

ĆWICZENIE 6

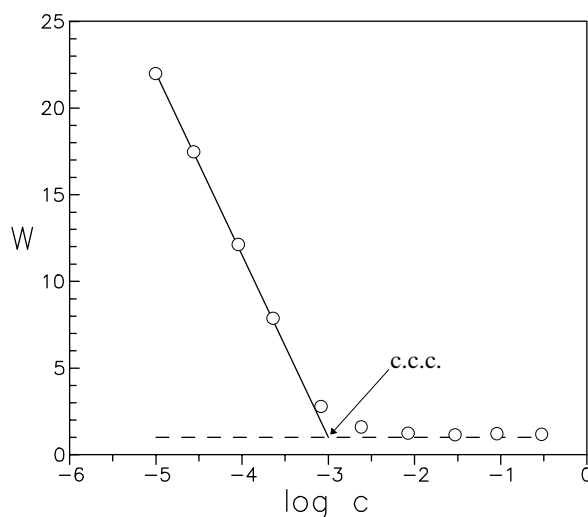
Koagulacja zoli hydrofobowych

Określenie zdolności koagulacyjnej jonów (reguła Schultza – Hardy'ego)

Marta Szymula, Jerzy Jabłoński

O stabilności zoli liofobowych decyduje efektywność zderzeń pomiędzy cząstkami. Jeżeli wszystkie zderzenia są efektywne, to następuje szybka koagulacja, w przeciwnym razie koagulacja jest powolna, co oznacza, że koloid jest stabilny. Do ilościowego opisu tego zjawiska stosuje się **współczynnik stabilności**, W , który definiuje się jako stosunek liczby wszystkich zderzeń do liczby zderzeń efektywnych. Wysokie wartości W odpowiadają układom stabilnym, natomiast W równy lub bliski jedności odpowiada szybkiej koagulacji (układ niestabilny).

Dla koloidów liofobowych W zależy od siły jonowej. Typowy wykres tej zależności przedstawiono na rysunku obok. Przecięcie liniowego odcinka wykresu $W(\log c)$ z prostą $W=1$ wyznacza tzw. **krytyczne stężenie koagulacji**, $c_{kryt.}$ (c.c.c.). Dla określonego koloidu i danego typu elektrolitu, np. 1:1 (np. NaCl, KJ), 2:2 (np. $MgSO_4$) itd., $c_{kryt.}$ w niewielkim stopniu zależy od rodzaju jonów elektrolitu, natomiast zasadniczy wpływ na $c_{kryt.}$ ma wartościowość przeciwjonów. Dla dodatnio naładowanych zoli, $c_{kryt.}$ elektrolitów typu 1:1 jest wielokrotnie wyższe niż dla elektrolitów zawierających wielowartościowe aniony, natomiast obecność wielowartościowych kationów nie ma większego wpływu na $c_{kryt.}$. Analogicznie, dla ujemnie naładowanych zoli, o wielkości $c_{kryt.}$ decyduje wartościowość kationów. Zasadę tę sformułowano na długo przed powstaniem nowoczesnych teorii podwójnej warstwy elektrycznej. O ile dokładne wyznaczenie W dla układów o znacznej stabilności jest pracochłonne, to wartość $c_{kryt.}$ można łatwo wyznaczyć korzystając z prostej reguły:



„wzrost stężenia elektrolitu powyżej $c_{kryt.}$ nie powoduje wzrostu szybkości koagulacji”.

Według teorii DLVO, $c_{kryt.}$ jest proporcjonalne do z^{-6} gdzie z jest wartościowością przeciwjonu, co jest zgodne z zależnościami obserwowanymi w praktyce. Oznacza to, że dla wartościowości przeciwjonów $z = 1, 2$ i 3 wartości $c_{kryt.}$ będą pozostawały w stosunku $1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6 = 1 : 1/64 : 1/729 = 100 : 1,6 : 0,14$. $c_{kryt.}$ można eksperymentalnie określić z zależności szybkości koagulacji od stężenia danego elektrolitu $c_{el.}$. Stosunek stałej szybkości szybkiej koagulacji k_r i stałej powolnej koagulacji k_s jest zdefiniowany jako współczynnik stabilności W .

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

Jak wynika z teorii stabilności układów koloidalnych DLVO, $\log W$ w sposób liniowy zależy od $\log c_{el.}$. Ekstrapolacja danych eksperymentalnych do $\log W = 0$ pozwoli określić wartość $c_{kryt.}$

Obserwacja procesu koagulacji za pomocą pomiarów absorpcyjnych

Jedną z najbardziej odpowiednich metod obserwacji przebiegu procesu koagulacji jest technika rozpraszania światła. Eksperyment turbidymetryczny może być interpretowany pod względem ilości i rozmiaru centrów rozpraszających. Dla układów koloidalnych o niewielkim stężeniu cząsteczek można zastosować pomiary absorpcyjne.

Zgodnie z teorią Smoluchowskiego i Rayleigh'a pozorna absorbancja układu koloidalnego (A) związana jest ze współczynnikiem stabilności (W) następującą zależnością:

$$A = K \left(1 + \frac{k_r v_0 t}{W} \right) I \quad (2)$$

gdzie: K - stała charakterystyczna dla badanego układu koloidalnego, zależna również od długości światła padającego,

v_0 - pierwotna ilość cząstek w układzie,

t - czas koagulacji,

l - grubość próbki, przez którą przechodzi światło.

Równanie (2) pozwala określić współczynnik stabilności z pozornych danych absorpcyjnych.

Założmy, że A_{\max} , A i A_{\min} są pozornymi absorbancjami mierzonymi po czasie t dla gwałtownej koagulacji, dla koagulacji powolnej i dla układu stabilnego. Dla różnych szybkości procesu koagulacji można napisać:

$$A_{\max} = K (1 + k_r v_0 t) l \quad (3)$$

$$A_{\min} = K l \quad (4)$$

ponieważ dla procesu szybkiej koagulacji $W=1$, zaś dla układu stabilnego $W \rightarrow \infty$.

Jeżeli początkowe stężenie pierwotnych cząstek we wszystkich próbkach jest takie samo, współczynnik stabilności można wyznaczyć z pomiarów absorpcyjnych:

$$W = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{A - A_{\min}} \quad (5)$$

Wykonanie eksperymentu

- Do dalszych badań nad stabilnością układów koloidalnych proponujemy zol jodku srebra AgJ.

- Rolę koagulantu spełnia wodny roztworów elektrolitu KNO_3 o stężeniu c_{el} wzrastającym w zakresie od 0,000 do 1,000 M.
- Po czasie t od początku koagulacji za pomocą elektrolitu proces jest zatrzymywany przez wprowadzenie koloidu ochronnego (np. żelatyny).
- Następnie należy wykonać pomiar absorbancji pozornej i wyliczyć współczynnik koagulacji. Wartość $c_{\text{kryt.}}$ dla danego elektrolitu określa się na podstawie wykresu $\log W$ vs. $\log c_{\text{el.}}$.

Przygotowanie zolu jodku srebra

Zmieszać po 50 ml jodku potasu i azotanu srebra każdy o stężeniu ok. $1,5 \cdot 10^{-3}$ M. Oba roztwory znajdują się w szklanych butlach na stole laboratoryjnym.

Przygotowanie roztworu żelatyny

Do 250 ml wody dodać ciągle mieszając 0,5g żelatyny. Pozostawić do spęcznienia przez około pół godziny. Następnie zlewkę z zawartością delikatnie ogrzać do około 40°C . Zawartość zlewki należy ciągle mieszać. Po oziębieniu przenieść roztwór do 500ml kolbek, dopełnić wodą do kreski.

Określenie wartości krytycznego stężenia koagulacji dla jonów jednowartościowych

Przygotować serię około 12 roztworów elektrolitu o następujących stężeniach:

0	0,000M - do próbki porównawczej		
1.	$1 \cdot 10^{-5}\text{M}$	7.	$1 \cdot 10^{-2}\text{M}$
2.	$1 \cdot 10^{-4}\text{M}$	8.	$2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$
3.	$1 \cdot 10^{-3}\text{M}$	9.	$5 \cdot 10^{-2}\text{M}$
4.	$2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	10.	$7,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$

5. $5 \cdot 10^{-3}M$

11. $1 \cdot 10^{-1}M$

6. $7,5 \cdot 10^{-3}M$

12. $1M$

- Za pomocą cylinderka miarowego nalać do naczynek ponumerowanych 1-12 po 5ml roztworu elektrolitu o odpowiednim stężeniu.
- W regularnych odstępach czasu, (co 15 s) wprowadzić do każdego naczynka po 5ml zolu. Zawartość starannie wymieszać.
- Po 4 minutach przerwać proces koagulacji dodając do każdego naczynka po 1ml roztworu żelatyny.

Uwaga:

1. Czas kontaktu zolu z elektrolitem przed dodaniem żelatyny (t) musi być dokładnie taki sam dla wszystkich próbek.
 2. Próbkę „0” – porównawczą nieskoagulowanego zolu przygotowuje się przez zmieszanie 5 ml wody, 5ml zolu i 1ml roztworu żelatyny.
- Absorbancję (ekstynkcję) próbki mierzy się za pomocą prostego spektrofotometru (SPEKOL 11, Carl Zeiss, Jena) przy długości fali np. 600nm w 1cm (długość drogi optycznej w szklanej kuwecie pomiarowej).
 - Absorbancję (ekstynkcję) próbki porównawczej zawierającej stabilny nieskoagulowany zol przyjmuje się za wartość A_{min} .
 - Następnie dla absorbancji (ekstynkcji) o wartościach w przybliżeniu równych (dla kilku najwyższych wartości stężeń elektrolitu) wylicza się wartość średnią - A_{max} . Powyżej krytycznego stężenia koagulacji współczynnik koagulacji nie zależy od stężenia elektrolitu.
 - Konsekwentnie pozostałe wartości absorbancji (ekstynkcji) $A > A_{min}$ będą odpowiadały układom, w których zachodzi jedynie powolny proces koagulacji.
 - Dla każdej wartości A współczynnik koagulacji należy wyliczyć z równania (5).
 - Otrzymane wyniki należy przedstawić na wykresie w formie zależności $\log W = f(\log c_{el.})$. Dokładność określania $\log W$ zależy wyraźnie od wartości $A - A_{min}$, jest mała dla niskich wartości stężeń elektrolitu. Należy odrzucić punkty eksperymentalne, które odbiegają od zależności prostoliniowej.

- Krytyczne stężenie koagulacji wyznacza się z zależności **$\log W$ vs. $\log c_{el}$** . Punkt, w którym krzywe przecinają oś x (przykładowy rysunek zamieszczony w publikacji W. Nowicki, G. Nowicka – Verification of the Schulze-Hardy Rule. A Colloid Chemistry Experiment, *Journal of Chemical Education*, **71**, 7, 1994 dla hydrozolu złota) odpowiada wartości

$\log c_{krit.}$. Stąd krytyczne stężenie koagulacji wynosi:

$$c_{krit.} = 10^{-\frac{a}{b}} \quad (6)$$

gdzie a - nachylenie przecinających się linii, b – rzędna punktu przecięcia z osią $\log W$. Do określenia parametrów funkcji liniowej sugerujemy metodę najmniejszych kwadratów.

Należy podkreślić, że reguła Hardy'ego i Schulza ma zastosowanie ograniczone tylko do pewnego typu koloidów, np. AgJ czy As₂S₃, natomiast nie stosuje się do tlenków i lateksów. Drugim ważnym ograniczeniem jest hydroliza i kompleksowanie wielowartościowych jonów, wskutek czego rodzaj jonów obecnych w roztworze nie odpowiada na ogół formalnemu wzorowi chemicznemu soli.

Obecnie przy obliczaniu $c_{kryt.}$ wykorzystuje się przede wszystkim teorie HHF (R. Hogg, T.W. Healy i D.W. Fuerstenau, Trans. Faraday Soc. 1966, 62, 1638).

Po zakończeniu badania kinetyki koagulacji wylać zawartość kolb do zlewu, umyć je wodą z kranu, przepłukać wodą destylowaną. Ścieki z Zakładu Radiochemii trafiają do zakładowego utylizatora, a nie do systemu kanalizacji komunalnej.

Dla przypomnienia:

Prawo Lamberta i Beera, prawo określające zależność między pochłanianiem (absorpcją) światła E przez jednorodny ośrodek, stanowiący warstwę o grubości l i zawierającą składnik pochłaniający światło w stężeniu c:

$$E = \log \frac{I}{I_0} = Kcl$$

Symbole I i I_0 oznaczają odpowiednio natężenie światła po przejściu przez ośrodek i wchodzące do ośrodka, stała K nosi nazwę współczynnika absorpcji (absorbancji). W literaturze niemieckojęzycznej zamiast słowa absorbancja używa się określenia ekstynkcja.