование: желатина 6 %-ный и 3 %-ный р-р, K_2SO_4 1 М р-р, KCl 1 М р-р, KI 1 М р-р, $KCNS$ 1 М р-р, HCl 0,1 М р-р, $NaOH$ 0,1 М р-р, $AgNO_3$ 1н р-р, $K_2Cr_2O_7$ 0,2%-й р-р, химические пробирки, стеклянная пластина (обработанная спиртом), термометр, водяная баня, термостат, цилиндр.

Теоретические пояснения

Растворы высокомолекулярных веществ при определённых условиях могут терять свою текучесть, то есть переходят в студни. *Гелями называются* коллоидные системы, частицы дисперсной фазы которых не движутся свободно, как у зелей, а связаны между собой; дисперсионная среда заполняет промежутки между связанными мицеллами. Гели, как правило, содержат значительное количество дисперсионной среды, чем они и отличаются от обычных осадков, получающихся при седиментации зелей. Гели характеризуются рядом свойств твердых тел: способностью сохранять свою форму и восстанавливать ее после деформации. Однако они отличаются от твердых тел тем, что скорость диффузии в гелях вследствие распыленности вещества

дисперсной фазы почти такая же, как в чистой дисперсионной среде. Поэтому и электропроводность электролитов в гелях мало чем отличается от электропроводности их в чистой дисперсионной среде. При долгом хранении некоторые из гелей выделяют капли жидкости, представляющие собой разбавленные золи веществ, образующих гель, причем объем геля уменьшается. Выделение жидкости гелем получило название *синерезиса* (*сморщивание или отмокание*). Со временем гель теряет дисперсионную среду в результате её испарения, т. е. высыхает. Высохшие гели, содержавшие незначительное количество дисперсионной среды, называются *ксерогелями*, например высохший клей, казеин, такие минералы, как опал, агат и т. д.

Поэтому в зависимости от природы веществ и по способности к набуханию *гели делятся на две группы*:

1) *хрупкие (ненабухающие и необратимые) гели* построены из жестких частиц (типичные представители: гель поликремниевой кислоты, гели гидрофобных коллоидов SnO_2 , V_2O_5 , TiO_2 , Fe_2O_3). Благодаря сильно развитой поверхности сухие хрупкие гели являются хорошими адсорбентами, типичным представителем которых является силикагель, по составу представляющий собой SiO_2 . Но получают его взаимодействием Na_2SiO_3 или K_2SiO_3 с минеральными кислотами, которое в водном растворе сопровождается образованием студня поликремниевой кислоты, из которого после высушивания получают пористые зерна сухого силикагеля (подобным образом получают и пористый алюмогель Al_2O_3). При внесении в любую жидкость сухие хрупкие гели впитывают её, не изменяя своего объема (не набухают);

2) *студни (эластичные гели)* являются обратимыми и набухающими. Они образованы гибкими цепными макромолекулами желатины, агар-агара (полисахарид, получаемый из морских красных водорослей), альбумина, пептона, гуммиарабика, каучука и других полимеров, которые не теряют своей эластичности при высушивании и способны к ограниченному или неограниченному набуханию в соответствующих растворителях.

Гели обычно получают двумя способами —желатинированием и набуханием. Первый способ является общим для всех гелей, в то время как набуханием могут быть получены только эластичные гели. *Желатинированием* называется процесс превращения золь в гели, причем золь целиком переходит в студнеобразное состояние. Желатинироваться могут как гидрофильные, так и гидрофобные коллоиды. Однако не все гидрофобные золи проявляют эти свойства. Например, золи металлов совсем не желатинируются. На процесс желатинирования оказывает влияние ряд факторов, к которым относится температура, концентрация золя, химическая природа дисперсной фазы и присутствие электролитов. Как правило, понижение температуры увеличивает скорость желатинирования. С увеличением концентрации золя скорость желатинирования возрастает. Например, 0,1 % золь желатина не застудневает при комнатной температуре даже при длительном стоянии, тогда как 3 %-ный золь желатинируется в этих условиях. В зависимости от природы дисперсной фазы золь желатинирование протекает при различном процентном содержании дисперсной фазы. Так, 0,5% золь агар-агара легко застудневает при комнатной температуре, в то время как золь желатина такой же концентрации в тех же условиях не желатинируется. Особенно большое влияние на желатинирование оказывают электролиты (ряды Гофмейстера), причем эффективным является влияние анионов, одни из них ускоряют желатинирование, другие задерживают его. Так, анионы SO_4^{2-} являются наиболее эффективными $[\text{CNS}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}]$, в то время как роданид-ионы CNS^- не только не вызывают желатинирования, но замедляют его $[\text{H}_2\text{O} < \text{цитрат} < \text{тартрат} < \text{SO}_4^{2-}]$. В зависимости от строения частиц, характера и прочности связей различают эластичные или неэластичные гели (студни).

Например, студень желатины состоит из стенок, построенных из твердой желатины, промежутки между которыми заняты разбавленным раствором желатины в воде. Таким образом, студень – гомогенная система. Неэластичные студни впитывают любую смачивающую их жидкость, при этом

объем их почти не изменяется. Эластичные студни поглощают не все смачивающие их жидкости, а только некоторые. Чаще всего такими жидкостями являются те, в которых вещество студня может существовать также в виде золя, и жидкости, сходные с ними по своему химическому составу. Эластичные студни в сухом состоянии вновь способны при помещении в растворитель к набуханию до прежнего размера. Желатин и агар-агар набухают только в воде или в водных растворах и не набухают в жидких органических веществах. Каучук набухает в сероуглероде, в бензоле и его производных, но не набухает в воде. Эта избирательная способность набухания связана с образованием жидкостной оболочки вокруг мицелл, образующих студень, поэтому набухающие в воде вещества должны быть лиофильными. Набухание студня часто приводит к образованию золя. Так, гуммиарабик в воде, каучук в бензоле сначала набухают, а затем переходят в коллоидный раствор. Нередко процесс ограничивается одним набуханием и золь не образуется (например, набухание целлюлозы в воде, вулканизированного каучука в органических жидкостях). *Студни первого рода* называются неограниченно набухающими, *студни второго рода* — ограниченно набухающими. Желатин и агар-агар в холодной воде являются ограниченно набухающими студнями, а при повышении температуры становятся неограниченно набухающими. При набухании наряду с увеличением объема студня происходит сжатие всей системы, т. е. общий объем всей набухшей системы меньше суммы исходных объемов сухого студня и жидкости. Это явление носит название *контракции*. Набухание сопровождается выделением теплоты, которая называется тепловым эффектом набухания.

Действие кислот и щелочей на набухание определяется преимущественно величиной рН раствора. В изоэлектрической точке студни обнаруживают минимум набухания; при повышении концентрации водородных или гидроксильных ионов набухание сначала увеличивается, достигает определенного максимума, а затем при очень больших концентрациях ионов H^+ и OH^- снова начинает падать. Минимум набухания желатина проявляется при

значении $\text{pH} \approx 4,7$, а максимум набухания — при значении $\text{pH} \approx 3,2$. На набухание оказывают влияние также и нейтральные соли. Степень набухания измеряется количеством жидкости, поглощенной 1 г взятого для набухания коллоида. Студень, содержащий большее или меньшее количество жидкости, со временем начинают изменять свои свойства — реализуется процесс старения системы, включающий гистерезис и синерезис (выделяется не чистый растворитель, а обедненный раствор, содержащий и коллоидное вещество). Многие студни и гели под влиянием механических воздействий способны разжижаться, переходить в золи или растворы полимеров, а затем при хранении снова застудневать. Такое повторное разрушение студня и геля — разжижение и затем снова застудневание — протекает изотермически и называется *тиксотропией*. Явления диффузии в студнях развиваются почти так же, как в жидкости, реакции между растворенными веществами протекают соответственно химическим законам. Отличие будет заключаться в том, что, благодаря структуре студня, конвекционные токи и перемешивание отсутствуют. В случае образования осадка, центры кристаллизации дают медленный спокойный рост кристаллов с правильной кристаллической решеткой и значительных размеров. При реакциях с образованием осадков также может наблюдаться неравномерное выделение осадка по всему объему студня. Осадок выделяется слоями или кольцами, отделенными друг от друга совершенно прозрачными промежутками. Такое явление впервые было описано в 1896 г. Лизегангом (кольца Лизеганга), Этим явлением объясняется слоистая окраска агатов, почечных камней и др.

Выполнение работы.

Опыт 1. Влияние кислот и щелочей на студнеобразование

В три пронумерованных пробирки вносят по 5 мл теплого 3 %-ного раствора желатины.

Таблица 7

Результаты опыта

№ пробирки	Объем 3 %-го р-ра желатина, мл	Прибавляемый р-р, мл	Время образования студня (астрономическое)	Время застудевания, мин
1	5	H ₂ O		
2	5	HCl		
3	5	NaOH		

Затем приливают по 1 мл – в первую пробирку дистиллированную воду, во вторую – 0,1 М раствора HCl, в третью – 0,1 М раствора NaOH. Содержимое пробирок тщательно перемешивают и ставят на 10 мин в водяную баню с температурой 40 – 50 °С. После этого пробирки помещают в штатив; замечают время начала отсчета. Моментом образования студня считают время, начиная с которого раствор желатины не выливается при переворачивании пробирки. Данные опыта записывают в таблицу 7 и, вычисляют время застудневания каждого раствора.

Опыт 2. Влияние солей на студнеобразование

В пять пронумерованных пробирок наливают по 2,5 мл теплого 6 %-ного раствора желатины. Затем в каждую из них прибавляют по 2,5 мл 1 М растворов солей калия. Пробирки помещают в штатив, внимательно наблюдают за растворами, стараясь не пропустить начало застудневания. Данные о времени студнеобразования заносят в таблицу 8 и делают вывод о влиянии природы анионов на скорость студнеобразования.

Таблица 8

Результаты опыта

№ пробирки	Объем 3 %-го р-ра желатина, мл	Прибавляемый р-р, мл	Время образования студня (астрономическое)	Время застудевания, мин
1	2,5	H ₂ O		
2	2,5	KCl		
3	2,5	KI		
4	2,5	KCNS		
5	2,5	K ₂ SO ₄		

Опыт 3. Периодические реакции в студнях (кольца Лизеганга)

На гель, приготовленный из 6% раствора желатина, содержащего 0,3% K₂Cr₂O₇ и помещённого в чашку Петри, наносят 5 капель AgNO₃ 1н. р-р.

Чашку накрывают крышкой и через сутки наблюдают образование ряда концентрических колец, состоящих из красно-бурого осадка $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Объясните образование колец.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описание методики проведения опытов, объяснения и выводы.

Контрольные вопросы:

1. Какие системы называются студнями, гелями, ксерогелями? Чем отличаются гели от студней?
2. Перечислите факторы, влияющие на студнеобразование.
3. Что такое желатинирование, синерезис, тиксотропия?

Лабораторная работа № 9

Пены: получение и свойства

Цель работы: определение стабильности пены по времени жизни отдельного пузырька пены, изучить стабильность пены.

Реактивы и оборудование: 3 небольших кристаллизатора, 2 цилиндра вместимостью 500 см^3 , растворы ПАВ, карбоксиметилцеллюлозы, желатины

Теоретические положения

Пены представляют собой грубодисперсные, высококонцентрированные системы, где сравнительно крупные пузырьки газа (с диаметром от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров) разделены тонкими прослойками жидкости, которые в виде пленок образуют непрерывную фазу. Для получения пены в системе жидкость/газ необходимо присутствие третьего компонента – *пенообразователя*.

Различают слабые пенообразователи – низкомолекулярные вещества (спирты, органические кислоты, амины, кетоны и др.), которые не образуют

адсорбционные слои, обладающие заметными структурно-механическими свойствами: время жизни таких пен не превышает нескольких минут или даже секунд, и сильные пенообразователи – высокомолекулярные вещества с малой поверхностной активностью, но образующие механически прочные гелеподобные адсорбционные плёнки. Время их жизни (т.е. время, в течение которого высота столба пены уменьшается в два раза) определяется часами или даже сутками.

Для повышения устойчивости пены к раствору пенообразователя добавляют специальные стабилизаторы. Роль стабилизаторов могут выполнять мыла или высокомолекулярные соединения.

Пены могут быть 2-х и 3-х фазными. Трехфазная пена стабилизируется за счет прилипания к пузырькам воздуха твердых частичек, что приводит к образованию в узлах между пузырьками «пробок», замедляющих стекание жидкости в пене и затрудняющих дальнейшее утончение прослоек воды. Устойчивость 2-х и 3-х фазных пен в значительной степени зависит от размеров их пузырьков.

Часто возникает необходимость разрушать пены или предупреждать их образование. Для этой цели применяют *противопенные* или *пеногасящие* вещества. Эти вещества обладают высокой поверхностной активностью, вытесняют пенообразователь с поверхности жидкости, но сами не дают стойкой пены. К таким веществам относятся различные спирты, сложные эфиры и т.д. Из спиртов для гашения пены чаще всего применяют циклогексанол, амиловый и октиловый спирты, а также смеси высших спиртов, получающихся как побочные продукты при синтезе метилового спирта.

Физико-химические свойства пены

1. *Плотность пены* (ρ) – отношение массы пены к занимаемому ею объему.

$$\rho_{\text{пены}} = m_{\text{пены}} / V_{\text{пены}},$$

где $\rho_{\text{пены}}$ – плотность пены, $г/см^3$; $m_{\text{пены}}$ – масса пены, $г$; $V_{\text{пены}}$ – объем пены, $см^3$.

2. *Кратность пены (K)* – отношение объема пены к объему раствора ПАВ, пошедшего на ее образование:

$$K = V_{\text{пены}} / V_{\text{р-ра}},$$

где $V_{\text{пены}}$ – объем пены, см^3 ; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора ПАВ, см^3 .

3. *Время жизни пены ($\tau_{\text{ж}}$)*. Время разрушения определенного объема (столба) пены, например половины первоначального ее объема (столба). Если пена имеет объем 50 см^3 (высота столба 30 см), то среднее время жизни пены – время, за которое разрушится 25 см^3 (высота столба уменьшится до 15 см).

4. *Стабильность пены* – способность сохранять общий объем, дисперсность и препятствовать вытеканию жидкости из пленки, окружающей пузырьки газа (синерезису). Часто в качестве меры стабильности используют время существования (жизни) выделенного элемента пены (отдельного пузырька или пленки) или определенного объема пены.

5. *Время жизни элементарной пены* – время жизни отдельного пузырька.

6. *Дисперсность пены* может быть охарактеризована средним размером пузырьков, распределением их по размерам или поверхностью раздела раствор/газ в единице объема пены.

7. В ряде случаев практического применения пен важны такие ее свойства, как *вязкость, теплопроводность, электропроводность, оптические свойства*.

Технологические свойства пен

1. *Закупоривающее свойство пен*. Упругие пузырьки пены проникают вглубь пор, капилляров твердой породы и закупоривают их.

2. *Взвешивающая способность пен*. Благодаря этому свойству достигается большая скорость выноса породы при бурении скважин с использованием 3-х фазных пен вместо глинистых растворов. Этим достигается лучшая очистка забоя скважины и предотвращается прихват бурильного инструмента при прекращении бурения.

3. *Плотность пены*. Плотность пены может меняться от 200 до 900 кг/м^3 .

Если в качестве твердой фазы взять глину, мел или хлористый кальций, можно получить пенные системы с плотностью 1100-1250 кг/м³ и при этом они ведут себя как жидкости.

4. Пенные системы обладают механической упругостью. Гидравлика движения пены по вертикальным трубам не отличается от течения жидкости.

5. Пены подчиняются уравнению вязкого течения Ньютона.

Выполнение работы

Опыт 1. Определение стабильности элементарной пены

В мелкий кристаллизатор наливают исследуемый раствор ПАВ, КМЦ или желатина. Затем под поверхность раствора пипеткой выпускают один пузырек воздуха. Диаметр выходного отверстия пипетки составляет 1,5 мм, диаметр пузырька 4 мм. При появлении пузырька на поверхности жидкости включают секундомер, когда пузырек лопнет, секундомер выключают. Время существования пузырька ($\tau_{эл}$) характеризует устойчивость пены. В чистой воде время жизни пузырька исчезающе мало. Для изучения зависимости времени существования пузырька от разведения исследуемый раствор 2-х-, 3-х- и 4-х кратно разводят и измеряют $\tau_{эл}$. Полученные данные сводят в таблицу 1 и затем строят график зависимости $\tau_{эл}$ от концентрации раствора пенообразователя (разведения).

Таблица 9

Время существования пузырька воздуха в водных растворах пенообразователей различной концентрации

Пенообразователь	Время существования пузырька ($\tau_{эл}$), с при разведении			
	исх р-р	1:1	1:2	1:3
Карбоксиметилцеллюлоза				
Желатин				
ПАВ				

Опыт 2. Определение времени жизни пены ($\tau_{жс}$)

Раствор ПАВ объемом 40 см³ помещают в цилиндр вместимостью 500 см³, затем продувают воздух через раствор для образования устойчивой пены и заполняют ею цилиндр. Фиксируют время окончания пенообразования.

Время, за которое отделяется 20 см^3 жидкости принимают за время жизни пены $\tau_{\text{ж}}$.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описание методики проведения опытов, объяснения и выводы.

Контрольные вопросы:

1. Какие системы называются пенами?
2. Какие вещества называются пенообразователями?
3. Какими свойствами обладают пены?

Лабораторная работа № 10

Стабилизация эмульсий порошками

Цель работы: изучение стабилизации эмульсий гидрофобными и гидрофильными порошками, а также желатином.

Реактивы и оборудование: 2 цилиндра, ёмкостью 25 см^3 с притертой пробкой, толуол, высокодисперсный порошок угля, гипса (или серы, каолина), предметные стёкла

Теоретические пояснения

Эмульсии – это грубодисперсные лиофобные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых являются нерастворимыми или малорастворимыми жидкостями. Образуются эмульсии в результате энергичного перемешивания двух взаимно нерастворимых жидкостей в присутствии *эмульгатора*.

Эмульсии, как и все коллоидные и микрогетерогенные системы, агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капелек с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капелек друг с другом. В пределе это может приводить к полному разрушению эмульсии и разделению ее на два слоя, из которых

один соответствует жидкости, образующей в эмульсии дисперсную фазу, а другой — жидкости, являющейся дисперсионной средой.

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо скоростью расслаивания эмульсии, либо продолжительностью существования «временем жизни» отдельных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью.

На агрегативную устойчивость эмульсий сильнее всего влияют природа и содержание в системе эмульгатора. С термодинамической точки зрения эмульгатор, адсорбируясь на межфазной границе, понижает межфазное поверхностное натяжение и в отдельных случаях может приводить даже к образованию равновесных коллоидных систем (эмульсии, получаемые из эмульсолов). Другое объяснение заключается в том, что при наличии стабилизатора на границе раздела фаз между капельками возникают силы отталкивания (энергетический барьер). Повышение в известных пределах концентрации эмульгатора в системе способствует устойчивости эмульсии.

Эмульсии термодинамически нестабильны. Чтобы приготовить эмульсию с приемлемой кинетической стабильностью, необходимо присутствие третьего компонента – эмульгатора. Большинство эффективных эмульгаторов – это ПАВ, природные материалы (такие, как белки) и тонко измельченные порошки. Эмульгаторы адсорбируются на границе раздела жидкость/жидкость и препятствуют образованию капель, подобно тому, как действуют стабилизаторы зелей. Существует, однако, еще один фактор, определяющий стабильность эмульсий: коалесценция (слияние капель). Эмульгатор должен образовывать плотную, но эластичную пленку вокруг капли. Если пленка разрывается, капли будут сливаться и становится возможным разделение фаз.

Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. Опыт показывает, что гидрофильные эмульгаторы, лучше растворимые в воде, чем в углеводородах, способствуют образованию эмульсии типа м/в, а гидрофобные (или олеофильные) эмульгаторы, лучше растворимые

в углеводородах, — эмульсий типа в/м. (правило Банкрофта). Это вполне понятно, так как эмульгатор препятствует слипанию, или коалесценции, капелек только тогда, когда он находится у поверхности с наружной стороны капельки, т. е. лучше растворяется в дисперсионной среде.

В качестве эмульгаторов могут применяться самые различные по природе вещества: поверхностно-активные вещества, молекулы которых содержат ионогенные полярные группы, (мыла в широком смысле слова), неионогенные поверхностно-активные вещества» высокомолекулярные соединения (ВМС). Эмульгирующей способностью обладают даже порошки. Стабилизация более или менее концентрированных эмульсий с помощью обычных неорганических электролитов невозможна вследствие недостаточной адсорбции их ионов на межфазной границе неполярный углеводород — вода.

Эффективность эмульгатора характеризуют специальным числом — *гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ)*. Если число ГЛБ лежит в пределах 3—6, образуется эмульсия в/м. Эмульгаторы с числом ГЛБ 8—13 дают эмульсию м/в. Изменяя природу эмульгатора и его концентрацию, можно добиться обращения фаз эмульсии.

Тиксотропия – явление изотермического перехода структурированной системы (гель) при механическом воздействии в бесструктурную (золь) и восстановление структуры при прекращении механического воздействия.

Классическим примером таких систем являются эмульсионные глинистые растворы, содержащие от 8 до 50% нефти или продуктов ее переработки.

Выполнение работы

Опыт 1. Стабилизация эмульсий порошками

В цилиндр емкостью 25 см^3 с притертой пробкой наливают 10 см^3 толуола, $0,5 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и всыпают $0,5 \text{ г}$ высокодисперсного порошка угля. Закрытый цилиндр энергично встряхивают 30-40 раз. Образуется эмульсия.

Какого типа эмульсия образуется в этом опыте? Нарисуйте частицу дисперсной фазы этой эмульсии с расположенным на границе раздела фаз твердым эмульгатором. Проверьте сделанный вывод о типе эмульсии методом слияния капли эмульсии с каплями жидкостей, входящих в ее состав.

В другой цилиндр емкостью 25 см^3 наливают 10 см^3 толуола, 10 см^3 дистиллированной воды и всыпают 1 г высокодисперсного порошка гипса (каолина, серы, каломели, ликоподия). Закрытый цилиндр, энергично встряхивают 30-40 раз. Образуется стабильная эмульсия.

Какого типа эмульсия образуется? Нарисуйте частицу дисперсной фазы этой эмульсии с расположенным на границе фаз твердым эмульгатором. Подтвердите тип эмульсии, пользуясь методом слияния капель жидкостей, составляющих фазы эмульсии.

Примечание. Приготовление 25%-го раствора олеата натрия: к 50 г олеата натрия, помещенного в колбу емкостью 200 см^3 , приливают 150 см^3 дистиллированной воды и нагревают на плитке или на газовой горелке, слегка помешивая стеклянной палочкой (при энергичном перемешивании образуется пена). Раствор не следует доводить до кипения. Если раствор получился мутный, к нему следует добавлять по каплям концентрированный раствор аммиака до осветления раствора.

Опыт 2. *Приготовление эмульсий, обладающих тиксотропными свойствами*

В цилиндр на 100 см^3 с притертой пробкой наливают 10 см^3 0,5%-го раствора желатина в воде, предварительно нагретого до 40°C . Небольшими порциями, энергично встряхивая, прибавляют толуол до объема 15 см^3 . После того, как эмульгирование закончено, эмульсию оставляют стоять 1,5-2 ч и наблюдают тиксотропное восстановление ее структурно-механических свойств. В данном случае желатин является не только эмульгатором, но и дисперсионной средой.

Форма отчета. Отчет должен содержать название, цель работы, описание методики проведения опытов, объяснения и выводы.

Контрольные вопросы:

1. Какова роль эмульгаторов?
2. Чем характеризуется эффективность эмульгатора?
3. Что такое тиксотропия?

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	2
Лабораторная работа № 1 Получение лиофобных золей и определение знака заряда коллоидных частиц	3
Лабораторная работа № 2 Очистка и диффузия золей.....	12
Лабораторная работа № 3 Коагуляция золей растворами электролитов. Взаимная коагуляция золей.....	17
Лабораторная работа № 4 Определение изоэлектрической точки белков..	22
Лабораторная работа № 5 Влияние различных факторов на степень набухания ВМС, тепловой эффект процесса набухания.....	25
Лабораторная работа № 6 Стабилизация дисперсных систем (коллоидная защита).....	30
Лабораторная работа № 7 Получение и обращение эмульсий.....	34
Лабораторная работа № 8 Желеобразное состояние: студни, гели.....	41
Лабораторная работа № 9 Пены: получение и свойства.....	47
Лабораторная работа № 10 Стабилизация эмульсий порошками.....	51