

СТОЙКОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Леофобные золи, для которых характерны высокоразвитая поверхность и слабое взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды, отличаются нестойкостью, склонностью к уменьшению дисперсности. Вопрос стойкости коллоидной системы имеет большое теоретическое и практическое значение, в частности для биологии, фармации, медицины.

СТОЙКОСТЬ ЛИОФОБНОГО ЗОЛЯ. ВИДЫ И ФАКТОРЫ СТОЙКОСТИ

Стойкость коллоидной системы - это способность ее сохранять неизменной во времени структуру, то есть дисперсность и равномерное распределение дисперсной фазы. Различают два вида стойкости - кинетическую и агрегативную. Кинетическая, или седиментационная стойкость - это способность противостоять силе тяготения. Основными условиями этой стойкости есть высокая дисперсность и интенсивное броуновское движение. Агрегативная стойкость - это способность противостоять агрегации частичек. К факторам, которые определяют агрегативную стойкость, относятся:

электростатический - электростатическое отталкивание частичек, связанное с наличием на поверхности частички двойного электрического слоя ионов;

адсорбционно-сольватный - образование на поверхности частичек сольватных слоев из молекул дисперсионной среды или молекул или ионов стабилизатора, которые препятствуют их слипанию;

структурно-механический - стабилизация коллоида адсорбированными слоями (пленками) из коллоидных поверхностно-активных или высокомолекулярных веществ.

КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.

КОАГУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Коагуляцией называют уменьшение дисперсности системы в результате слипания частичек дисперсной фазы. Коагуляция может происходить вследствие старения системы, изменения температуры, механического действия, действия электромагнитного поля и др. Однако наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет коагуляция под действием электролитов.

О коагуляции зольей под действием электролитов было известно очень давно. Причем были установленные закономерности коагуляции электролитами, известные под названием правил коагуляции:

1. Коагуляцию вызовут любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается при достижении определенной концентрации. Минимальная концентрация электролита, при превышении которой наблюдается коагуляция, называется "порогом коагуляции". Порог коагуляции в выражают в ммоль/л:

$$\gamma = C_{\text{ел}} * V_{\text{ел}} / V_{\text{золью}}$$

Величину, обратную порогу коагуляции, называют "коагулирующей способностью". Коагулирующая способность V_k - это объем золя, скоагулированного 1 ммоль электролита. Начало коагуляции можно определить по разным признакам: по изменению окраски золя, возникновению мути, по началу выделения осадка и т.д. Всегда необходимо указывать условия, при которых определяется порог коагуляции.

2. Коагулирующее действие имеет лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частички. Коагулирующая способность иона тем больше, чем больше его заряд. Эта зависимость называется правилом Шульце-Гарди. При этом соотношение коагулирующей способности одно-, дву- и трехзарядных ионов примерно соответствует 1:20:350. Итак, прямо пропорциональной зависимости между зарядом иона и его коагулирующей способностью нет; коагулирующая способность возрастает намного быстрее, чем заряд.

3. У неорганических ионов с одинаковым зарядом коагулирующее действие возрастает с уменьшением гидратации. Вызвано это тем, что гидратная шуба препятствует адсорбции ионов на поверхности частиц дисперсной фазы.

Ряды, в которых ионы одинакового заряда располагаются по уменьшению степени гидратации, называются лиотропными. Степень гидратации уменьшается, а коагулирующее действие увеличивается с возрастанием радиуса иона.

4. У органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности.

5. Началу коагуляции отвечает снижение дзета-потенциала до критической величины (~ 30 мВ).

6. В осадке, образованном при коагуляции, всегда присутствуют ионы, которые ее вызвали.

Различают *концентрационную* коагуляцию, которая происходит в результате сжатия диффузного слоя, и *нейтрализационную* коагуляцию, когда стойкость теряется вследствие уменьшения поверхностного потенциала.

Концентрационная коагуляция наблюдается у зольей с сильно заряженными частичками при увеличении концентрации индифферентного электролита в системе. Единственной причиной коагуляции в этом случае является сжатие диффузного слоя. При этом величина поверхностного потенциала не изменяется, а величина дзета-потенциала значительно уменьшается. Была выведена формула для порога концентрационной коагуляции, который оказался обратно пропорционален шестой степени заряда иона-коагулятора:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6} = \frac{const}{z^6}$$

где С - константа, которая зависит от зарядов катиона и аниона; ε - диэлектрическая проницаемость раствора; А - константа сил притягивания; е - заряд электрона; z - заряд иона-коагулятора.

Нейтрализационная коагуляция наблюдается у зольей со слабо заряженными частичками, которые имеют низкое значение дзета-потенциала. Такую коагуляцию вызовут ионы, способные к специфической адсорбции на поверхности частичек и заряженные противоположно им. Адсорбируясь, эти ионы снижают поверхностный потенциал, вместе с ним снижается и дзета-потенциал. Силы отталкивания уменьшаются, и частички при приближении слипаются. Порог нейтрализационной коагуляции обратно пропорционален квадрату величины заряда иона-коагулятора (правило Эйлера-Корфа):

$$\gamma = \frac{const}{z^2}$$

Коагуляция смесями электролитов

При коагуляции смесями электролитов наблюдаются три эффекта: аддитивность действия, антагонизм и синергизм электролитов.

Аддитивность состоит в том, что каждый электролит действует независимо (кривая 1). Если порог для одного электролита равняется γ_1 , а для второго - γ_2 то для коагуляции можно взять γ_1 молей первого электролита, или γ_2 второго, или их смесь из половинных количеств.

Аддитивность характеризуется уравнением:

$$c_1/\gamma_1 + c_2/\gamma_2 = 1$$

де c_1 и c_2 — концентрации электролитов.

При *антагонизме* электролитов они будто противодействуют друг другу, и для коагуляции золь их нужно больше, чем по правилу аддитивности (кривая 2).

Синергизмом называют усиление коагулирующего действия одного электролита при добавлении второго (кривая 3). В этом случае для коагуляции их надо прибавить меньше, чем по правилу аддитивности.

Аддитивность наблюдается у ионов с одинаковым зарядом и близким по свойствам (К и Na; Cl и Br) Примером антагонизма может быть коагуляция золь AgI смесями нитрата алюминия и сульфата калия, или нитрата тория и сульфата натрия. Синергизм проявляется при действии смеси LiCl и CaCl₂ на золь HgS.

Взаимная коагуляция коллоидов

Взаимная коагуляция происходит при смешивании зольей с противоположно заряженными частичками. Установлено, что золи проявляют максимальное влияние друг на друга, если суммарный заряд их частичек равняется нулю. Электростатическое притягивание - не единая причина взаимной коагуляции. Наблюдается взаимная коагуляция одноименно заряженных зольей, которую объясняют химическим и адсорбционным взаимодействием.

Явление привыкания зольей. Коллоидная защита и сенсibilизация

Если к золю добавлять электролит небольшими порциями, то коагуляция наступает при большей концентрации электролита, чем при однократном его добавлении. Это явление называется привыканием золя. Причиной привыкания золя может быть медленная адсорбция ионов, заряженных одноименно с частичкой, которая приводит к увеличению заряда последней.

При добавлении к лиофобным зольям высокомолекулярных веществ стойкость их значительно повышается. Это явление называется *коллоидной защитой*.

Механизм защитного действия состоит в образовании адсорбционного слоя из молекул высокомолекулярного вещества. Защитный слой обеспечивает сольватацию частички, сольватные слои создают большое раскливающее давление и препятствуют слипанию частичек. Защитное действие усиливается при образовании в дисперсионной среде достаточно прочной объемной структуры.

Защитное действие количественно характеризуется защитным числом, которое равняется числу миллиграммов высокомолекулярного вещества, которое защищает 10 мл золя от коагуляции при добавлении к нему 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

Защитное число называют "золотым", "серебряным", "рубиновым", "железным" и т.д. в зависимости от того, какой золь принимают за стандарт. Но ни "золотое", ни "рубиновое", ни любое другое число не могут быть однозначной характеристикой стабилизатора, так как защитное действие его на того или другого золя очень специфично и зависит от целого ряда факторов: дисперсности золя, pH системы, молярной массы стабилизатора и др.

Наибольшее защитное действие имеют белки (желатин, казеинат натрия, альбумин), менее оно выражено у крахмала, декстрина, сапонинов.

Большое значение имеет коллоидная защита для биологии и фармации. Белки крови защищают гидрофобные вещества, которые содержатся в ней, от коагуляции. При ослаблении защитного действия белков холестерин откладывается на стенках сосудов, образуются камни в почках, печени и т.д. Коллоидную защиту используют при изготовлении лекарственных препаратов. Примером могут быть протаргол и колларгол - коллоидные препараты серебра, защищенные белками.

Если количество высокомолекулярного вещества, добавленного к золю, очень мало, то возможно не повышение, а снижение стойкости. Это явление получило название сенсibilизации. Сенсibilизацию можно объяснить нейтрализацией поверхностного заряда частичками противоположно заряженных макроионов или одновременной адсорбцией макроиона на нескольких частичках, при этом молекула белка как мостик связывает их. Мостиковым механизмом объясняют агрегацию эритроцитов крови.