

# ĆWICZENIE 6 - KOAGULACJA KOŁOIDÓW LIOFOBOWYCH

## CEL ĆWICZENIA

- Celem ćwiczenia jest spreparowanie koloidu liofobowego, przeprowadzenie procesu koagulacji i wyznaczenie zdolności koagulacyjnej elektrolitów.

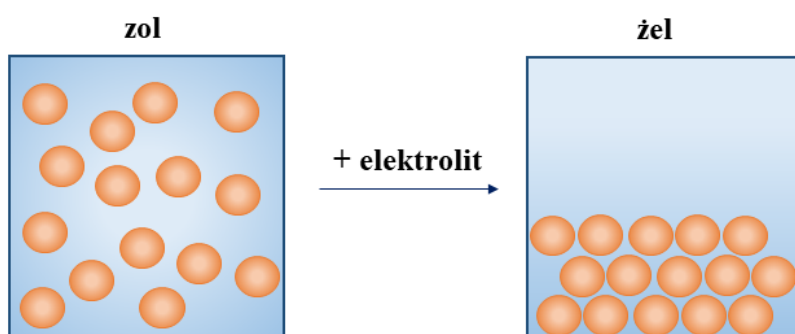
## ZAGADNIENIA

- Koagulacja (definicja, etapy, rodzaje, czynniki wywołujące).
- Koagulacja koloidów liofilowych i liofobowych.
- Krytyczne stężenie koagulacji.
- Reguła Hardy'ego-Schultze'a.
- Szeregi liotropowe.
- Współczynnik stabilności.
- Peptyzacja.

## CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### Koagulacja

Koagulację definiuje się jako proces polegający na łączeniu się cząstek substancji (fazy) rozproszonej w agregaty i wytrącaniu ich z układu w postaci osadu, który można później usunąć poprzez sedimentację lub filtrację. Schemat procesu koagulacji przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Schemat procesu koagulacji pod wpływem elektrolitu.

Proces koagulacji przebiega w dwóch etapach:

- **I etap** zachodzi bezpośrednio po dodaniu czynnika destabilizującego (np. elektrolitu) i polega na reakcjach chemicznych i oddziaływaniu fizycznym, obejmuje m.in.

obniżenie potencjału elektrokinetycznego cząstek koloidalnych, dehydratację, utlenienie koloidów ochronnych,

- **II etap** trwający znacznie dłużej, polega na łączeniu się cząstek w większe zespoły, w wyniku transportu i zderzeń zdestabilizowanych cząstek pojedynczych.

Biorąc pod uwagę aspekt kinetyczny przebiegu procesu wyróżnia się koagulację:

- **szybką**, gdzie każde zderzenie cząstek prowadzi do agregacji,
- **powolną**, nie każde zderzenie prowadzi do połączenia się cząstek.

Szybkość koagulacji jest uwarunkowana dwoma procesami: ruchami Browna cząstek i oddziaływaniami międzycząsteczkowymi występującymi, gdy obie cząstki zbliżą się na określoną odległość. Gdy stworzy się takie warunki, że elektrostatyczne siły odpychania będą znacznie mniejsze od dyspersyjnych sił przyciągania (np. przez dodanie elektrolitu), wówczas każde zbliżenie dwóch cząstek na odległość promienia działania sił Londona, dla której energia dyspersyjna jest większa od średniej energii kinetycznej cząstek, prowadzi do koagulacji (**koagulacja szybka**). Prawdopodobieństwo zderzeń rośnie wraz ze wzrostem wielkości cząstek, zwiększa się również szybkość koagulacji. Ten proces silnie przyspieszają także zewnętrzne siły mechaniczne (np. mieszanie, działanie dźwięków, wirowanie), gdy na ruchy Browna zostanie nałożony jakiś ruch ukierunkowany.

Koagulacja może przebiegać według jednego z dwóch mechanizmów. Wyróżnia się zatem:

- **koagulację spontaniczną (perikinetyczną)**, która jest wywołana wyłącznie ruchami Browna, dzięki którym dochodzi do zmniejszenia stopnia dyspersji w wyniku zderzeń zdestabilizowanych cząstek koloidu. Wśród wielu czynników powodujących destabilizację układu koloidalnego szczególne znaczenie odgrywa: dodanie elektrolitu lub dodanie koloidu o przeciwnym znaku ładunku elektrycznego do znaku ładunku cząstek koloidalnych;
- **koagulację wymuszoną (ortokinetyczną)**, gdzie zderzenia cząstek zachodzą pod wpływem mechanicznych czynników zewnętrznych, które wywołują ich ruch w ośrodku dyspersyjnym. Końcowy rezultat procesu zależy od ilości energii mechanicznej rozproszonej w jednostce objętości.

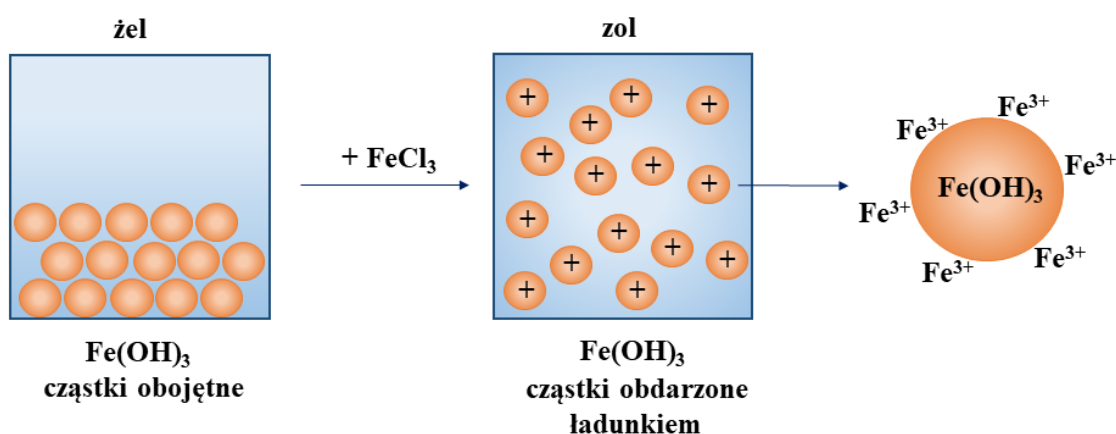
Na ogół wzrost stężenia elektrolitu przyczynia się więc do wzrostu szybkości procesu koagulacji. W przypadku dodania elektrolitu nie prowadzącego do szybkiej koagulacji przez usunięcie bariery energetycznej, nie każde zderzenie cząstek wywołuje koagulację. Podczas **koagulacji powolnej** zbliżające się cząstki napotykać na barierę potencjału i tylko część

zderzeń, wynikających z ruchów Browna cząstek fazy rozproszonej prowadzi do ich łączenia się, zaś w koagulacji szybkiej – wszystkie.

Ze względu na odwracalność procesu koagulację dzieli się:

- **odwracalną**, gdy żel można z powrotem przeprowadzić w zol (peptyzacja),
- **nieodwracalną**, w której nie jest możliwe cofnięcie procesu i przywrócenie stanu rozproszonego po skupieniu cząstek w agregaty.

**Proces peptyzacji** polega na przechodzeniu osadu zwanego żelem w zol, czyli uzyskaniu ponownie rozdrobnienia koloidalnego (Rys. 2). Mechanizm tego procesu opiera się na adsorpcji jonów elektrolitu na skoagulowanych cząstkach tworzących osad. Zaadsorbowane jony zwiększają odpychanie elektrostatyczne i w konsekwencji przywracają stan poprzedniego rozdrobnienia.



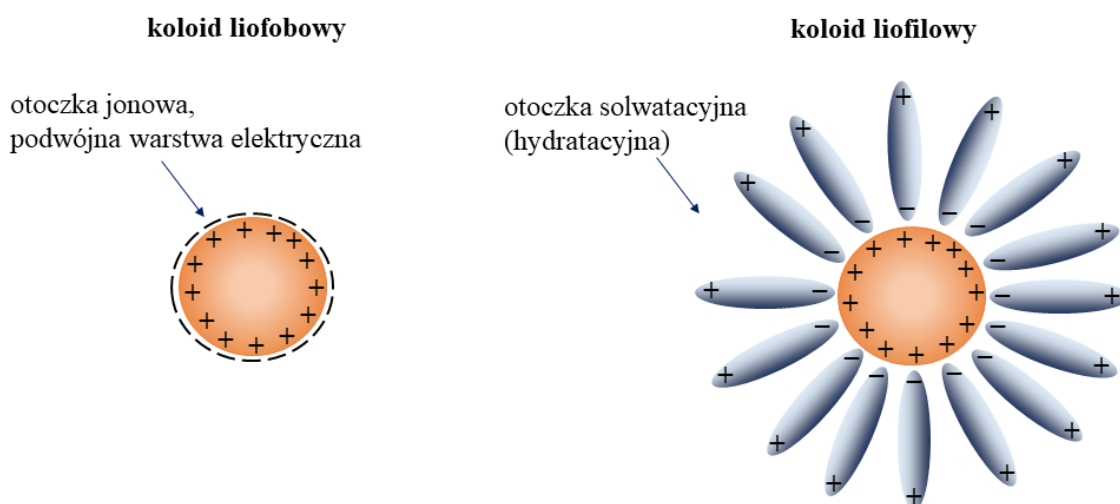
Rys. 2. Schemat procesu peptyzacji na przykładzie Fe(OH)<sub>3</sub>.

Koagulację koloidów mogą na ogół wywoływać następujące czynniki:

- dodatek elektrolitu, który powoduje zmniejszenie się potencjału elektrokinetycznego cząstek i ułatwia ich agregację,
- dodatek koloidu o ładunku przeciwnym, co powoduje rozładowanie cząstek,
- naświetlenie promieniowaniem jonizującym (np. promieniowanie  $\beta$  powoduje koagulację zoli dodatnich),
- działanie mechaniczne (np. mieszanie, wytrząsanie, wirowanie),
- ogrzewanie (np. ścinanie się białka),
- dehydratacja lub desolvatacja przez dodanie środków odwadniających, np. alkoholu lub acetonu (np. koagulacja żelatyny, denaturacja białka),
- odparowanie lub wymrażanie ośrodka dyspersyjnego.

Jedną z charakterystycznych właściwości układów koloidalnych jest wzajemne powinowactwo cząstek fazy rozproszonej do cząsteczek ośrodka dyspersyjnego. Na podstawie powyższego kryterium koloidy można podzielić na dwa rodzaje (Rys. 3).

Jeśli cząstki koloidalne niechętnie łączą się z cząsteczkami ośrodka, wówczas określamy je jako **koloidy liofobowe**. W tym przypadku cząstki koloidalne tylko w nieznacznym stopniu ulegają solwatacji. Czynnikiem stabilizującym jest głównie ładunek elektryczny (Rys. 3). Cząstka fazy rozproszonej adsorbuje na swej powierzchni jony określonego znaku. Zole liofobowe są całkowicie stabilizowane za pomocą sił podwójnej warstwy elektrycznej i jako takie przedstawiają stabilność koloidu w najprostszej postaci. Zatem właściwości elektryczne układów koloidalnych decydują o ich zdolności do koagulacji. Do tego typu koloidów należą zole metali Au, Pt, Ag, AgCl.



**Rys. 3.** Schemat cząstki koloidu liofobowego i liofilowego.

Jednakże oddziaływanie cząsteczek ośrodka dyspersyjnego z cząsteczkami powierzchniowymi cząstki koloidalnej może być bardzo silne. Wynikiem silnego oddziaływania (dzięki siłom van der Waalsa lub poprzez wiązania wodorowe) jest otaczanie cząstki koloidalnej cząsteczkami ośrodka rozpraszającego (solvatacja). Takie układy nazywamy **koloidami liofilowymi**. Silna solwatacja cząstek koloidalnych stabilizuje układ koloidalny, czyli jest czynnikiem nadającym im trwałość (Rys. 3). Przykładem koloidów liofilowych mogą być: białko, żelatyna, insulina, tanina, kwas krzemowy, kwasy nukleinowe, polisacharydy, różne polimery syntetyczne zawierające grupy polarne, jak np. alkohol poliwinylowy, polietylenoglikole itp.

Porównanie właściwości koloidów liofobowych i liofilowych zestawiono w Tab. 1.

**Tab. 1.** Porównanie właściwości koloidów liofobowych i liofilowych.

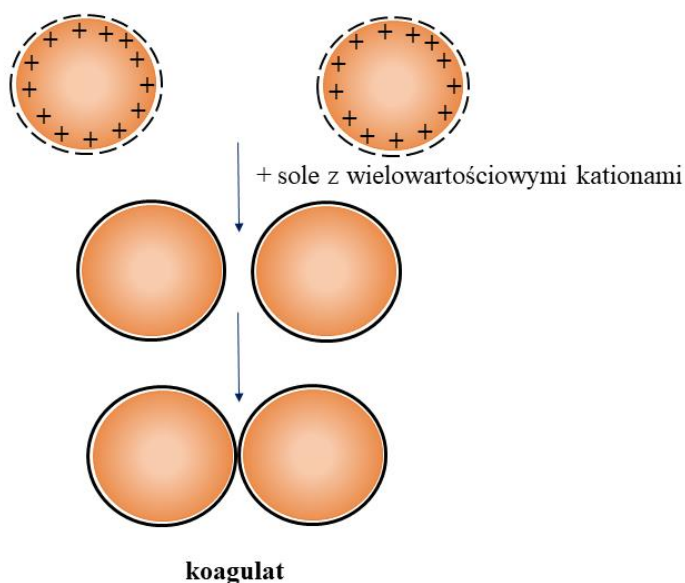
	<b>Koloidy liofobowe</b>	<b>Koloidy liofilowe</b>
<b>Otrzymywanie</b>	- metody dyspersyjne: mechaniczne (mielenie w młynkach koloidalnych), elektryczne (rozpylenie w łuku elektrycznym), z wykorzystaniem ultradźwięków, peptyzacja  - metody kondensacyjne: polimeryzacja, polikondensacja, zmniejszenie rozpuszczalności, redukcja, utlenianie, hydroliza, reakcja wymiany	przez zwykłe, samorzutne rozpuszczanie makromolekuł w rozpuszczalniku
<b>Struktura cząstek</b>	zespoły cząsteczek	cząsteczki olbrzymy
<b>Stężenie fazy rozproszonej</b>	na ogół nieznaczne	może być duże
<b>Ruchy Browna</b>	występują wyraźnie	często bardzo niewyraźne
<b>Efekt Tyndalla</b>	wyraźny	niewyraźny
<b>Ładunek elektryczny</b>	cząstki są zawsze naładowane	ładunek nieznaczny lub brak
<b>Lepkość</b>	nieznaczna	znaczna
<b>Tworzenie piany</b>	nie tworzą piany	łatwo tworzą pianę
<b>Tworzenie galaret</b>	nie tworzą	tworzą łatwo
<b>Wrażliwość na elektrolit</b>	duża, zachodzi koagulacja	mała
<b>Trwałość</b>	wiąże się z istnieniem sił elektrostatycznego odpychania cząstek fazy rozproszonej wywołanych przez jednoimiennie ładunki powierzchniowe	wiąże się z istnieniem otoczki solwatacyjnej
<b>Stabilność termodynamiczna i kinetyczna</b>	termodynamicznie niestabilne (faza rozproszona ulega samorzutnej powolnej agregacji w czasie), możliwa stabilność kinetyczna	termodynamicznie i kinetycznie stabilne
<b>Charakter koagulacji</b>	z reguły nieodwracalna	z reguły odwracalna

### **Koagulacja koloidów liofobowych**

Jak opisano powyżej stabilność koloidów liofobowych zależy od ładunku elektrycznego warstwy adsorpcyjnej. Cząstki posiadające taki sam znak ładunku elektrycznego odpychają się, co przeciwdziała ich łączeniu się w większe agregaty. Koagulacja polega na zmniejszeniu się

stopnia dyspersji układów koloidalnych, a więc na łączeniu się cząstek fazy rozproszonej w większe zespoły i wydzieleniu ich w postaci żelu (usieciowanego koloidu) lub osadu, co następuje w wyniku obniżania ładunku elektrycznego powierzchni cząstki koloidalnej (Rys. 4). W celu przeprowadzenia procesu koagulacji koloidu liofobowego należy podjąć działania skutkujące zmniejszeniem lub zniwelowaniem ładunku warstwy adsorpcyjnej. Można to zrobić przez:

- ogrzanie lub naświetlenie promieniami UV, co sprzyja desorpcji jonów z warstwy adsorpcyjnej, a także zwiększa energię i częstotliwość zderzeń cząstek,
- dodanie elektrolitu w ilości większej niż wymagana do stabilizacji; ponieważ koloidy liofobowe są bardzo wrażliwe na obecność jonów w roztworze, dodatek niewielkiej ilości elektrolitów może spowodować ich koagulację,
- dodanie koloidu o przeciwnym znaku, co powoduje zobojętnienie ładunków warstw adsorpcyjnych w obu koloidach i umożliwia agregację cząstek fazy rozproszonej.



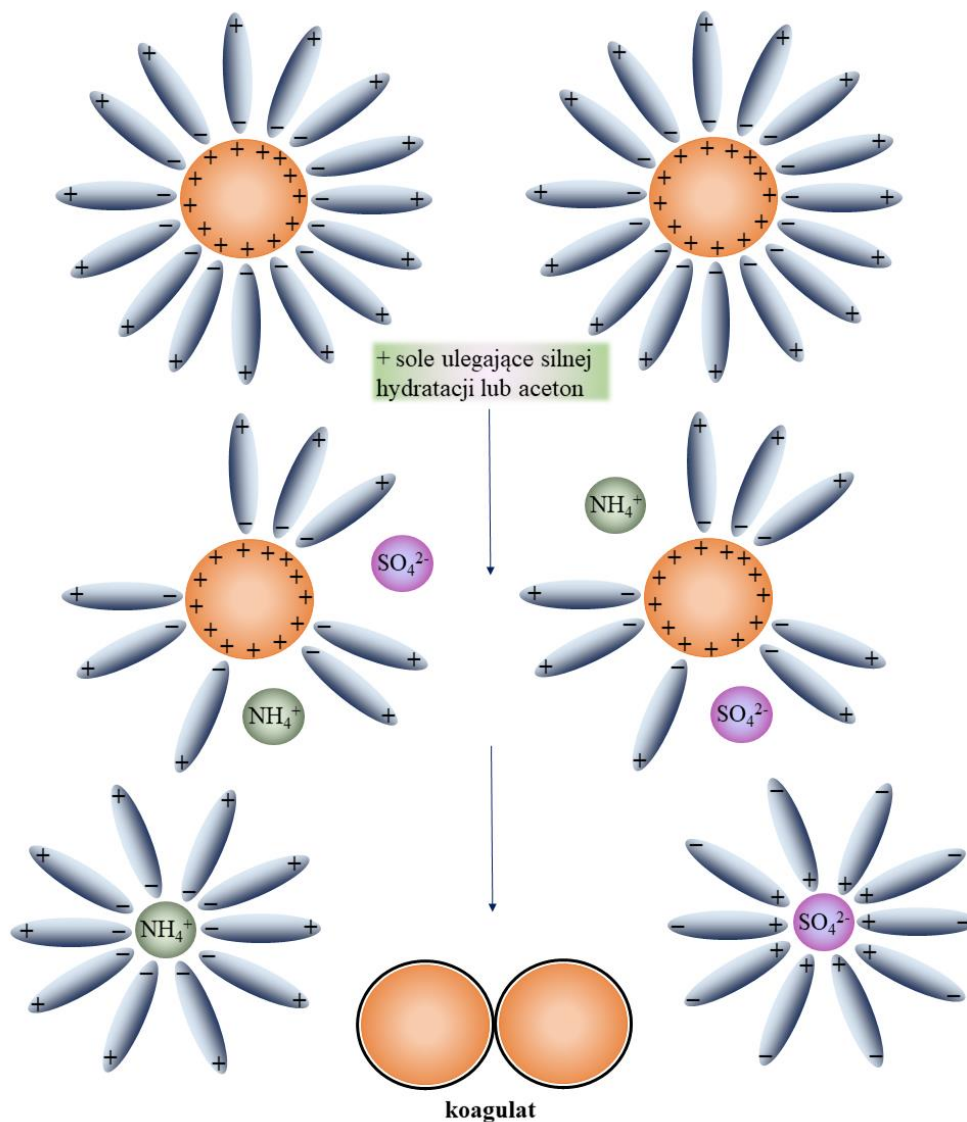
Rys. 4. Koagulacja koloidów liofobowych.

### Koagulacja koloidów liofilowych

Koloidy liofilowe są stabilizowane dzięki obecności otoczki solwatacyjnej utworzonej z cząsteczek rozpuszczalnika zaadsorbowanych na powierzchni cząstki koloidalnej. Otoczka solwatacyjna stanowi płaszcz ochronny, który zapobiega łączeniu się cząstek w większe zespoły. Usunięcie otoczki, czyli desolwatacja (w przypadku otoczki wodnej – dehydratacja) prowadzi do koagulacji koloidu liofilowego (Rys. 5). Można to zrobić przez:

- naświetlanie promieniowaniem jonizującym,

- działanie mechaniczne,
- ogrzewanie,
- dehydratację,
- odparowanie,
- wysalanie pod wpływem dużych stężeń elektrolitu.



**Rys. 5.** Koagulacja koloidów liofilowych.

Wysalanie to inaczej koagulacja koloidów liofilowych pod wpływem dużych stężeń elektrolitu. Jest to proces odwracalny, dlatego często się go stosuje przy izolacji białek różniących się rozpuszczalnością (oddzielenie albumin od globulin).

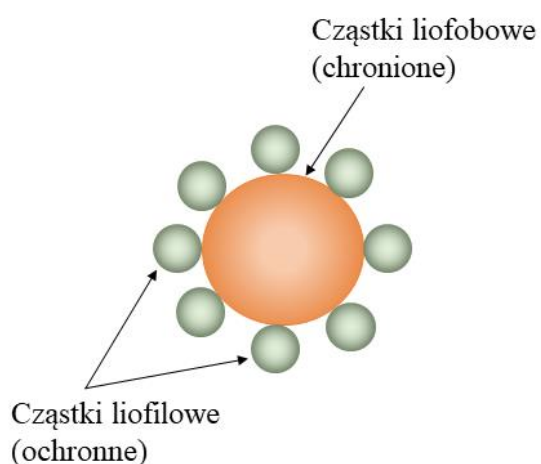
Wytrącanie (koagulację) białek z roztworu, bez zniszczenia ich II, III, IV-rzędowej struktury przestrzennej (bez denaturacji) można przeprowadzić przy użyciu soli metalu

lekkiego lub amonu (np. siarczanu(VI) sodu, magnezu lub amonu). Proces polega na odciąganiu wody hydratacyjnej z powierzchni cząsteczek białka przez obecne w roztworze jony soli nieorganicznej (Rys. 5). Wynika to z dużo większego powinowactwa jonów  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  i  $SO_4^{2-}$  do cząsteczek wody niż wykazują cząsteczki białka. Przez hydratację należy rozumieć wiązanie się dipoli wody z grupami polarnymi białka, dzięki czemu cząsteczka białka otacza się płaszczem wodnym. Utrata otoczki wodnej wywołuje zlepianie się cząsteczek białka w większe agregaty i wytrącanie z roztworu, co najłatwiej zachodzi w punkcie izoelektrycznym. Obniżenie stężenia soli w roztworze np. usunięcie jonów na drodze dializy, prowadzi do ponownego rozpuszczenia osadu białka.

Podobny efekt do wysolenia wywołuje dodanie do roztworu białka etanolu lub acetonu, jeżeli odczynniki te działają krótko i w niskiej temperaturze.

### Koloidy ochronne

Układy koloidalne liofobowe łatwo ulegają flokulacji. Jednakże można znacznie zwiększyć ich trwałość przez dodanie określonej ilości koloidu liofilowego. Gdy do roztworu koloidu liofobowego zostanie dodany koloid liofilowy w niewielkiej ilości, cząstki koloidu liofilowego adsorbują się na cząstkach koloidu liofobowego pełniąc funkcję ochronną i powodując wzrost odporności na koagulujące działanie elektrolitu (Rys. 6). Zwiększenie trwałości koloidu, a tym samym odporności na działanie elektrolitu liofobowego nazywamy działaniem ochronnym. Ilość koloidu ochronnego (liofilowego), którą należy dodać, aby uzyskać określoną trwałość, zależy od jego właściwości fizykochemicznych.



**Rys. 6.** Ochronne działanie koloidów liofilowych.



Miarą zdolności ochronnych danego elektrolitu liofilowego jest tzw. **liczba złota** wprowadzona przez Zsigmondy'ego (1901 r.). Wyraża ona liczbę miligramów koloidu ochronnego, która zapobiega przejściu 10 cm<sup>3</sup> kwaśnego formaldehydowego hydrozolu złota koloru intensywnie rubinowego w kolor fioletowy. Barwa hydrozolu zależy od stopnia dyspersji. W Tab. 2 podano wartości liczby złota dla niektórych liofilowych koloidów ochronnych. Z wartości liczby złota wynika, jak bardzo zależą one od rodzaju substancji ochronnej.

**Tab. 2.** Wartości liczb złota niektórych koloidów ochronnych.

Koloid ochronny	Liczba złota
Żelatyna	0,005-0,01
Kazeina	0,01
Guma arabska	0,15-0,25
Dekstryna	6-12
Skrobia	25

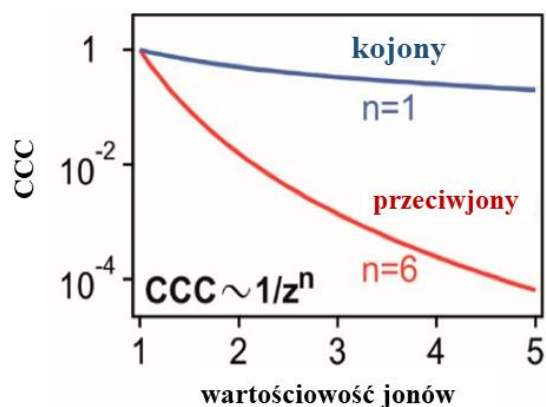
### Krytyczne stężenie koagulacji - reguła Hardy'ego-Schultze'a

Najbardziej charakterystyczną właściwością zoli liofobowych jest ich wrażliwość na koagulację w obecności niewielkich ilości elektrolitu. Dodany elektrolit powoduje redukcję części dyfuzyjnej podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstek i może dodatkowo wywierać efekt specyficzny poprzez adsorpcję jonów w warstwie Sterna. Zol ulega koagulacji, gdy wielkość oddziaływań odpychających podwójnej warstwy jest na tyle mała, że umożliwia cząstkom zbliżenie się na odległość, przy której dominują siły van der Waalsa. Wiadomo, że agregacja cząstek jest szybka przy wysokich stężeniach soli lub słabo naładowanych cząstkach, natomiast zwalnia przy niskich stężeniach soli lub silnie naładowanych cząstkach. Przejście między tymi dwoma reżimami oznacza się jako krytyczne stężenie koagulacji (CCC). **Krytyczne stężenie koagulacji (CCC)** oznacza najmniejsze stężenie elektrolitu, które jest wystarczające do zajścia procesu koagulacji zolu liofobowego.

Na przełomie wieków badania nad czynnikami determinującymi wpływ elektrolitów na koloidy doprowadziły do powstania tzw. reguły Hardy'ego-Schultze'a, zgodnie z którą o krytycznym stężeniu koagulacyjnym koloidu decyduje przede wszystkim wartościowość przeciwjonów. **Zasada ta mówi, że CCC silnie maleje wraz ze wzrostem wartościowości przeciwjonów**, co schematycznie prezentuje Rys. 7. Zdolności koagulacyjne jonów w zależności od ich wartościowości mają się do siebie jak:

$$M(I) : M(II) : M(III) = 1 : 50 : 10000$$

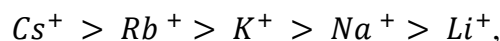
Stąd wynika, że zdolność jonu do wywołania koagulacji jest tym większa, im większy jest ładunek jonu.



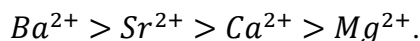
Rys. 7. Zależność krytycznego stężenia koagulacji (CCC) od wartościowości jonów (z).

Stwierdzono, że CCC zmienia się z odwrotnością szóstej potęgi wartościowości (Rys. 7), chociaż wyniki eksperymentalne uzyskane w dokładnie kontrolowanych warunkach stężenia, temperatury i innych czynników dla elektrolitów o wartościowości 1, 2 i 3 dają stosunki wynoszące 1:0,013:0,0016. Oznacza to, że dla wartościowości 2 wykładnik wynosi -6,27, a dla wartościowości 3, -5,85. To, że wykładniki są ułamkowe, wynika z faktu, że właściwości jonów w roztworze różnią się nieznacznie w zależności od ich promienia jonowego lub promienia hydratacji. W rezultacie ich wpływ na takie właściwości roztworów, jak napięcie powierzchniowe i przewodnictwo, adsorpcja na granicach międzyfazowych, stopień jonizacji soli, oddziaływanie z białkami oraz CCC dla danego układu koloidalnego zmienia się w obrębie danej wartościowości.

Dowiedziano, że dla jonów jednowartościowych skuteczność koagulacji ujemnie naładowanych koloidów maleje w kolejności:



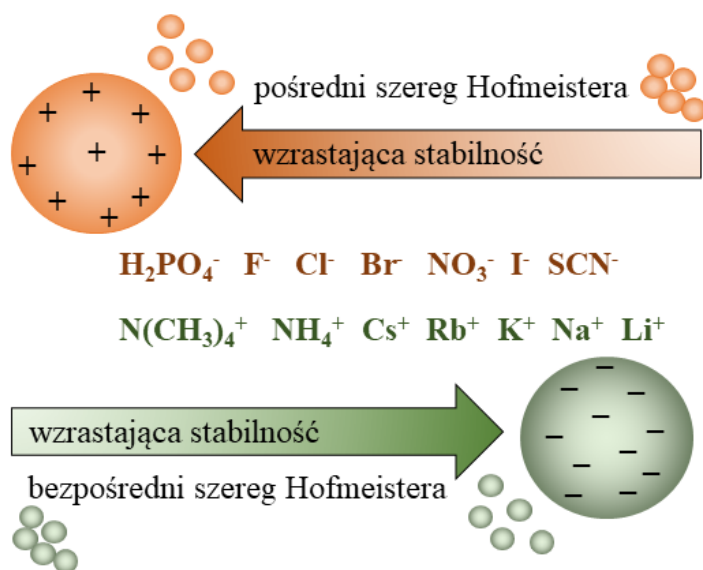
natomiast dla kationów dwuwartościowych następująco:



Zatem stabilność koloidu stabilizowanego elektrostatycznie, mierzona jego CCC, jest funkcją stężenia i ładunku przeciwjonów w układzie.

## Szeregi liotropowe

Jednak nawet jony o tej samej wartościowości mogą prowadzić do uzyskania różnych wartości CCC. Można je sklasyfikować według szeregu Hofmeistera. Częstki naładowane ujemnie wpisują się w **bezpośredni szereg Hofmeistera**, w którym jony po lewej stronie indukują niższe CCC, a jony po prawej wyższe. Natomiast do cząstek naładowanych dodatnio stosuje się **pośredni szereg Hofmeistera**, który uwzględnia tę samą sekwencję jonów, ale jony po lewej stronie indukują wyższe CCC, zaś jony po prawej niższe.



Rys. 8. Szereg anionów i kationów Hofmeistera dla hydrofobowych cząstek koloidalnych.

Szereg Hofmeistera odzwierciedla również wielkość i uwodnienie jonów. Po lewej stronie pojawiają się małe i silnie uwodnione aniony, takie jak  $F^-$  i  $Cl^-$ , a po prawej duże i słabo uwodnione aniony, takie jak  $SCN^-$  i  $I^-$ . Kationy układają się odwrotnie. Po lewej stronie znajdują się duże i słabo uwodnione kationy, takie jak  $N(CH_3)_4^+$  i  $Cs^+$ , natomiast silnie uwodnione, jak  $Na^+$  i  $Li^+$ , występują po prawej stronie. Załóżmy, że powierzchnia cząstki jest hydrofobowa i słabo uwodniona. Jony słabo uwodnione będą adsorbować się na takich powierzchniach silniej niż jony bardziej uwodnione zgodnie z regułą „podobne szuka podobnego”. Wiązanie kationów z ujemnie naładowaną powierzchnią zneutralizuje ładunek powierzchniowy, a tym samym doprowadzi do zmniejszenia CCC. Adsorpcja anionów zwiększy wielkość ładunku powierzchniowego i doprowadzi do większego CCC. Analogiczne rozumowanie dotyczy cząstek naładowanych dodatnio. Adsorpcja anionów zneutralizuje powierzchnię, natomiast adsorpcja kationów doprowadzi do wzrostu ładunku

powierzchniowego. Dlatego ujemnie naładowane cząstki hydrofobowe są określone bezpośrednim szeregiem Hofmeistera, a dodatnio naładowane szeregiem pośrednim.

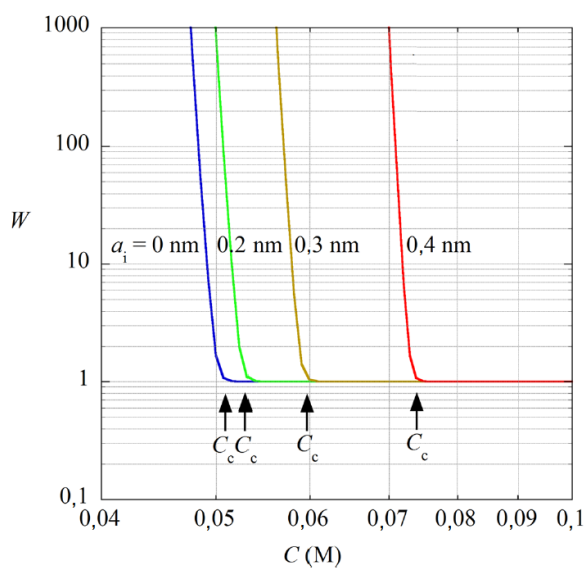
Podobne rozważania można przeprowadzić w przypadku cząstek o powierzchni hydrofilowej lub bardziej uwodnionej. Jony hydratowane będą silniej adsorbować się na takim podłożu uwodnionym niż jony słabo uwodnione. Stabilność ujemnie naładowanych cząstek hydrofilowych powinna być raczej zgodna z pośrednim szeregiem Hofmeistera, natomiast dodatnio naładowanych – z szeregiem bezpośrednim. Chociaż omówione sekwencje mogą ulec modyfikacji na skutek obecności dodatkowych sił indukowanych przez zaadsorbowane jony, to pod względem jakościowym pozostają stałe.

### Współczynnik stabilności

Stabilność dyspersji koloidalnych można ocenić ilościowo za pomocą **współczynnika stabilności**, który wyraża się stosunkiem stałej szybkości koagulacji szybkiej do stałej szybkości koagulacji powolnej cząstek koloidalnych:

$$W = \frac{k_r}{k_s} \quad (1)$$

Współczynnik stabilności maleje ze wzrostem stężenia elektrolitu aż stężenie osiągnie wartość krytyczną, powyżej której zanika bariera energetyczna pomiędzy zbliżającymi się cząstkami, i  $W$  staje się równe jedności (krytyczne stężenie koagulacji). Omawianą zależność pokazano na Rys. 9.



**Rys. 9.** Współczynnik stabilności dyspersji sferycznych cząstek koloidalnych o promieniu  $a = 100$  nm w wodnym roztworze elektrolitu ( $z = 1$ ) w funkcji stężenia elektrolitu  $C$  dla wybranych wartości promienia jonowego  $a_i$  (0; 0,2; 0,3; 0,4 nm).  $C_c$  jest krytycznym stężeniem agregacji.

Teoria DLVO pozwala na wyprowadzenie zależności współczynnika stabilności od stężenia elektrolitu.

$$\log W = a \log c + b \quad (2)$$

gdzie  $a$ ,  $b$  – stałe zależne od wartościowości jonów elektrolitu, temperatury, potencjału Sterna i średnicy cząstek koloidalnych,  $c$  oznacza stężenie elektrolitu.

Występuje liniowa zależność między  $\log W$  i  $\log c$ , a nachylenie krzywej stabilności  $\frac{d \log W}{d \log c}$  zależy od promienia cząstki, potencjału Sterna i wartościowości przeciwjonów. Współczynnik stabilności jest proporcjonalny do promienia cząstki i odwrotnie proporcjonalny do kwadratu wartościowości przeciwjonu.

Przy wyższych stężeniach elektrolitu spełnione jest równanie:

$$\log W = 0 \quad (3)$$

Stężenie elektrolitu w ośrodku dyspersyjnym układu koloidalnego odpowiadające punktowi przecięcia się prostych opisanych równaniami (2) i (3) jest zarazem minimalnym stężeniem elektrolitu wywołującym koagulację szybką (CCC) i znajduje zastosowanie jako parametr charakteryzujący odporność układu koloidalnego na działanie czynników koagulujących.

## APARATURA I ODCZYNNIKI

- waga laboratoryjna,
- mieszadło magnetyczne z grzaniem,
- probówki o pojemności 5 cm<sup>3</sup>, 25 sztuk,
- stojak na probówki,
- zlewka o pojemności 250 cm<sup>3</sup>,
- bagietka,
- cylinder miarowy o pojemności 100 cm<sup>3</sup>,
- pipeta pełna o pojemności 10 cm<sup>3</sup>,
- pipety automatyczne na objętości: 1 i 5 cm<sup>3</sup>,
- biureta o pojemności 10 cm<sup>3</sup>,
- sole:
  - ✓ chlorek żelaza(III) FeCl<sub>3</sub>,
  - ✓ chlorek potasu KCl,

- ✓ siarczan(VI) potasu  $K_2SO_4$ ,
- ✓ trójwodny heksacyjanożelazian(II) potasu  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ,
- roztwory:
  - ✓ 2 %  $FeCl_3$ ,
  - ✓  $4 \text{ mol dm}^{-3}$   $KCl$ ,
  - ✓  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $K_2SO_4$ ,
  - ✓  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $K_4[Fe(CN)_6]$ .

## WYKONANIE ĆWICZENIA

### Preparatyka koloidu liofobowego

- zagotować  $100 \text{ cm}^3$  wody redestylowanej w zlewce o objętości  $250 \text{ cm}^3$  na płycie mieszadła magnetycznego z grzaniem,
- utrzymując wrzenie wkroplic przy użyciu pipety  $10 \text{ cm}^3$  2 % roztworu  $FeCl_3$ , podczas wkraplania ciągle mieszać,
- otrzymany czerwono-brunatny zol  $Fe(OH)_3$  odstawić do schłodzenia.

### Wyznaczanie zdolności koagulacyjnej KCl

- w I serii pomiarów, przy pomocy pipety automatycznej odmierzyć po  $2,50 \text{ cm}^3$  ostudzonego zolu kolejno do 10 probówek umieszczonych w stojaku,
- do innych 5 probówek odpipetować kolejno 0,25; 0,75; 1,25; 1,75 i  $2,25 \text{ cm}^3$  KCl o stężeniu  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  i dodać taką objętość wody redestylowanej, aby objętość końcowa roztworu wynosiła  $2,50 \text{ cm}^3$ ,
- zawartość probówek z elektrolitem wlać kolejno do probówek z zolem, w celu lepszego wymieszania przelać ciecz kilkakrotnie z jednej probówki do drugiej,
- odstawić probówki z zolem i elektrolitem do stojaka na 30 minut,
- w tym czasie dokonać obserwacji zmętnienia i na jego podstawie określić, w których probówkach zaszła koagulacja zolu,
- uzyskane wyniki umieścić w Tab. 3; probówki, w których zaszła koagulacja zaznaczyć symbolem +,

**Tab. 3.** Wyznaczenie I przybliżenia wartości koagulacyjnej KCl.

Nr próbówki	1	2	3	4	5
Objętość roztworu KCl (cm <sup>3</sup> )					
Objętość wody redestylowanej (cm <sup>3</sup> )					
Objętość zolu (cm <sup>3</sup> )					
Koagulacja					

- w celu wyznaczenia bardziej dokładnej wartości koagulacyjnej elektrolitu (II przybliżenie) należy wykonać pomiary z udziałem tego samego elektrolitu biorąc pod uwagę mniejszy zakres objętości, tzn. objętość KCl w ostatniej próbówce, w której koagulacja nie zaszła ( $V_{nk}$  cm<sup>3</sup>) i objętość KCl w pierwszej próbówce, w której koagulacja zaszła ( $V_k$  cm<sup>3</sup>),
- w II serii pomiarów, odmierzyć do pięciu probówek kolejno roztwór KCl o objętości o 0,05; 0,15; 0,25; 0,35; 0,45 cm<sup>3</sup> większej od  $V_{nk}$ , np. jeśli  $V_{nk}=1$  cm<sup>3</sup>, to należy odmierzyć: 1,05; 1,15; 1,25; 1,35; 1,45 cm<sup>3</sup>, a następnie postępować jak w I serii,
- uzyskane wyniki umieścić w Tab. 4; próbówki, w których zaszła koagulacja zaznaczyć symbolem +.

**Tab. 4.** Wyznaczenie II przybliżenia wartości koagulacyjnej KCl.

Nr próbówki	1	2	3	4	5
Objętość roztworu KCl (cm <sup>3</sup> )					
Objętość wody redestylowanej (cm <sup>3</sup> )					
Objętość zolu (cm <sup>3</sup> )					
Koagulacja					

**Wyznaczanie zdolności koagulacyjnej K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

- do pięciu probówek wlać kolejno 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 cm<sup>3</sup> roztworu K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>3</sup>,
- dodać taką objętość wody redestylowanej, aby objętość końcowa roztworu w próbówce wynosiła 2,50 cm<sup>3</sup>,
- postępować dalej analogicznie jak w przypadku KCl,
- uzyskane wyniki umieścić w Tab. 5 i 6; próbówki, w których zaszła koagulacja zaznaczyć symbolem +.

**Tab. 5.** Wyznaczenie I przybliżenia wartości koagulacyjnej  $K_2SO_4$ .

Nr próbówki	1	2	3	4	5
Objętość roztworu $K_2SO_4$ ( $cm^3$ )					
Objętość wody redestylowanej ( $cm^3$ )					
Objętość zolu ( $cm^3$ )					
Koagulacja					

**Tab. 6.** Wyznaczenie II przybliżenia wartości koagulacyjnej  $K_2SO_4$ .

Nr próbówki	1	2	3	4	5
Objętość roztworu $K_2SO_4$ ( $cm^3$ )					
Objętość wody redestylowanej ( $cm^3$ )					
Objętość zolu ( $cm^3$ )					
Koagulacja					

**Wyznaczanie zdolności koagulacyjnej  $K_4[Fe(CN)_6]$** 

- do  $5\text{ cm}^3$  zolu wkraplać z biurety roztwór  $K_4[Fe(CN)_6]$  o stężeniu  $10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$  aż do uzyskania zmętnienia (ciągle mieszając); pomiar wykonać trzykrotnie,
- uzyskane wyniki umieścić w Tab. 7.

**Tab. 7.** Wyznaczenie zdolności koagulacyjnej  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

Nr próbówki	1	2	3
Objętość roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$ ( $cm^3$ )			
Objętość zolu ( $cm^3$ )			

**OPRACOWANIE WYNIKÓW**

- zapisać równanie reakcji hydrolizy  $FeCl_3$  prowadzącej do uzyskania zolu  $Fe(OH)_3$ ,
- dla roztworów  $KCl$  i  $K_2SO_4$ , na podstawie II serii pomiarów (II przybliżenie) obliczyć średnią objętość roztworu elektrolitu ( $\bar{V}$ ) z dwóch wartości: pierwszej odpowiadającej objętości, przy której koagulacja jeszcze nie zaszła ( $V_{nk}$ ), i drugiej, gdy koagulacja już zaszła ( $V_k$ ); dla roztworu  $K_4[Fe(CN)_6]$  obliczyć średnią objętość powodującą zmętnienie z trzech pomiarów,
- obliczyć zdolność koagulacyjną  $KCl$  i  $K_2SO_4$  w milimolach  $dm^{-3}$  w oparciu o równanie 4:



$$m_k = \frac{\bar{V} \cdot c}{5} \cdot 1000 \quad (4)$$

gdzie:  $m_k$  – wartość koagulacyjna elektrolitu w milimolach  $\text{dm}^{-3}$ ;  $\bar{V}$  – objętość elektrolitu powodującego koagulację  $5 \text{ cm}^3$  zolu;  $c$  – stężenie elektrolitu w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

- obliczyć zdolność koagulacyjną  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  w milimolach  $\text{dm}^{-3}$  w oparciu o równanie 5:

$$m_k = \frac{\bar{V} \cdot c}{5 + \bar{V}} \cdot 1000 \quad (5)$$

gdzie:  $m_k$  – wartość koagulacyjna elektrolitu w milimolach  $\text{dm}^{-3}$ ;  $\bar{V}$  – uśredniona objętość elektrolitu powodująca zmętnienie  $5 \text{ cm}^3$  zolu;  $c$  – stężenie elektrolitu w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

- wyniki zestawić w Tab. 8,

**Tab. 8.** Porównanie zdolności koagulacyjnej badanych elektrolitów.

Rodzaj elektrolitu	$c$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$\bar{V}$ ( $\text{cm}^3$ )	$m_k$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )
KCl			
$\text{K}_2\text{SO}_4$			
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$			

- sformułować wnioski na temat zdolności koagulacyjnej elektrolitów.

## LITERATURA

1. D. Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids – Principles and Applications, Wiley-VCh, New York 1999.
2. D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth-Heinemann, Oxford 1992.
3. H. Sonntag, Koloidy, PWN, Warszawa 1982.
4. E.T. Dutkiewicz, Fizykochemia powierzchni, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
5. T. Oncsik, G. Trefalt, M. Borkovec, I. Szilagyi, Langmuir 31 (2015) 3799-3807.
6. H. Ohshima, Colloid and Polymer Science 298 (2020) 1113-1117.