

КОЛОЇДНІ РОЗЧИНИ АБО ЗОЛІ

1. Поняття про дисперсні системи.
2. Умови та способи отримання колоїдних розчинів.
3. Методи очистки колоїдних розчинів.
4. Властивості колоїдних розчинів.
5. Будова колоїдних частинок.
6. Стійкість та коагуляція дисперсних систем.

Колоїдна хімія – наука, яка вивчає фізико–хімію гетерогенних систем та поверхневих явищ.

1. Поняття про дисперсні системи. Дисперсність, це ступінь подрібнення речовини. Мірою дисперсності є величина питомої поверхні, яка є відношенням сумарної поверхні всіх частинок до їх маси. Деякі високодисперсні речовини мають дуже високий ступінь подрібненості. Так, кількість частинок в 1 г аеросилу сягає $4 \cdot 10^{16}$, а питома поверхня є більшою $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Дисперсними є системи, в яких одна речовина в подрібненому стані рівномірно розподілена серед частинок іншої речовини. Розрізняють дисперсну фазу (диспергована речовина, або частинки) та дисперсне середовище (тобто розчинник). Головною особливістю дисперсних систем є наявність поверхні розподілу фаз, тобто гетерогенність.

За розміром частинок дисперсні системи ділять на три типи:

1. Грубо–дисперсні системи (суспензії, емульсії, порошки, грубі зависі) – розмір частинок більше 1 мкм (10^{-6} м), а питома поверхня менше $1 \text{ м}^2/\text{г}$;
2. Системи середньої дисперсності $1 - 0,1 \text{ мкм}$ ($10^{-6} - 10^{-7} \text{ м}$); Іноді їх об'єднують з грубо–дисперсними системами.
3. Колоїдно–дисперсні системи (або золі) мають розмір частинок $100 - 1 \text{ нм}$ ($10^{-7} - 10^{-9} \text{ м}$), а питома поверхню більше $10 \text{ м}^2/\text{г}$.

Далі йдуть істинні (молекулярні та іонні) розчини, які мають розмір частинок менше 10^{-9} м . В таких розчинах вже немає поверхні поділу фаз і вони не належать до дисперсних систем.

Таблиця 1. Відмінності дисперсних систем та розчинів

Грубо дисперсні системи	Колоїдні системи	Справжні розчини
Непрозорі	Прозорі, опалесціують	Прозорі не опалесціують
Мають поверхню поділу фаз	Мають поверхню поділу фаз	Не мають поверхні поділу фаз
Частинки не проходять через паперовий фільтр	Частинки проходять через паперовий фільтр, але затримуються целофаном	Частинки проходять через паперовий фільтр і целофан
Нестійкі кінетично і термодинамічно	Відносно стійкі кінетично	Стійкі кінетично та термодинамічно
Старіють в часі	Старіють в часі	Не старіють в часі
Частинки видно в оптичний мікроскоп	Частинки видно в електронний мікроскоп	Частинки не видно в сучасні мікроскопи

За агрегатним станом дисперсної фази та дисперсного середовища гетерогенні системи поділяють на тверді, рідкі, газоподібні (таблиця 2).

Таблиця 2. Типи гетерогенних систем.

Дисперсна фаза	Дисперсне середовище (розчинник)	Скорочене позначення	Приклади систем
Рідина	Газ	р/г	Тумани, аерозолі рідких речовин
Тверде тіло	Газ	т/г	Дими, аерозолі твердих речовин
Газ	Рідина	г/р	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	р/р	Емульсії (наприклад молоко)
Тверде тіло	Рідина	т/р	Суспензії та колоїдні розчини
Газ	Тверде тіло	г/т	Тверді піни, пемза, активне вугілля
Рідина	Тверде тіло	р/т	Гелі, драглі
Тверде тіло	Тверде тіло	т/т	Сплави металів, природні мінерали

За типом взаємодії дисперсної фази та дисперсного середовища розрізняють:

Ліофільні системи – в яких дисперсні частинки сильно взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода, їх можна називати гідрофільними системами. Наприклад – розчини білків або полісахаридів у воді;

Ліофобні системи – в яких дисперсні частинки слабо взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода ці системи можна називати гідрофобними, оскільки поверхня частинок слабо змочується водою. Приклади – колоїдні розчини благородних металів.

2. Умови та способи отримання колоїдних розчинів.

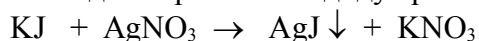
Термін “колоїдний” розчин запропонував Томас Грем (від латинського слова *cola* – клей), який помітив їх подібність з розчинами клеючих речовини. Колоїдні розчини займають проміжне місце між грубодисперсними системами та істинними розчинами. Для приготування колоїдних розчинів необхідно притримуватись певних умов, а саме:

1. Розміри частинок має бути в межах $10^{-7} - 10^{-9}$ м.
2. Необхідні іони електролітів, які утворюють іонний шар навколо колоїдної частинки, надаючи їй стабільності.
3. Дисперсна фаза гідрофобних колоїдних розчинів має мати низьку розчинність у воді.

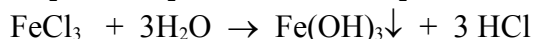
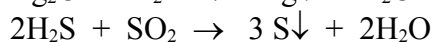
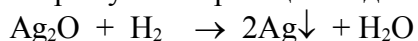
Розрізняють **2 групи** методів отримання колоїдних розчинів:

Дисперсійний метод полягає в подрібненні речовини до маленьких частинок. Подрібнення здійснюють: 1) механічним способом (кульові млини, гомогенізатори, ультразвукові дезінтегратори); 2) фізико-хімічним способом – метод пептизації - осад речовини переводиться в колоїдний стан додаванням **ПАР** - мила, білків, або електроліту (для $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Конденсаційний метод спрямований на збільшенні розмірів частинок завдяки агрегації молекул або іонів. Для цього використовується: 1) випаровування розчинника, внаслідок чого йде конденсація твердої фази; 2) заміна розчинника, наприклад, коли спиртовий розчин холестерину вилити у воду; 3) використання реакцій, в яких осад формуються з маленьких частинок. Так, отримання колоїдного розчину йодиду срібла йде за реакцією заміщення:



Колоїдні розчини можна отримувати в реакціях відновлення чи окислення, або гідролізу:



3. Методи очистки колоїдних розчинів. Очистка колоїдних розчинів необхідна для усунення надлишку іонів, сторонніх домішок, присутність яких зменшує їх стабільність.

Діаліз - полягає в вилученні низькомолекулярних домішок шляхом дифузії крізь напівпроникну мембрану. Для цього колоїдний розчин вводять в мішечок з такої мембрани (наприклад з целофану) і занурюють у дистильовану воду. Молекули або іони з розміром меншим, ніж пори мембрани, будуть переходити з розчину у воду. Для прискорення діалізу можна створити електричне поле (електродіаліз), що прискорює перехід іонів.

Принципи діалізу використовують в апараті “штучна нирка”, де потік крові пропускають крізь штучні напівпроникні мембрани. З одного боку мембрани циркулює компенсаційна рідина, наприклад – фізіологічний розчин, а з іншого боку - кров пацієнта. В результаті в компенсаційну рідину переходять надлишкові кількості метаболітів і токсинів, які накопичуються при захворюваннях нирок.

Ультрафільтрація. Проводять фільтрування колоїдного розчину через напівпроникну мембрану при підвищеному тискові. При цьому колоїдні частки затримуються мембраною, а домішки покидають колоїдний розчин.

Ультрацентрифугування – процес сепарації частинок в залежності від їх розмірів та маси під дією прискорення, яке створюється центрифугами, що дають до 100 тисяч обертів на хв. Таким способом вдається не лише виділити частинки з певним розміром, але розділити

субклітинні фракції. Для осадження ядер клітин потрібно створювати прискорення 600 g, мітохондрій – 8000 - 12000 g, ендоплазматичного ретикулуму – 100000 g.

4.1. Молекулярно–кінетичні властивості колоїдних розчинів.

Броунівський рух був відкритий ботаніком Р. Броуном у 1828 році при спостереженні руху пилку квітів, суспендованого у воді. Хаотичний рух притаманний і колоїдним розчинам. Колоїдні частки при зіткненні з молекулами розчинника, набувають кінетичного руху (частинки можуть змінювати положення до 10^{20} в секунду).

Дифузія – процес самодовільного вирівнювання концентрації диспергованої речовини під впливом теплового руху частинок розчинника. Дифузія в колоїдних розчинах йде повільніше, ніж у справжніх розчинах. Якщо в істинних розчинах дифузія частинок на відстань 1 см йде години, то в колоїдних розчинах - дні й тижні. За коефіцієнтом дифузії можна оцінити розмір колоїдних частинок, за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot N_A \cdot \eta}$$

де D – коефіцієнт дифузії; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура;

N_A – стала Авогадро; r – діаметр частинок; η – в'язкість середовища;

Осмотичний тиск. Явище характерне для систем з напівпроникними мембранами. Колоїдні розчини, які мають частинки великого розміру створюють менший осмотичний тиск, ніж іонні чи молекулярні розчини. Величину осмотичного тиску (P) визначають за відомим рівнянням ($P = C \cdot R \cdot T$).

Седиментація це осадження частинок під дією сили земного тяжіння. Цей процес є протилежним дифузії і приводить до утворення градієнту концентрації, тоді як дифузія веде до вирівнювання концентрації. Між седиментацією та дифузією з часом встановлюється рівновага, при цьому маленькі частинки, котрі краще дифундують, розміщуються переважно у верхніх шарах розчину, а більш великі частинки переважно в нижніх шарах розчину. Явище седиментації для фракціонування речовин, клітинних органел, визначення молекулярної маси біополімерів методом центрифугування.

В'язкість – це внутрішнє тертя між шарами розчину, які переміщуються відносно один до одного. Величина зворотна в'язкості є **текучістю** середовища. Колоїдні розчини мають більшу, ніж у істинних розчинів, що обумовлено більшим розміром частинок

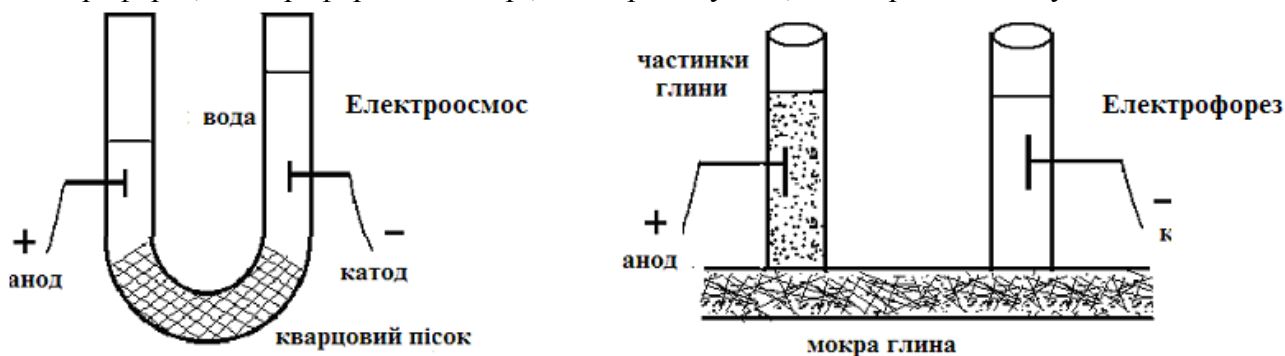
4.2. Оптичні властивості колоїдних розчинів. Проходження світла через колоїдну систему викликає три оптичних ефекту: поглинання, відбиття та розсіювання променів. Так, поглинання властиво всім системам, тоді як відбивання більше характерно для грубодисперсних систем (емульсій та суспензій), де розмір частинок значно більший, ніж довжина хвилі опромінювання. Але на відміну від молекулярних та іонних розчинів, які оптично є однорідними, оскільки не мають поверхні поділу фаз, колоїдні розчини розсіюють світло. Це проявляється явищем опалесценції колоїдних розчинів, у вигляді матового світіння блакитного відтінку при освітленні боковим світлом. Крім того, при пропусканні паралельного пучка світла через колоїдний розчин спостерігається конус розсіяного світла – **ефект Тіндаля**. За здатністю розсіювати світло можливо визначати концентрацію колоїдних частинок в розчині. Цей метод отримав назву **нефелометрії**.

4.3. Електрокінетичні властивості колоїдних розчинів. Відомо 4 електрокінетичних явища, які вперше спостерігав відомий лікар Ф.Ф. Рейс у 1809 р.:

Електроосмос – явище пересування дисперсного середовища (тобто розчинника) відносно нерухомої дисперсної фази, яке можна спостерігати при проходженні електричного струму крізь U-подібну скляну трубку, заповнена кварцовим піском та водою. В катодній частині трубки спостерігається підняття рівня води (Рис.1).

Електрофорез – явище пересування колоїдних частинок відносно дисперсного середовища (розчинника), під впливом постійного електричного струму. Так, при проходженні електричного струму крізь пристрій з двох скляних трубок, встановлених у зволожену глину від поверхні відриваються негативно заряджені частинки глини, які переміщуються до

аноду (рис. 1). Метод електрофорезу знайшов широке використання в медицині для розділення різних білків, нуклеїнових кислот і навіть клітин. Існують багато його варіантів: вільний електрофорез, електрофорез на папері, на агаровому гелі, поліакриламідному гелі та інші.



Вільний електрофорез, запропонував Арне Тізелиус, який розділив білки сироватки крові (Нобелівська премія). Принцип методу полягає в тому, що суміш білків поміщають в кювету з буферним розчином, який контактує з електродами. Під дією постійного електричного струму білки починають рухатись. Найшвидше рухались альбуміни, другими альфа-1-глобуліни, третіми альфа-2-глобуліни, четвертими бета-глобуліни та п'ятими гама-глобуліни. Цей метод технічно є складним і потребує спеціальної оптичної системи для спостереження за рухом білків. Набагато простішим є **електрофорез на папері**. Смужку фільтрувального паперу змочують буферним розчином, на один з кінців смужки наносять суміш білків, а до обох кінців відповідно катод та анод від джерела постійного струму. Оскільки різні білки мають різний заряд то вони з різною швидкістю рухаються в електричному полі, завдяки чому і відбувається їх розділення.

Великим досягненням став **електрофорез в гелях** (агаровому, поліакриламідному та інших). Гелі являють собою сітчасті структури і є молекулярними ситами. В залежності від розміру пор в гелях одні білки можуть проходити через нього, інші затримуються на довгий час. Тому за таких умов забезпечується сепарація молекул не лише за величиною їх заряду, але і за їх розміром. Електрофорез в агаровому гелі став головним методом в аналізі структури ДНК та РНК і використовується при проведенні полімеразної ланцюгової реакції, за якою можна виявляти віруси, генетичні мутації, встановлювати батьківство.

Потенціал протікання – поява електричного потенціалу при протіканні розчинника відносно нерухомої дисперсної фази.

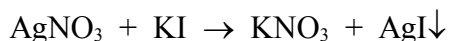
Потенціал седиментації – виникнення різниці потенціалу між електродами, які встановлені на різній висоті циліндра, в якій відбувається осадження дисперсної фази.

5. Будова колоїдних частинок.

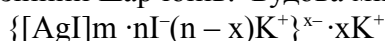
Вважається, що колоїдний розчин складається з міцел, які утворюються зарядженими колоїдними частинками. Заряд виникає внаслідок вибіркової адсорбції іонів на поверхні частинок, або за рахунок іонізації поверхневих функціональних груп твердої фази.

В міцелі розрізняють три складових частини: ядро, адсорбційний шар іонів і дифузійний шар іонів. **Ядро** складає основну масу міцели і є сукупністю нейтральних атомів або молекул, загальною кількістю сотні та мільйони одиниць. На ядрі адсорбуються іони (вибіркова адсорбція) які надають йому певного заряду, тому їх називають потенціало-утворюючими. Потенціал, що виникає на ядрі, отримав ще назву електротермодинамічного і він обумовлює подальше приєднання до потенціало-утворюючих іонів деякої кількості інших іонів з протилежним знаком заряду. Такий подвійний електричний шар, потенціало-утворюючих іонів, разом з протиіонами (іонами з протилежним знаком) складає **адсорбційний шар іонів**. Частина протиіонів є слабко зв'язаними з потенціало-утворюючими іонами й вільно переміщується в розчиннику, формуючи **дифузійний шар**. Ядро разом з адсорбційним і дифузійним шарами іонів і складає міцелу, яка в цілому є електронейтральною (тоді як сама колоїдна частинка несе певний заряд).

Розглянемо будову міцели йодиду срібла, яка утворюється за наступною реакцією:

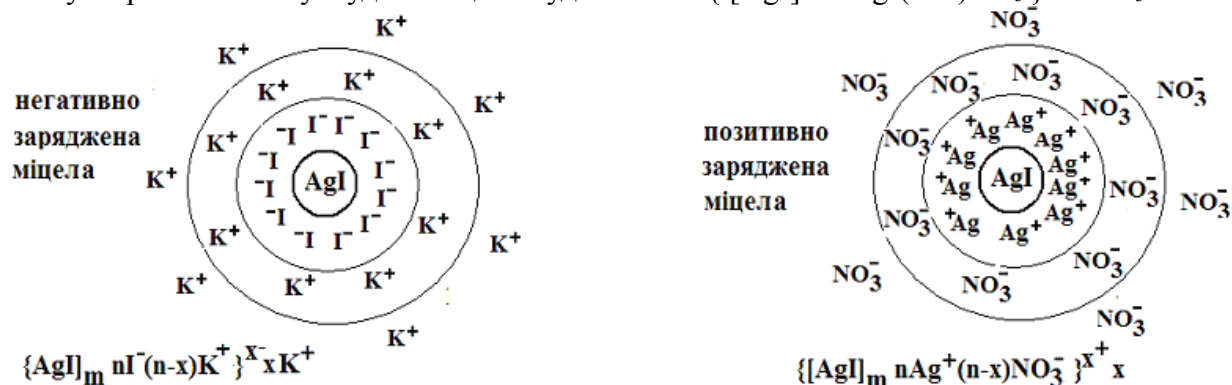


Можливо два варіанта утворення міцели. 1. В розчині є надлишок йодид-аніонів (тобто до розчину KI по краплям додають розчин нітрату срібла). Ядро міцели утворюється з випадуючого в осад малорозчинного йодиду срібла AgI. На його поверхні починають у відповідності з правилом вибіркової адсорбції Пескова – Фаянса, сорбуватись йодид-іони (I⁻), які знаходяться в розчині в надлишку і які можуть піти на добудову ядра. Вони створюють негативний заряд ядра і є потенціало-утворюючими. До цього шару приєднується позитивно заряджені іони калію (K⁺), які утворюють адсорбційний шар іонів та протиіонів. Частина іонів калію слабо зв'язана з ядром і може дисоціювати та знов приєднуватись, формуючи дифузійний шар іонів. Будова міцели буде такою:



де у фігурних дужках зображена гранула міцели (колоїдна частинка), яка складається з агрегату $m \cdot [\text{AgI}]$, до якого приєднуються потенціало-утворюючі іони $n \cdot \text{I}^-$, з утворенням зарядженого ядра $m \cdot [\text{AgI}] \cdot n \cdot \text{I}^-$, до якого приєднуються протиіони $(n-x) \cdot \text{K}^+$ з формуванням адсорбційного шару іонів $n \cdot \text{I}^- \cdot (n-x) \cdot \text{K}^+$ у вигляді подвійного електричного шару, що надає заряду колоїдній частинці, нейтралізація якого йде за рахунок дифузійного шару іонів $x\text{K}^+$, тому міцела в цілому електронейтральна.

2. В розчині надлишок іонів срібла (до розчину нітрату срібла додають по краплям розчин йодиду калію). В цьому випадку утворюється міцела з протилежним знаком потенціало-утворюючого іону. Будова міцели буде такою: $\{[\text{AgI}]_m \cdot n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$



Наявність поверхні поділу фаз між адсорбційним та дифузійним шарами міцели обумовлює виникнення дзета-потенціалу (ζ) або електрокінетичного потенціалу, який представляє собою різницю між загальним зарядом потенціало-утворюючих іонів і зарядом протиіонів, що знаходяться у адсорбційному шарі. Якщо загальний заряд потенціало-утворюючих іонів дорівнює заряду протиіонів, то ζ -потенціал має нульове значення, а міцела знаходиться в ізоелектричному стані. Електрокінетичний потенціал вимірюють за швидкістю руху гранули колоїдної частинки в електричному полі при електрофорезі:

$$V = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot H}{4 \cdot \pi \cdot \eta}$$

де ζ - дзета-потенціал; ε - діелектрична проникність середовища; η - в'язкість середовища

H - напруженість електричного поля; V - швидкість руху частинки в електричному полі

Зарядженими є не лише колоїдні частинки, але і всі живі клітини, причому **поверхня клітин несе негативний заряд** (тобто має негативний електрокінетичний потенціал). Наприклад, дзета-потенціал еритроцитів при рН 7,4 є рівним -16,3 мВ. Негативний заряд поверхні клітин, утворюється внаслідок наявності кислих фосфоліпідів у складі мембран. Величина дзета-потенціалу клітин залежить від рН середовища, зі зростанням рН негативний заряд поверхні клітин зростає, а зі зменшенням рН – навпаки зменшується. Наявність однойменного поверхневого заряду клітин перешкоджає їх зближенню та аглютинації, а величина відштовхування клітин є пропорційною їх дзета-потенціалу. Фактори, що приводять до зменшення дзета-потенціалу, підвищують імовірність злипання клітин між собою. Дзета-потенціал

еритроцитів може суттєво змінюватись при різних захворюваннях, а це впливає на швидкість осідання еритроцитів під дією сили земного тяжіння (ШОЕ). Встановлено, що при запальних процесах в плазмі крові підвищується вміст білків гострої фази - фібриногену, гаптоглобіну, імуноглобулінів та інших. Ці білки адсорбуються на поверхні еритроцитів, що зменшує їх дзета-потенціал, а це прискорює їх осідання,

6. Стійкість та коагуляція дисперсних систем.

Стійкість дисперсної системи - характеризує незмінюваність в часі її основних характеристик, зокрема таких як розмір і заряд частинок, рівномірність розподілу частинок в об'ємі розчинника. Розрізняють кінетичну і агрегативну стійкість колоїдних розчинів.

Кінетична стійкість, є здатність дисперсної системи знаходитись у колоїдному стані та не осаджуватись. Вона значною мірою залежить від поверхневого заряду і розміру дифузійного адсорбційного шару.

Агрегативна стійкість є здатність дисперсної системи зберігати незмінними розміри частинок. Втрата агрегативної стійкості відбувається за рахунок злипання частинок та їх об'єднання в агрегати. В результаті відбувається випадіння осаду дисперсійної фази і коагуляція колоїду.

Більшість колоїдних розчинів кінетично і агрегативно нестійкі, а їх **стійкість** зростає:

1. При наявності однойменного заряду на частинках, що приводить до взаємного відштовхування, перешкоджаючи агрегації;
2. При наявності гідратної оболонки навколо протиіону, яка запобігає злипанню частинок;

Коагуляція колоїдних розчинів - це процес асоціації і збільшення розмірів частинок і в кінцевому підсумку випадіння дисперсної фази в осад. Коагуляцію колоїдної системи можуть викликати такі фактори:

1. Підвищення або зниження температури;
2. Перемішування розчину;
3. Додавання до розчину алкалоїдів, барвників;
4. Зміна реакції середовища;
5. Додавання іонів, які мають однаковий заряд з проти іоном, тобто заряд протилежний заряду гранули.

Коагулююча дія іонів характеризується **порогом коагуляції**, тобто найменшою концентрацією електроліту, при котрій настає коагуляція колоїдного розчину. Коагулююча дія електролітів залежить від величини заряду іона та концентрації. **Правило Шульце – Гарді**: - коагулююча дія іонів зростає з підвищенням їх валентності. Так, коагулююча здатність іонів Al^{+3} більша, ніж у Ca^{+2} і ще більша, ніж у іонів Na^{+} .

Стабілізація (захист) колоїдних розчинів досягається шляхом додавання невеликих кількостей високомолекулярних речовин, які адсорбуються на поверхні частинок й перешкоджають їх злипанню. Найкраще стабілізують добавки білків та полісахаридів. Колоїдний захист білками має велике значення для біологічних рідин. Так в сечі малорозчинні фосфати та карбонати кальцію і органічні речовини підтримуються в колоїдному стані завдяки адсорбції на поверхні частинок цих речовин білкових молекул. Наприклад, для розчинення тої кількості малорозчинних речовин яка є в 1 л сечі потрібно було б затратити 7 – 14 л води.

Всі біологічні рідини є колоїдними розчинами, оскільки присутні в них малорозчинні речовини (холестерин, тригліцериди, вищі жирні кислоти та інші) можуть підтримуватись у розчинному стані лише за рахунок стабілізації. Порушення стійкості колоїдів жовчі та сечі веде до утворення каменів, зниження стійкості колоїдних систем крові веде до відкладення холестерину та ліпідів в стінці судин. Частіше всього втрата стабільності колоїдних систем біологічних рідин є наслідком недостатньої кількості білків, що стабілізують частинки ліпідів та інших речовин, або (що частіше) є наслідком якісних змін в цих білках. В організмі існують процеси, які нагадують процеси коагуляції колоїдних розчинів. Зокрема перехід крові з рідкого стану в твердий також носить назву коагуляції (зсідання) крові.