

## СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО СТРУКТУРУ ВОДИ ТА НОВА ГІДРАТАЦІЙНА ТЕОРІЯ СТІЙКОСТІ ВОДНИХ КОЛОЇДНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

А.К. Запольський

Вінницький державний педагогічний університет, м. Вінниця

*Сучасна хімічна наука опинилася в тупіку завдяки застарілим постулатам утворення вільних йонів у водних розчинах. Стійкість водних колоїдно-дисперсних систем пояснювали утворенням подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні дисперсної фази завдяки самочинній електролітичній дисоціації молекул розчиненої речовини на йони (катіони й аніони) та сил молекулярного притягання (сил Ван-дер-Ваальса) та електростатичних сил відштовхування.*

*Я вважаю, що у водному розчині речовини розчиняються до молекул й самочинної дисоціації останніх на йони не відбувається. Розпад на йони відбувається лише під час перебігу хімічних реакцій. Поштовхом до хімічної реакції є руйнування водневих зв'язків, водних кластерів та дисоціація останніх з утворенням високоактивних радикалів і сполук, які вступають в спряжені хімічні реакції з розчиненими речовинами й газами. Перенесення електричних зарядів у водному розчині здійснюється за рахунок змішаної протонно – електронної провідності, що виникає в результаті просторового розділення зарядів у супрамолекулярних структурах.*

*При дослідженні колоїдно-дисперсних систем слід брати до уваги перебіг хімічної взаємодії між дисперсною фазою з дисперсійним середовищем (водою), особливо перебіг хімічних спряжених реакцій між продуктами дисоціації водних кластерів з розчиненими сполуками (газами, розчиненими речовинами й завислими твердими частинками).*

*Оскільки у водному розчині не відбувається самочинної дисоціації сполук (в тому числі й сильних електролітів) на йони, то ніякого ПЕШ на поверхні колоїдно-дисперсної частинки не утворюється. В результаті взаємодії твердої частинки і кластерів води утворюються нескомпенсовані позитивно заряджені оксонієві йони і від'ємні гідратовані гідроксид-йони (гідратовані електрони) на поверхні твердих частинок та електростатичні заряди. Останні утворюються внаслідок броунівського руху твердих частинок.*

*В процесі перебігу коагуляційного очищення води сульфат алюмінію, що перебуває у вигляді димерів  $[Al_2(H_2O)_{24}](SO_4)_3$ , має заряд 6+, гідролізується з утворенням дигідроксосульфату алюмінію. Останній в подальшому піддається гідролітичній полімеризації з утворенням тетраметрів й кільцевих структур шестиядерних комплексів, подібних мінералу гідраргіліту. Зв'язок між цими структурами здійснюється за допомогою діолових груп, що в кінцевому результаті призводить до утворення рентгеноаморфних структур гідраргіліту алюмінію.*

*При побудові міцелярних структур – міцел (перших цеглинок колоїдно-дисперсної фази) слід брати до уваги кристалічну структуру кінцевої речовини, що утворюється в результаті конденсаційних процесів. Процес коагуляції у водних колоїдно-дисперсних системах є фізико-хімічним.*

### Вступ

Нині загальна хімія та окремі розділи фізичної і колоїдної хімії, такі як вода і водні розчини, електрохімія водних розчинів, стійкість водних колоїдно-дисперсних систем тощо, перебувають в тривалому застої, що пояснюється відсутністю нових теорій. А старим теоріям, таким як: теорія водних розчинів, теорія електролітичної дисоціації електролітів, теорія подвійного електричного шару (ПЕШ) та іншим виповнилося понад сто років і вони вже морально застаріли. Процес коагуляції у водних колоїдно-дисперсних системах до цього часу

розглядався в колоїдній хімії як чисто фізичний процес [8, 10]. Ці існуючі теорії стали гальмом у розвитку хімії й представляють лише історичний інтерес.

Рушійною силою в розвитку хімії завжди було вчення про структурну будову води і водних розчинів. Виходячи з цього постулату необхідно відмітити, що сучасні уявлення про структуру води і водних розчинів не відповідають старим теоріям, сформульованим в кінці XIX і на початку XX століть, а тому останні потребують капітального перегляду, що надасть суттєвого поштовху до еволюційного розвитку хімічної науки.

### Сучасні уявлення про структуру води

Це питання нами детально розглянуто в оглядовій роботі [1]. Тому тут зупинимося на ньому коротко.

Структура води є фрактальною, в ній молекули води з'єднані водневими зв'язками в кластери з певною змінною кількістю (рис. 1). Кластери чергуються з пустотами (дірками). Основним структурним елементом кластерів є тетраедр.

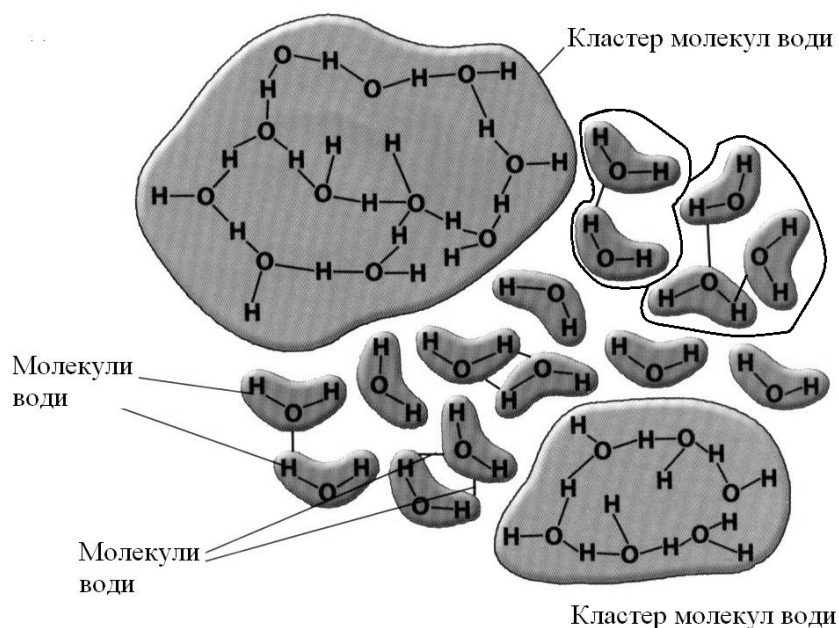


Рис. 1. Схема утворення кластерів води.

Утворення великих кластерів, наявність броунівського руху та вплив на останні різних фізичних чинників (турбулізація водних систем, дія електромагнітних полів, УФ- і радіаційного випромінювання, тиску, звуку тощо) призводять до руйнування водневих зв'язків, що пояснює малу тривалість існування ( $10^{-13}$  с); утворюються так звані "мерехтливі кластери", які перебувають у безперервній спонтанній взаємодії з іншими кластерами чи окремими молекулами води. Під час їхньої взаємодії можуть утворюватися радикали  $\text{OH}^\bullet$  і  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ), які призводять до утворення перекису водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ , атомарного гідрогену та нових кластерів. Стабілізаторами структури води можуть бути розчинені гази й речовини, які також взаємодіють з кластерами та окремими молекулами води.

Як результат, перенесення електричних зарядів у воді здійснюється за рахунок змішаної протонно-електричної провідності, що виникає в результаті просторового розділення зарядів у супромолекулярних структурах. Тому класичні теоретичні уявлення про електропровідність як результат реорганізації розчинника для води реалізується у формуванні розподілених зарядів у системах "оксонієві ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) або  $\text{OH}^-$  йони-сольватовані електрони", а провідність, що є результатом утворення таких пар, є екситонною.

### Електропровідність водних розчинів та електролітична дисоціація

Теорія електролітичної дисоціації сильних електролітів в сильно розбавлених розчинах С. Арреніуса заснована на таких основних положеннях [2, 3]:

1. При розчиненні у воді молекули кислот, основ та солей самовільно дисоціюють на заряджені частинки – йони.
  2. В розчині дисоціація молекул на йони відбувається частково й визначається ступенем дисоціації  $\alpha$ .
  3. До процесу електролітичної дисоціації є прийнятним закон діючих мас.
- Рівняння для константи електролітичної дисоціації електроліту

$$MA \leftrightarrow M^+ + A^-; [MA] = c(1-\alpha); [M^+] = [A^-] = \alpha c; K = [M^+][A^-]/[MA] = \alpha^2 c/(1-\alpha). \quad (1)$$

Для  $\alpha > 0$  маємо:

$$\alpha = \sqrt{K^2 + 4Kc} - K/2c. \quad (2)$$

Теорія Арреніуса пояснює значне підвищення електричної провідності за рахунок самовільного розпаду молекул електролітів у водних розчинах на позитивно- і негативно заряджені йони. Це стало підґрунтям в подальшому для формування теорії подвійного електричного шару (ПЕШ).

Поряд з позитивними сторонами теорія електролітичної дисоціації Арреніуса має й суттєві недоліки. Основний із них полягає в тому, що теорія ігнорує взаємодію йонів з диполями води. Як було показано пізніше, саме ця взаємодія викликає утворення йонів в розчині. Також в теорії Арреніуса ігнорувалася йон-йонна взаємодія. Йони уподібнювалися частинкам ідеального газу, що виключало врахування кулонівських сил притягання катіонів і аніонів та відштовхування однойменних йонів.

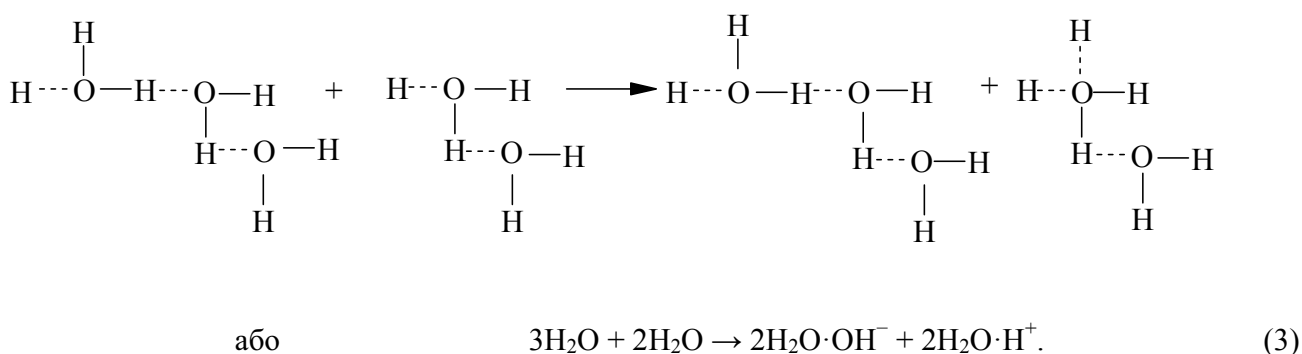
Нехтування йон-йонною взаємодією призводило до порушення кількісних співвідношень теорії Арреніуса, і, зокрема, константи дисоціації згідно рівняння (1).

Нехтування взаємодії частинок розчиненої речовини між собою і з молекулами розчинника було основним об'єктом критики теорії електролітичної дисоціації ще за життя Арреніуса. Одним із основних критиків був Д.І. Менделєєв.

Сучасна теорія електролітичної дисоціації значно еволюціонувала. Проте основні недоліки теорії Арреніуса не тільки не вилучалися, а проявлялися ще в більшій мірі. І все це пов'язано з нехтуванням сучасних уявлень про структуру води та перебіг тих хімічних перетворень, що відбуваються в ній під дією різних чинників.

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса відіграла велику історичну роль в розвитку хімії, проте нині вона є гальмом для подальшого розвитку теорії водних розчинів зокрема, та всієї загальної хімії в цілому. Тому сьогодні вкрай необхідно повернутися до питання щодо структури води, вивчення процесів, які відбуваються у воді під дією різних чинників, та вплив цих процесів на перебіг хімічної взаємодії утворених продуктів з розчиненими речовинами й домішками, які перебувають у воді в різних агрегатних станах (гази, електроліти, зависі тощо). «Чи відбувається самовільний розпад електролітів на йони під час розчинення, як взаємодіють розчинені речовини з розчинником і чим обумовлюється електропровідність розчину?», – ось актуальні питання сьогодення.

Кластерно-клатратна модель води дозволяє пояснити збільшення електропровідності за рахунок зростання числа амбіполярних радикалів, які приймають участь в додатковому формуванні кластерів [4-7]. Фрактальну взаємодію кластерів можна подати наступною схемою.



Як видно із цієї схеми, під час взаємодії двох кластерів (тримера й димера) утворюються один оксонієвий йон  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ( $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ ) й один гідратований гідроксид-йон  $\text{H}_5\text{O}_3^-$  ( $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$ ) – гідратований електрон. Сольватований електрон є потужним відновником. Продукти реакції – гідратований протон та гідратований гідроксид-йон є надзвичайно реакційно активними компонентами водної системи, що мають високу рухливість. Маючи високу рухливість та велику реакційну здатність, вони миттєво вступають у взаємодію один з одним, з розчиненими сполуками та газами за спряженими реакціями, утворюючи молекулу води, або з іншими компонентами водної системи, утворюючи гідроген пероксид, атомарний гідроген або інші сполуки.

У випадку утворення надлишку протонів (оксонієвих йонів) та за наявності кисню можливе утворення пероксиду водню за схемою:



або, за наявності вільних електронів, можливе утворення атомарного водню за схемою:



При цьому наголошую, що у водному розчині йони в обособленому (вільному) вигляді не існують. Вони утворюються в процесі перебігу хімічної взаємодії. Тому неможливо погодитись із загальноприйнятим твердженням С. Арреніуса, що розчинені у воді сполуки самовільно розпадаються (дисоціюють) на йони, які в подальшому гідратують. Адже для такого розпаду потрібні великі затрати енергії. Під час дискусії вчені прийшли до висновку, що джерелом необхідної енергії може бути гідратація йонів. Але постає питання, що є первинним – гідратація йонів чи дисоціація молекул розчиненої речовини на йони? Якщо первинною є гідратація молекул розчиненої речовини, то важко уявити механізм дисоціації гідратованих молекул на йони. Якщо ж первинною була дисоціація молекул на йони, то залишається відкритим питання дефіциту енергії. І, нарешті, як пояснити дисоціацію молекул на йони у випадку від'ємної гідратації, тобто коли гідратація перебігає з поглинанням тепла. Також суттєвим недоліком Арренієвської теорії електролітичної дисоціації є відсутність можливості хімічної взаємодії як в самому розчиннику (воді), так і з розчиненими речовинами. Швидше відбувається хімічна реакція між гідратованим протоном (оксонієвий йон) чи гідратованим гідроксид-йоном (гідратований електрон) з розчиненими у воді речовинами (газами), солями тощо).

### Гідратаційна теорія стійкості водних колоїдно-дисперсних систем

Сучасні уявлення про стійкість водних колоїдно-дисперсних систем ґрунтуються на будові міцели – першої "цеглинки" в утворенні твердої (конденсованої) фази та на розгляді балансу сил, що діють між частинками в цій системі: Ван-дер-Ваальсові сили притягання та електричні сили відштовхування у випадку однойменно заряджених частинок [8, 9] й розглядається як чисто фізичний процес [8, 10].

Нині в колоїдній хімії зародження колоїдно-дисперсної фази розглядають виходячи з теорії електролітичної дисоціації Арреніуса (1887), яка постулює, що при розчиненні у воді молекули неорганічних і органічних кислот, основ та солей спонтанно й самовільно дисоціюють на йони. Останні можуть вступати у взаємодію й утворювати молекули конденсованої фази. Агрегація цих молекул призводить до утворення міцел, будову яких можна представити формулою (рис. 2). Це віртуальні формули, які не мають нічого спільного з кристалічною структурою речовини AgI, що утворилася внаслідок перебігу реакції:  $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$ .

Адже зародження нової твердої важкорозчинної фази AgI має кристалічну структуру, подібну до такої твердої кристалічної речовини, на що вказують кристалохімічні дослідження.

Як видно із формул цих міцел, останні, як стверджується в сучасній колоїдній хімії [8, 10], мають будову подвійного електричного шару (ПЕШ) Гельмгольца-Перрена-Чепмена-Штерна. Цей шар має розміри, що наближаються до розміру молекул. І це при тому, що сама міцела складається з ядра, до складу якого входить агрегат із декількох (m) молекул AgI, Fe(OH)<sub>3</sub> і Al(OH)<sub>3</sub>.

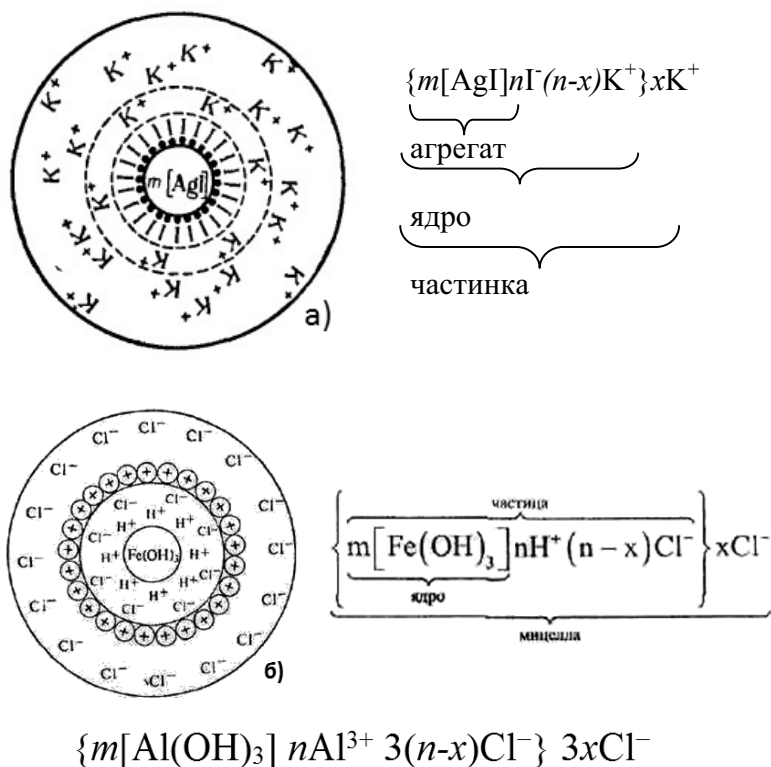


Рис. 2. Будова міцел золів AgI (а), заліза і алюмінію гідроксидів (б).

Історично сучасна теорія ПЕШ еволюціонувала від теорії ПЕШ Гельмгольца-Перрена (1879), яка уподібнювалася обкладинці конденсатора [13]. Ця теорія не пояснювала причини зміни заряду поверхні міцели при заданих значеннях електродного потенціалу, що спостерігали в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР). Також не враховувалося те, що властивості ПЕШ змінюються зі зміною концентрації і складу електроліту та його температури.

Тому подальшим еволюційним удосконаленням ПЕШ стала теорія Ж. Гуї (1910) та Д. Чепмена (1913), які пов'язали щільність заряду в ПЕШ зі складом розчину дисперсійного середовища. Автори прийняли, що йони не строго фіксовані в результаті теплового (броунівського) руху, а дифузійно. Проте ця теорія не пояснювала зміну знаку  $\xi$  – потенціалу і

перезарядку поверхні частинки зі зміною складу розчину. Знак  $\xi$  – потенціалу згідно цієї теорії має бути завжди таким, як і загального скачка "тверда фаза – розчин".

Наступним кроком еволюційного розвитку ПЕШ є адсорбційна теорія О. Штерна (1924), яка по суті об'єднала теорії Г. Гельмгольца та Гуї – Чепмена. Згідно теорії Штерна йони утримуються в щільній частині ПЕШ не тільки за рахунок електростатичних сил, але й сил специфічної адсорбції, тобто сил некулонівського походження.

Впродовж більше ста років в колоїдній хімії послуговувалися багатьма теоріями стійкості колоїдно-дисперсних систем: хімічної, адсорбційної та електростатичної. Нині вони мають лише історичний інтерес і загальноприйнятою є фізична теорія ДЛФО (Дерягіна, Ландау, Фервея і Овербека) – в закордонній хімічній літературі DLVO. Ця теорія основана на теорії ПЕШ, яка враховує дію Ван-дер-Ваальсових сил міжмолекулярного притягання частинок та сил електростатичного відштовхування. В якості основного фактора термодинамічної стійкості дисперсної системи в теорії ДЛФО приймають електростатичне (кулонівське) відштовхування дисперсних частинок.

Зазвичай стійкість золю порушується у разі усунення однойменного заряду колоїдних частинок або захисної гідратної оболонки. Швидкість коагуляції визначається співвідношенням сил притягання та відштовхування, які діють на частинки на близькій відстані. Розрізняють два граничні випадки коагуляції: нейтралізаційну та концентраційну. В першому випадку втрата стійкості виникає в результаті розрядки колоїдних частинок та зменшення Штернівського потенціалу. У випадку концентраційної коагуляції втрата стійкості викликана стисненням дифузного ПЕШ. Нейтралізаційна коагуляція спостерігається у золів із слабо зарядженими частинками за збільшення концентрації індиферентного електроліту в системі. Причиною коагуляції в цьому випадку є електростатичний ефект стиснення ПЕШ.

Сучасна теорія ПЕШ виходить із Арренісовського постулату про самовільну дисоціацію електролітів у воді, розглядаючи останню як індиферентне середовище. С. Арреніус і Я. Ван-Гофф розглядали розчини як механічну суміш молекул води з молекулами та йонами електроліту. Дана теорія не розглядає хімічні процеси, які відбуваються у самій воді (дисперсійному середовищі) та взаємодію продуктів розпаду кластерів води з розчиненими і завислими речовинами.

На відміну від сучасної теорії електролітичної дисоціації розчинених у воді речовин, ми вважаємо [3], що самовільно електроліти у водному розчині не розпадаються на катіони й аніони. Розпад на йони відбувається внаслідок хімічної взаємодії кластерів води, що розпалися, та розчинених речовин. Лишалось поза увагою вчених також і те, що в умовах планети Земля існує тісний взаємозв'язок трьох середовищ біосфери: гідросфери, атмосфери й літосфери та живої речовини. А тому в земних умовах отримати чисту сполуку воду без домішок газів, солей, різних мінералів та органічних речовин є надзвичайно проблематичним й виникають неабиякі ускладнення при її дослідженні.

Тому у дослідженнях стійкості колоїдних систем слід здійснювати системний підхід, приймаючи до уваги, що все у природі тісно взаємопов'язано і ці природні взаємозв'язки суттєво впливають на поведінку колоїдів в колоїдно-дисперсних системах. Здійснюючи дослідження стійкості колоїдно-дисперсних систем, вчені майже ніколи не розглядали впливу дисперсійного середовища. Вони розглядали його як індиферентний складник, приймаючи до уваги значення рН та йонної сили. А те, що у самому дисперсійному середовищі (воді) може відбуватися перебіг різноманітних хімічних процесів, пов'язаних з утворенням конденсованої дисперсної фази та її змінами, залишається поза увагою до цього часу.

Незважаючи на значні досягнення в теорії гідратації речовин та не вдаючись до подробиць механізму цього процесу, дослідники вважають, що у водних розчинах в процесі розчинення речовин здійснюється самовільний розпад молекул розчиненої речовини на йони з їх наступною гідратацією. Проте я вважаю, що в процесі розчинення речовин, в тому числі й електролітів, відбувається розпад до молекул, які в подальшому гідратуються й хімічно взаємодіють з

кластерами води, що зруйнувалися, та продуктами їхньої взаємодії, з розчиненими газами й завислими речовинами.

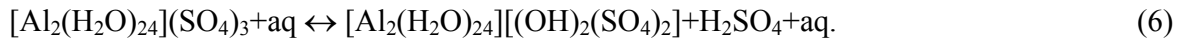
Отже, розглядаючи стійкість колоїдно-дисперсної системи "колоїдно-дисперсна фаза – вода" слід в першу чергу розглядати хімічні процеси, які відбуваються як в самому дисперсійному середовищі (воді), так і з розчиненими та завислими речовинами. При цьому суттєву роль відіграють хімічні процеси на міжфазній границі "тверда (конденсована) фаза – вода", які до цього часу залишаються невивченими.

Дуже важливим є питання генезису заряду твердої частинки в колоїдно-дисперсній системі. Розглядаючи це питання, не можу не згадати дослід професора Московського університету Ф.Ф. Рейсса (1808), який наводиться майже в усіх підручниках з колоїдної хімії при розгляді електрокінетичних явищ. Він показав, що при накладанні різниці електричного потенціалу на електроди, опущені в заповнені водою скляні трубки, що були заглиблені в шматок сирої глини, рідина в трубці з позитивним полюсом мутніла, а в трубці з від'ємним полюсом залишалася прозорою [10]. Це вказувало на те, що частинки глини переносяться в електричному полі до позитивного полюсу й мають від'ємний заряд. Проте причини виникнення цього заряду майже ніколи не розглядалися. Пізніше причини виникнення заряду намагалися пояснити йонізацією самої частинки глини внаслідок дисоціації частинок на поверхні з переходом іонів  $\text{Na}^+$  алюмосилікатів в дисперсійне середовище. Нещодавно цей дослід було повторено нами разом з доктором хімічних наук К.О. Каздобіним та його аспірантом В.В. Коханенком [11,12]. Для дослідження взяли два зразки каолініту: сирий мінерал каолініт та каолініт, прожарений за температури 1000 °С. Якщо частинки непрожареного каолініту рухалися до позитивно зарядженого електроду, то частинки прожареного каолініту залишалися на місці. Це свідчило про те, що останні частинки під час прожарювання зазнали хімічних перетворень – відбулася муллітизація при високій температурі. Цей зразок погано змочувався водою й не відбувалось зарядження поверхні частинки. Непрожарений каолініт гарно змочувався водою й виникав негативний заряд поверхні частинок. Цей дослід наглядно свідчить, що основною причиною виникнення заряду є вода, що змочувала мінерал. В результаті взаємодії води, що змочила мінерал, з кластерами води дисперсійного середовища відбувається взаємодія, в результаті якої на поверхні частинок каолініту виникають некомпенсовані заряди гідроксид-йонів, які надають негативного заряду частинкам каолініту. Під час броунівського руху цей заряд може компенсуватися позитивно зарядженими частинками, в результаті чого здійснюється нейтралізаційна коагуляція. Цей процес на сьогодні залишається невивченим. Тому я вважаю, що коагуляція частинок конденсованої фази у водному середовищі є не фізичним, а фізико-хімічним процесом.

Коротко розглянемо перебіг хімічних процесів у водному розчині сульфату алюмінію під час коагуляційного очищення води. Коагулянт сульфат алюмінію є сильним електролітом і згідно з сучасними уявленнями, наведеними в хімічній літературі, у воді він повністю дисоціює на йони  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ . Проте ми вважаємо, що він розчиняється у воді до молекул, які можуть дисоціювати до йонів лише в процесі хімічної взаємодії. У воді в сильно розбавленому розчині за нормальних умов перебуває не йон  $\text{Al}^{3+}$ , а молекула алюмінію сульфату з димеризованим йоном  $\text{Al}_2^{6+}$ , який поєднаний з трьома сульфатними групами  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Димерний йон  $\text{Al}_2^{6+}$  має октаедричну структуру (рис.3), яка складається з двох тетраєдрів, з'єднаних по ребру. На кожній вершині тетраєдрів розміщено по одній молекулі води першої координаційної сфери (координувана вода) й дві молекули  $\text{H}_2\text{O}$  в другій координаційній сфері. Ці молекули води перебувають в постійному русі й обмінюються своїм місцем з молекулами кластерів води в дисперсійному середовищі (розчині). Цей обмін відбувається з одночасною їх хімічною взаємодією. В результаті утворюються пустоти (вільні місця – вакансії), які можуть заповнюватися іншими компонентами розчину (молекулами розчинених речовин) та продуктами хімічних реакцій.

В процесі розчинення алюмінію сульфату у воді він гідролізується за схемою:



Ця реакція перебігає до кінця вправо, якщо у водному розчині буде наявним акцептор сульфат-іонів сульфатної кислоти, що утворилася. Гарними акцепторами є лужні метали (луги та солі). Тому в практиці водоочищення застосовують таку технологічну операцію, як підлугування ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  тощо).

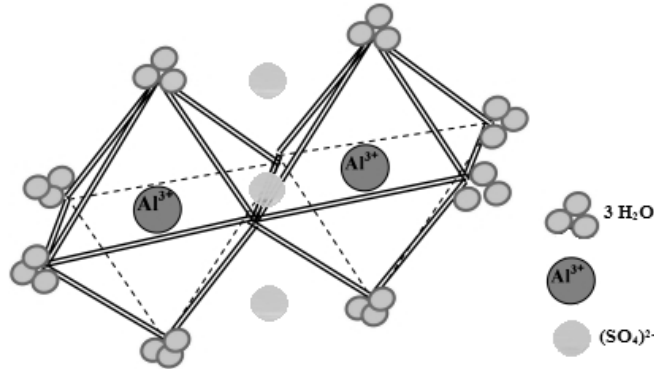
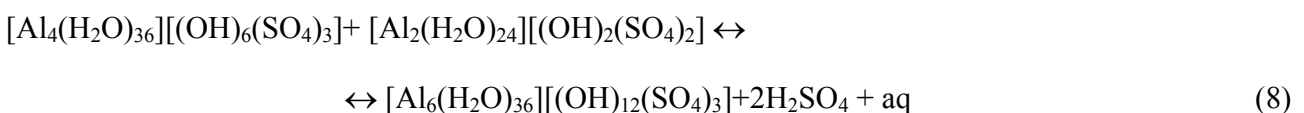
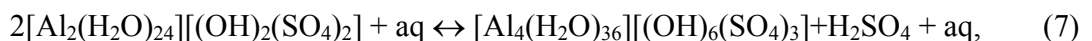


Рис.3. Модель структури молекули сульфату алюмінію аквакомплекса  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{SO}_4)_3$ .

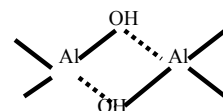
До цього часу в хімічній літературі формулу дигідроксосульфату алюмінію подавали у вигляді  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_3$ , тобто як комплексний чотирьохзарядний йон з двома гідроксильними групами, що входять до складу ліганда –  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2]^{4+}$ . У внутрішній координаційній сфері поміщають 6 моль  $\text{H}_2\text{O}$  першої координаційної сфери, не враховуючи воду другої координаційної сфери. Ми вважаємо, що гідроксильні групи так само, як і сульфатні, розміщуються в зовнішній координаційній сфері комплексу дигідроксосульфату алюмінію. Тому формулу останнього доцільно представляти, як показано в (6), де димеризований ліганд з центральним атомом алюмінію має заряд  $6+$ , а саме  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{6+}$ .

Подальша гідролітична полімеризація відбувається за схемою (7). Утворення тетрамерів та шестиядерних гексамерних структур у вигляді замкненого кільця (рис.4) за схемою (8):



Із схем (7) і (8) слідує, що утворення тетрамерів і шестиядерних кільцевих структур відбувається під час гідролітичної полімеризації двох молекул алюмінію дигідроксосульфату за схемою (7) та останнього з тетрамером за схемою (8). Утворення шестиядерних гексамерів гіпотетично можна уявити й шляхом взаємодії трьох молекул алюмінію дигідроксосульфату. Проте можливість одночасного стикування трьох молекул малоймовірна. Отже, основним "будівельним матеріалом" є димерні молекули алюмінію дигідроксосульфату. Зв'язок між двома атомами алюмінію в згаданих структурах здійснюється діоловими групами (двома ол –групами):

Утворення проміжних структур типу шестиядерних кілець та інших багатоядерних структур ідентифікувати сучасними інструментальними методами поки що не вдається, оскільки вони миттєво взаємодіють з димерами та іншими багатоядерними комплексами, утворюючи в кінцевому підсумку міцелярні комплекси типу гідраргіліту, які в момент їх утворення не мають чіткої структурної будови ближнього порядку.





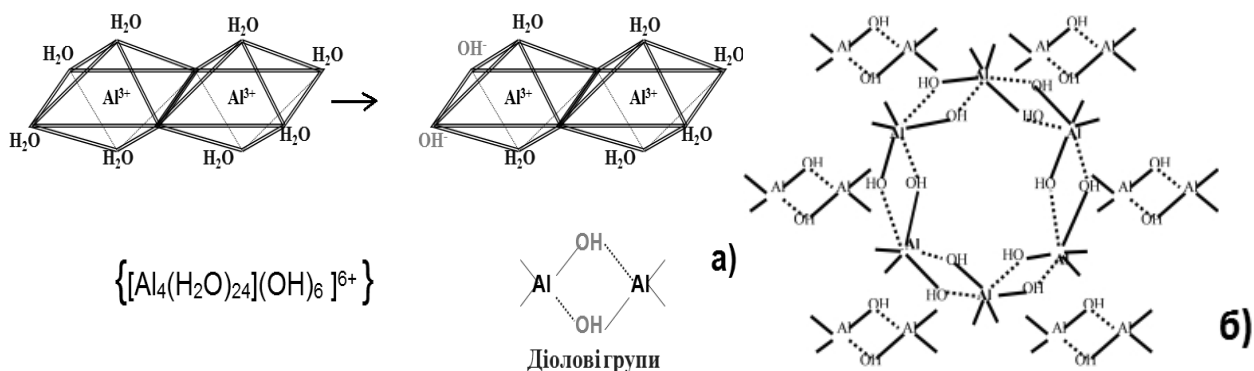
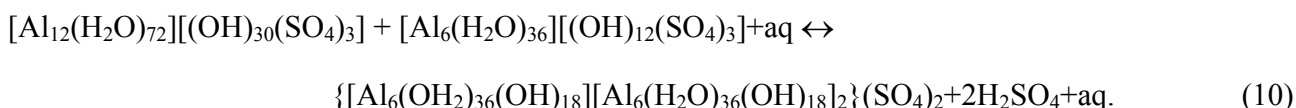
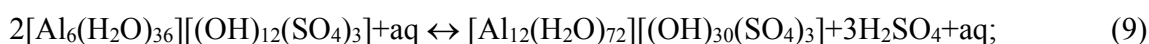


Рис.4. Модель структури тетрамерів(а) та кільцевих шестиядерних алюмінієвих аквагідросокомплексів –  $[Al_6(H_2O)_{36}][(OH)_{12}(SO_4)_3]$  (б).

Подальший перебіг гідролітичної полімеризації відбувається шляхом взаємодії замкнутих шестиядерних гексамерних кільцевих структур при накладанні їх одна на одну за схемами (9) і (10):



Як слідує зі схеми (10), в кінцевому підсумку гідролітичної полімеризації утворюється міцела конденсованої твердої фази (рис.5). Вона має структуру гідрагіліту алюмінію – кінцевого продукту реакції гідролізу алюмінію сульфату й характеризується межею поділу "тверда фаза – вода". Ця межа має велику реакційну здатність між твердою речовиною – коагулятом і дисперсійним середовищем – водою.

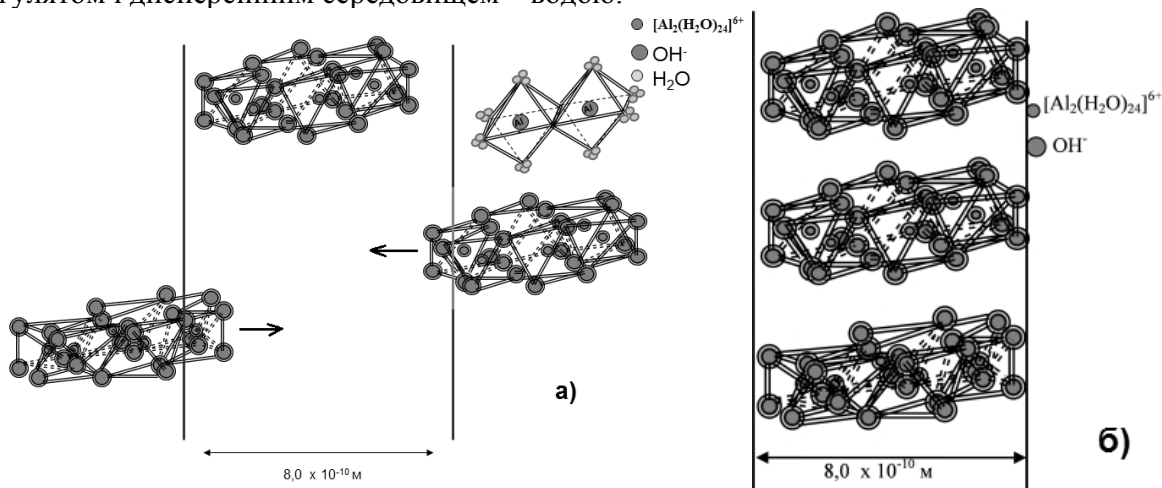


Рис.5. Формування тришарової структури аквагідросокомплексу  $[Al_{18}(H_2O)_{36}(OH)_{42}]^{6+}$ .

В результаті такої взаємодії на поверхні твердої фази виникають заряди, знаки яких, залежно від умов перебігу реакцій на поверхні твердих частинок, можуть бути позитивними або негативними. В результаті в розчині спостерігається протонно-електронна провідність

дисперсійного середовища – водного розчину. Оскільки молекула розчиненої речовини знаходиться в недисоційованому стані, то ніякого подвійного електричного шару (ПЕШ) навколо міцели не виникає.

Міцели твердої фази мають структуру гідраргіліту і в подальшому шляхом гідролітичної полімеризації утворюють золь кулеподібних агрегатів та ланцюжкових структур. Слід при цьому відзначити, що процеси, які описуються схемами (6)...(10), здійснюються надзвичайно швидко в області пірекінетичної коагуляції і експериментально вивчені недостатньо. І взагалі розгляд коагуляційних процесів з позиції гідратаційної теорії стійкості колоїдно-дисперсних систем потребує нових системних досліджень.

### **Висновки**

Сучасна хімічна наука розвивається на основі постулатів С. Арреніуса і Вант-Гоффа, сформульованих в кінці XIX і на початку XX століть, які пояснюють хімічну взаємодію у водних розчинах як результат взаємодії самовільно утворених йонів внаслідок хімічної дисоціації сполук у водному розчині.

Стійкість водних колоїдно-дисперсних систем пояснювали утворенням подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні дисперсної фази завдяки самочинній електричній дисоціації молекул розчиненої речовини на йони (катиони й аніони) та взаємодії сил молекулярного притягання (сил Ван-дер-Ваальса) та електростатичних сил відштовхування.

Ми вважаємо, що у водному розчині речовини розчиняються до молекул й самочинного розпаду їх на йони не відбувається. Розпад на йони відбувається лише під час перебігу хімічної взаємодії сполук. Поштовхом до хімічної реакції є взаємодія водних кластерів та їх дисоціації з утворенням радикалів і нових більш активних хімічних сполук, які вступають в спряжені хімічні реакції, як з розчиненими сполуками, так один з одним. Перенесення електричних зарядів у водному розчині здійснюється за рахунок змішаної протонно-електронної провідності, що виникає в результаті просторового розділення зарядів у супрамолекулярних структурах.

При дослідженні колоїдно-дисперсних систем слід брати до уваги перебіг хімічної взаємодії між дисперсною фазою та її структурою з дисперсійним середовищем – водою, особливо перебіг хімічних спряжених реакцій між продуктами дисоціації водних кластерів з розчиненими сполуками (газами, розчиненими речовинами й завислими твердими частинками).

Оскільки у водному розчині не відбувається самочинної дисоціації сполук (в тому числі й сильних електролітів) на йони, то ніякого ПЕШ на поверхні твердої фази не утворюється. При цьому слід брати до уваги взаємодію кластерів води дисперсійного середовища (води) на поверхні твердих частинок. Саме утворенням позитивно заряджених оксонієвих йонів й гідратованих гідроксид-йонів (гідратованих електронів) на поверхні твердих частинок та електростатичних зарядів пояснюється заряд твердих частинок.

В процесі перебігу коагуляційного очищення води сульфат алюмінію, що перебуває у вигляді димерів  $[Al_2(H_2O)_{24}](SO_4)_3$  й має заряд  $Al_2^{6+}$ , гідролізується з утворенням алюмінію дигідроксосульфату. Останній в подальшому піддається гідролітичній полімеризації з утворенням тетраметрів й кільцевих структур шестиядерних комплексів, подібних мінералу гідраргіліту. Зв'язок між цими структурами здійснюється діоловими групами, що в кінцевому результаті призводить до утворення рентгеноаморфних структур гідраргіліту алюмінію.

При побудові міцелярних структур – міцел (перших цеглинок колоїдно-дисперсної фази) слід брати до уваги кристалічну структуру кінцевої речовини, що утворюється в результаті конденсаційних процесів.

# СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ВОДЫ И НОВАЯ ГИДРАТАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А.К. Запольский

Винницкий государственный педагогический университет, г. Винница

*Современная химическая наука оказалась в тупике благодаря застарелым постулатам образования свободных ионов в водных растворах. Стойкость водных коллоидно-дисперсных систем объясняли образованием двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности дисперсной фазы благодаря самопроизвольной электролитической диссоциации молекул растворённых веществ на ионы (катионы и анионы) и взаимодействия сил молекулярного притяжения (сил Ван-дер-Ваальса) и электростатических сил отталкивания.*

*Я полагаю, что в водном растворе вещества растворяются до молекул и самопроизвольная диссоциация их на ионы не происходит. Диссоциация на ионы происходит только в случае химических реакций. Толчком для протекания химической реакции является разрушение водородных связей кластеров воды с образованием высокоактивных радикалов и соединений, вступающих в сопряжённые химические реакции с растворёнными газами и другими веществами. Перенос электрических зарядов в водном растворе осуществляется за счет смешанной протонно-электронной проводимости, которая возникает в результате пространственного распределения зарядов в супрамолекулярных структурах.*

*При исследовании коллоидно-дисперсных систем необходимо учитывать протекание химического взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой (водой), особенно прохождение химических сопряженных реакций между продуктами диссоциации водных кластеров с растворёнными веществами.*

*Поскольку в водном растворе не происходит самопроизвольной диссоциации соединений (в том числе и сильных электролитов) на ионы, то никакого ДЭС на поверхности коллоидно-дисперсных частиц не образуется. В результате взаимодействия твердой частицы и кластеров воды образуются нескомпенсированные позитивнозаряженные оксониевые ионы и отрицательные гидратированные гидроксид-ионы (гидратированные электроны) на поверхности твердых частиц и электростатические заряды. Последние образуются вследствие броуновского движения твердых частиц.*

*В процессе осуществления коагуляционной очистки воды сульфат алюминия, существующий в виде димеров  $[Al_2(H_2O)_24](SO_4)_3$ , имеет заряд 6+ и гидролизует с образованием алюминия дигидрокосульфата. Последний в дальнейшем подвергается гидролитической полимеризации с образованием тетрамеров и кольцевых структур шестиядерных комплексов, подобных минералу гидраргиллиту. Связь между этими структурами осуществляется диоловыми группами, приводящих в итоге к образованию рентгеноаморфных структур гидраргиллита алюминия.*

*При построении мицеллярных структур – мицелл (первых кирпичиков коллоидно-дисперсной фазы) следует учитывать кристаллическую структуру вещества, образующегося в результате конденсационного процесса. Процесс коагулирования в водных коллоидно-дисперсных системах является физико-химическим.*

## A CONTEMPORARY CONCEPT OF WATER STRUCTURE AND NEW AQUATIC THEORY OF WATER COLLOID-DISPERSED STABILITY SYSTEMS

A. K. Zapolskiy

Vinnitsa State Pedagogical University, Vinnitsa

*The modern chemical science appeared in dead spot because of inveterate hypotheses of free ions formation in aqueous solutions. Resistance of water colloidal dispersion systems was explained by the formation of the electrical double layer (EDL) on the surface of the dispersed phase due to spontaneous electrolytic dissociation of the molecules of dissolved substances into the ions (cations and anions) and interaction forces of molecular attraction (van der Waals forces) and electrostatic repulsion forces.*

*I believe that in an aqueous solution the substances dissolve to molecules and their spontaneous dissociation into ions doesn't happen. Dissociation into ions occurs only in the case of chemical reactions. The impetus of the chemical reaction is to destroy the hydrogen bonding of water clusters and formation of highly active radicals and the compounds entering into the conjugate chemical reaction with dissolved gases and other substances. The transfer of electric charges in the aqueous solution is carried out by the mixed proton-electron conductivity, which occurs as a result of the spatial distribution of charges in the supramolecular structures.*

*During the investigation of colloid-dispersed systems it is necessary to take into account the flow of chemical interaction between the dispersed phase and the dispersion medium (water), especially the passage of conjugate chemical reactions between the products of dissociation of water clusters with dissolved substances.*

*As far as spontaneous dissociation of the compounds (including strong electrolytes) into ions in the aqueous solution doesn't occur, therefore no EDL is formed on the surface of the colloid-dispersed particles.*

*As a result of interaction between the solid particle and clusters of water there is a formation of uncompensated positively charged oxonium ions and negative hydrated hydroxide ions (hydrated electrons) on the surface of solid particles, and electrostatic charges. The latter are formed as a result of Brownian motion of solid particles.*

*In the process of coagulant water purification aluminum sulphate stays in the form of dimers  $[Al_2(H_2O)_24](SO_4)_3$ , has a charge of 6+ and hydrolyzes to form aluminum dihydroxylsulphate. The latter subsequently undergoes hydrolytic polymerization with formation of tetramers and ring structures of six-core complexes similar to mineral hydrargillite. The link between these structures is carried out by diol groups leading eventually to X-ray amorphous structures of hydrargillite aluminum.*

*In constructing the micellar structures - micelles (the first building blocks of colloid-dispersed phase) one should take into account the crystal structure of the substance resulting from the condensation process. The process of coagulation in aqueous colloid-disperse systems is physicochemical.*

### Список літератури:

1. Запольський А.К. Сучасні уявлення про структуру та електропровідність води. / А.К. Запольський, К.Д. Першина, А.І. Герасимчук та ін. // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2013. — № 3 (13). — С. 24—40.
2. Соловьев Ю.И. История учения о растворах / Ю.И. Соловьев // М.: Изд-во АН СССР, 1959. — 582 с.
3. Запольский А.К. Электропроводимость водных растворов и электролитическая диссоциация. / А.К. Запольский // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2014. — № 1 (14). — С. 11—18.
4. Kurkal – Siebert V. / Kurkal – Siebert V., Daniel R.M., Finney Z.L., et al. // Z. Non — Crystalline Solids. — 2006. — 352. — P. 4387—4393.