

ГІДРАТАЦІЙНА ТЕОРІЯ СТІЙКОСТІ ВОДНИХ КОЛОЇДНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

А.К. Запольський

Житомирський агро-екологічний університет, м. Житомир

e-mail: zak-38@ukr.net

Запропонована гідратаційна теорія стійкості водних колоїдно-дисперсних систем як альтернатива теорії подвійного електричного шару. Сучасні уявлення про структуру та електропровідність води дозволили зробити висновок, що розчинені у воді речовини, в тому числі й сильні електроліти, самовільно не розпадаються на йони. Дисоціація молекул розчиненої речовини на йони здійснюється лише під час хімічної взаємодії з кластерами води та продуктами їхньої взаємодії. Оскільки у водному розчині (дисперсійному середовищі) вільні йони не існують, то й не може утворюватися подвійний електронний шар (ПЕШ) навколо колоїдно-дисперсної фази (міцели).

У дисперсійному середовищі (воді) молекули розчиненої речовини та завислі колоїдно-дисперсні частинки перебувають у гідратованому стані. Стійкість колоїдної системи “тверда фаза - вода” слід розглядати з позицій гідратаційної рівноваги в системі “частинка - вода”, розглядаючи як взаємодію самої частинки з кластерами води, так і останніх між собою.

Електричний заряд частинок й взагалі йонізація молекул у водних системах визначається протонно-електронною взаємодією в дисперсійному середовищі та виникненням електростатичного заряду під час броунівського руху частинок. Між частинками діють міжмолекулярні сили Ван-дер-Ваальса та сили хімічних зв'язків, які виникають в процесі хімічної реакції.

Причиною усіх хімічних взаємодій переважно є гідратна оболонка, яка утворюється навколо молекул розчиненої речовини та колоїдно-дисперсних частинок. Особливо інтенсивно відбувається перебіг хімічних реакцій на межі поділу “гідратована частинка-дисперсійне середовище (вода)”. На цю взаємодію впливають різноманітні фізичні, фізико-хімічні та фізико-механічні дії, особливо невисокої інтенсивності (зміна гідродинамічного режиму руху води, механо-хімічні й фізичні дії, зміна температури й тиску, електричні й магнітні поля, УФ- та радіаційне випромінювання тощо). Особливо сильний вплив мають розчинені у воді гази (зокрема кисень) та сильні електроліти.

Ключові слова: водний розчин, електричний заряд, колоїдно-дисперсна система, теорія стійкості.

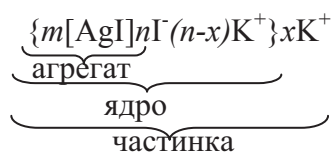
Вступ

Колоїдно-дисперсні системи внаслідок надзвичайно великої питомої поверхні дисперсної фази є термодинамічно нерівноважними та агрегативною нестійкими. Тому проблема стійкості колоїдно-дисперсної фази є центральною в колоїдній хімії, а здатність до коагуляції (агрегування) – характерна особливість усіх колоїдних систем [1].

Сучасні уявлення про стійкість 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 однойменного зарядження частинок.

Зародження колоїдно-дисперсної фази базується на теорії електролітичної дисоціації Арреніуса (1887), яка постулює, що при розчиненні у воді молекули неорганічних і органічних кислот, основ та солей спонтанно дисоціюють на йони, наприклад $\text{AgNO}_3 \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ і $\text{KI} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$. Ці йони можуть вступати у взаємодію, утворюючи молекули конденсованої фази за схемою: $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}$, а інші йони знаходяться в розчині

(дисперсному середовищі). Агрегація молекул призводить до утворення міцел¹, будову яких (рис.1) можна представити формулою [1]:



В цій формулі $m[\text{AgI}]$ відповідає кількості молекул $(m)\text{AgI}$, що вміщуються в агрегаті (ядрі) міцели, $n\Gamma$ - кількість потенціалвизначальних йонів, $(n-x)\text{K}^+$ - кількість протийонів в безпосередній близькості від ядра і $x\text{K}^+$ - кількість протийонів, що знаходяться в дифузному шарі. Як правило, $m \gg n$.

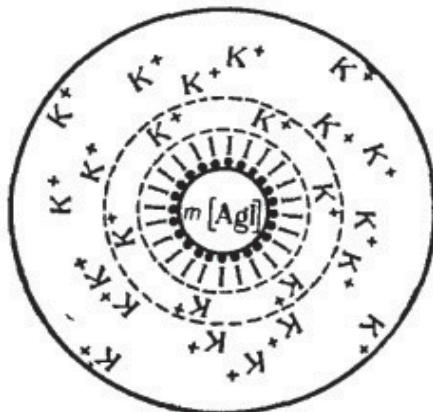
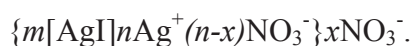


Рис.1. Схема будови міцели золю срібла йодиду в слабкому розчині калію йодиду [1].

Подібна міцела утворюється, якщо міцелярною рідиною є слабкий водний розчин KI. Якщо міцелярною рідиною є слабкий розчин AgNO_3 , то утворюється позитивно заряджена частинка з наступною формулою:



Таким чином, як видно із вище представленого, сучасна колоїдна хімія розглядає будову міцел, виходячи із існування подвійного електричного шару (ПЕШ) Гельмгольца-Перрена-Чепмена-Штерна. Цей шар має розміри, що наближаються до розміру молекул.

Історично сучасна теорія ПЕШ еволюціонувала від теорії ПЕШ Гельмгольца-Перрена (1879), який уподібнювався обкладинці конденсатора (рис. 2 а).

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 наступним кроком еволюційного удосконалення ПЕШ стала теорія Ж. Гуї (1910) – Д. Чепмена (1913), які пов'язали щільність заряду в ПЕШ зі складом розчину (дисперсійного середовища) (рис. 2, б). Автори прийняли, що йони не строго фіксовані в результаті теплового (броунівського) руху, а дифузно. Проте ця теорія не пояснювала зміну знаку ζ -потенціалу і перезарядку поверхні частинки зі зміною

¹ Під міцелою ми розуміємо найдрібніший агрегат (асоціат), що включає певну кількість молекул конденсованої речовини й характеризується наявністю поверхні та межі поділу з дисперсійним середовищем.

складу розчину. Знак ζ -потенціалу згідно цієї теорії має бути завжди таким, як і загального скачка «тверда фаза - розчин».

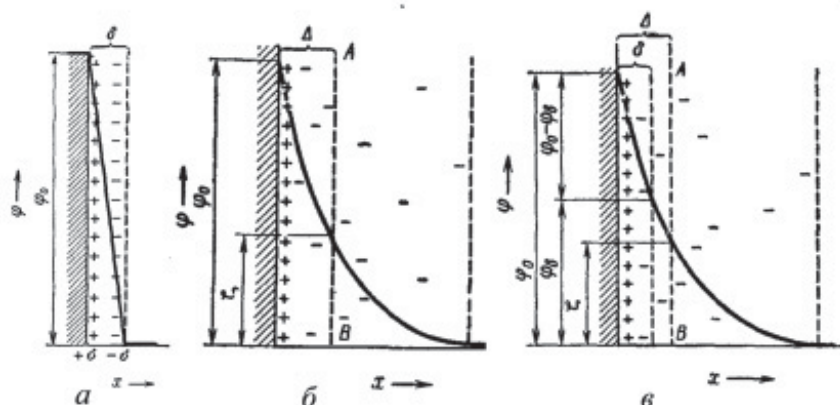


Рис.2. Схема подвійного електричного шару: а – згідно Гельмгольца; б - згідно Гуї-Чепмена; в – згідно Штерна [1].

Наступним кроком еволюційного розвитку теорії ПЕШ є адсорбційна теорія О. Штерна (1924), яка по суті об'єднала теорії Г. Гельмгольца та Гуї-Чепмена (рис. 2, в). Згідно теорії Штерна, йони утримуються в щільній частині ПЕШ не тільки за рахунок електростатичних сил, а й сил специфічної адсорбції, тобто сил не кулонівського походження.

Отже сучасна теорія ПЕШ фактично базується на теорії Штерна. Розглянемо її дещо докладніше на прикладі утворення AgI при взаємодії в слабкому водному розчині електролітів AgNO_3 і KI за стехіометричного надлишку останнього. Схема будови ПЕШ представлена на рис. 3 [2].

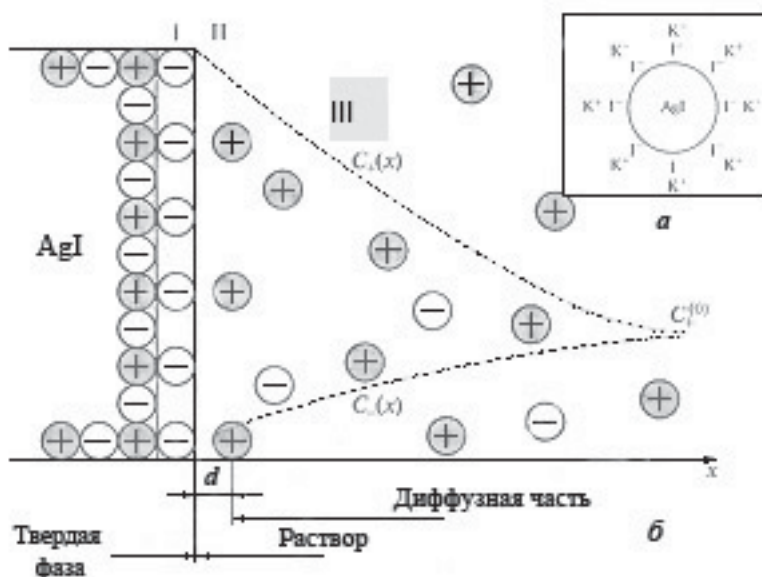


Рис.3. Схема будови подвійного електричного шару (ПЕШ): а – схема будови міцели; б – ПЕШ; I - потенціалвизначальні йони; II – найближчий шар протийонів; III – дифузний шар [2].

На поверхні твердої фази AgI – ядра (див. рис. 3, а) біля позитивно заряджених йонів Ag^+ сорбується шар аніонів I^- . Знак заряду адсорбованих йонів визначає знак заряду поверхні твердої частинки (в даному випадку від'ємний). Ці йони є потенціал-визначальними і формують перший шар (I) ПЕШ безпосередньо на поверхні твердої фази. За рахунок

кулонівської взаємодії вони притягають до себе із розчину електроліту КІ катіони K^+ з протилежним знаком. Йони K^+ називають протийонами і вони знаходяться у дисперсійному середовищі (воді), утворюючи другий шар (II) йонів в ПЕШ.

Одна частина протийонів утворює шар II найбільшого наближення на відстані їхнього діаметра (d) від шару потенціал визначальних йонів. Друга частина протийонів знаходиться на більш віддаленій відстані $x > d$ й утворює шар III. Розподіл протийонів визначає два конкуруючих процеси:

- 1) електростатичне притягання до потенціал-визначальних йонів;
- 2) дифузія із області високої концентрації протийонів (шару найбільшого наближення) в глибину розчину, де концентрація протийонів дорівнює концентрації електроліту в розчині (C_+^0), оскільки зі збільшенням відстані x притягання катіонів до шару I потенціал-визначальних йонів $C_+(x)$ поступово зменшується від максимального значення при $x=d$ до C_+^0 (див. 3, б). Ця частина ПЕШ називається дифузною.

Поряд з протийонами в дифузній частині ПЕШ знаходяться йони одного знаку з потенціал-визначальними йонами і їх називають койонами (аніони Γ). Внаслідок електростатичного відштовхування від шару I потенціал визначальних йонів Γ на поверхні твердої фази концентрація койонів (C_-) поблизу поверхні частинки менша, ніж в глибині розчину (C_-^0).

Впродовж більше ста років в колоїдній хімії послуговувалися багатьма теоріями стійкості колоїдно-дисперсних систем: хімічної, адсорбційної та електростатичної [1]. Нині вони мають лише історичний інтерес і загальноприйнятою є фізична теорія ДЛФО (Дерягіна, Ландау, Фервея і Овербека) – в закордонній літературі DLVO. Ця теорія основана на теорії ПЕШ, яка враховує дію двох сил між твердими частинками, які відокремлені одна від одної тонкою плівкою розчину електроліту (дисперсійного середовища). Одна сила ван-дер-ваальсова (f_e) – це сила міжмолекулярного притягнення частинок. Ця сила створюється дисперсійними взаємодіями. Друга сила (f_e) – електростатичне відштовхування частинок, яка виникає за однакового знаку поверхневого електростатичного заряду. В залежності від співвідношення цих сил можливі два випадки поведінки колоїдного розчину:

1. Якщо більшою є сила притягання ($f_e > f_e$), то дисперсні частинки зближуються. Між ними виникає контакт, вони агрегують. Отже, здійснюється коагуляція двох частинок.
2. Якщо превалюючим є електростатичне відштовхування ($f_e > f_e$), то частинки не можуть вступити в безпосереднє зіткнення, і коагуляція золю не відбувається.

Таким чином, в якості основного фактора термодинамічної стійкості дисперсної системи в теорії ДЛФО приймають електростатичне (кулонівське) відштовхування дисперсних частинок. Для визначення умов коагуляції автори ввели додаткові припущення. Одне припущення стосується форми частинок та їх взаємного розташування. Розглянуто самий простий випадок – частинки мають призматичну форму й розподілені плоско паралельною щілиною шириною h . Друге припущення стосується щодо переміщення частинок: вони можуть переміщуватися лише в перпендикулярному напрямку відносно щілини і лише під впливом вказаних двох сил. Броунівський рух, таким чином, із розгляду виключається.

Повна енергія (U) взаємодії дисперсних частинок представляє алгебраїчну суму енергій притягання і відштовхування: $U = U_b + U_e$

$$U = \frac{64C_0RT}{K} \left[th \frac{ze\phi_0}{4RT} \right] \exp(-kh) - \frac{A_{12}^*}{12\pi h^2},$$

де C_0 - концентрація йонів в дисперсійному середовищі; R – універсальна газова постійна; T – температура; $K=\delta$ - товщина йонної атмосфери; th - символ гіперболічного тангенсу; z - валентності протийонів і койонів; e - величина електрона; ϕ_0 - потенціал на межі поділу фаз; \exp - експоненціальна функція; h - ширина щілини між частинками; A_{12}^* - складна константа Гамакера.

Графічно залежність $U=f(h)$, що відповідає вищезазваному рівнянню, зображена на рис. 4. Енергія відштовхування і притягання мають різні знаки і різняться залежно від товщини

розділяючої її рідкої плівки. Енергія відштовхування U_e змінюється за експоненціальним законом, а енергія притягання U_a – за ступеневим. Тому на малих відстанях (за $h \rightarrow 0$) буде превалювати притягання ($U_a \rightarrow \infty$). На великих відстанях також повинно превалювати притягання, оскільки ступенева функція $1/h^2$ убуває повільніше, ніж експонента $\exp(-kh)$. На середніх відстанях на кривій $U=f(h)$ можливий локальний («дальній») максимум (точка М). Він відповідає енергетичному бар'єру, який перешкоджає зближенню частинок і їх коагуляції. Чим вища висота цього бар'єру, тим вища агрегативна стійкість колоїдного розчину.

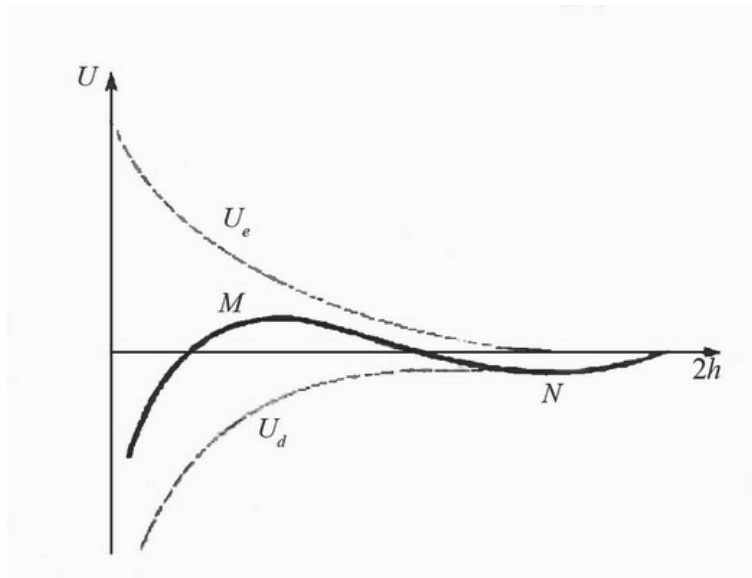


Рис.4. Зміна енергії (U) тонкої плівки електроліту залежно від її товщини [2].

Аналізуючи вищенаведене рівняння і графік $U=f(h)$ на рис.4, можна виокремити три випадки поведінки дисперсної системи залежно від висоти енергетичного бар'єру (U_M) і глибини потенціальної «ями» (U_N) на великих відстанях:

1. Висота енергетичного бар'єру і глибина мінімуму малі порівняно з енергією теплових коливань, тобто $U_M \ll k_B T$, $U_N \gg k_B T$ (k_B – константа Больцмана). За цих умов дисперсні частинки можуть зблизитися, і в результаті відбудеться коагуляція. Отже, колоїдна система є агрегативної нестійкою.

2. Висота бар'єру є великою ($U_M \ll k_B T$), а глибина мінімуму мала ($U_N \gg k_B T$). В цьому випадку частинки не можуть зблизитися на достатньо малу відстань, яка необхідна для коагуляції. Тому дисперсна система буде стійкою.

3. Велика глибина мінімуму ($U_N \gg k_B T$). В цьому випадку за будь-якої висоти енергетичного бар'єру (U_M) частинки знаходяться на великій відстані (~ 100 нм) одна від одної. Цей випадок відповідає утворенню періодичних колоїдних структур.

Зазвичай стійкість золю порушується в разі усунення однойменного заряду колоїдних частинок або закисної 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 шару ПЕШ. Нейтралізаційна коагуляція спостерігається у золів із слабо зарядженими частинками при збільшенні концентрації індиферентного електроліту в системі. Причиною коагуляції в цьому випадку є електростатичний ефект стиснення ПЕШ [1-3].

Теоретична частина

Усі сучасні підручники з колоїдної хімії процес коагуляції розглядають як чисто фізичний [1-3, 10]. Проте з таким однозначним твердженням неможливо погодитися. Поразперший, якщо дисперсійним середовищем є вода, то в ній самій відбуваються хімічні реакції, пов'язані з її дисоціацією та утворенням гідратованого протону (H_5O_2^+ , H_3O^+), гідратованого електрону (H_5O_3^- , H_3O_2^-), пероксиду гідрогену (H_2O_2) тощо. Пораз-другий, за наявності в розчині солей може здійснюватися перебіг обмінних реакцій, окисно-відновних, гідролізу та ін., при цьому може відбуватися специфічна сорбція електролітів та ПАР.

Сучасна теорія ПЕШ виходить із Арреніусовського постулату про самовільну дисоціацію електролітів у воді, розглядаючи останню як індиферентне середовище. С. Арреніус і Я. Вант-Гофф розглядали розчини як механічну суміш молекул води з молекулами та йонами електроліту [4,5]. Дана теорія ігнорує хімічні процеси, які відбуваються у самій воді та взаємодію води (розчинника – дисперсійного середовища) з розчиненими та завислими речовинами. Усе це в свій час було основним об'єктом критики теорії електролітичної дисоціації електролітів Арреніуса [3-7]. Проте ще Д. Менделєєв говорив про взаємодію розчинника з розчиненою речовиною. Пізніше ідеї про взаємодію йонів з розчинником як про причину дисоціації електролітів виказували І.А. Каблуков, В.А. Кістяковський, А. Вернер та інші вчені [4]. І це не приймалося до уваги, не дивлячись на значні успіхи в теорії водних розчинів: сформульовано фундаментальне поняття про сольватацію як причину утворення і стабільності йонів в розчині. Пізніше стали розділяти сольватацію на первинну і вторинну. Була вказана думка про утворення в розчинах електролітів йонних пар та більш складних аніон-катионних асоціатів, відмінних від недисоційованих молекул розчиненої речовини.

Намагання кількісно врахувати взаємодію розчинника (води) з розчиненою речовиною робилися починаючи з 30-х років ХХ століття. Вони привели до формування сучасних теорій розчинів електролітів [7]. Проте у всіх теоріях постулюється самовільний розпад (дисоціація) електролітів у водних розчинах, що не призвело до суттєвих змін в сучасній теорії електролітичної дисоціації та подвійного електричного шару (ПЕШ), про що ми відмітили раніше.

На відміну від сучасної теорії електролітичної дисоціації розчинених у воді речовин, ми вважаємо, що самовільно електроліти у водному розчині не розпадаються на катіони й аніони. Розпад на йони відбувається внаслідок хімічної взаємодії кластерів води та розчинених речовин.

Оскільки у водному розчині розчинені речовини самовільно не дисоціюють на йони, про що ми сповіщали в роботі [8], то й про утворення ПЕШ немає сенсу говорити.

Особливо великою помилкою було те, що при дослідженні води і її розчинів не приймалося до уваги тісний взаємозв'язок трьох середовищ біосфери: гідросфери, атмосфери й літосфери в умовах нашої планети Земля. Це сприяє тому, що в земних умовах отримати воду як чисту сполуку без домішок газів, солей та різних мінералів є надзвичайно проблематичним й викликає певні ускладнення при її дослідженні.

В численних наукових роботах, виконаних останнім часом, показано, що як в самій воді, так і особливо її розчинах та суспензіях алюмосилікатів, відбуваються редокс-взаємодії з утворенням активного кисню в системах вода-атмосферне повітря-природні мінерали [9-12]. Під дією ультрафіолету сонячного випромінювання, енергії вітру, течії води та інших енергетичних чинників відбувається перебіг різноманітних хімічних реакцій: гідратації, йонного обміну, окислювально-відновних, гідролізу тощо. Всі вони мають безпосередній вплив на коагуляційні процеси, зокрема, та стійкість колоїдно-дисперсних систем, взагалі.

Тому при 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 у водних розчинах. Завдяки нерозривному зв'язку атмосфери й гідросфери у воді завжди будуть присутніми компоненти газів, що складають

атмосферу в переважаючій кількості: нітроген, кисень, карбону оксид (IV) та інші. Особливо цікавою є поведінка кисню, який розчинений у воді.

Здійснюючи дослідження стійкості колоїдних 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 дисперсної фази та її змінами, це залишилося поза увагою до цього часу.

Розглядаючи стійкість в системі «колоїдно-дисперсна фаза – вода» необхідно виходити із фізико-хімічних властивостей її складових: дисперсійного середовища – води та колоїдно-дисперсної фази, яка може бути представлена газоподібною, рідкою або твердою фазами. Нині воду вважають за нормальних умов однорідним середовищем, в якому молекули води поєднуються в нестійкі асоціати-кластери водневими зв'язками [13]. Тривалість життя цих зв'язків оцінюють $10^{-11} \dots 10^{-13}$ с. В результаті утворюються ніби «мерехтливі кластери».

Кількість молекул води в кластері оцінюють від декількох молекул (дві, три) до сотень і навіть тисяч. Вона залежить від фізико-хімічних умов системи: температури, тиску, хімічного складу та багатьох інших. Точна кількість води в кластері до цього часу не встановлена. Проте відомо, що з наближенням температури води до точки кипіння кількість молекул H_2O в кластері зменшується до однієї-двох молекул, тоді як за наближенням до точки замерзання кількість молекул H_2O різко зростає й може становити декілька десятків і навіть тисяч, утворюючи в кінцевому підсумку тверду кристалічну структуру льоду.

Згідно сучасної теорії електролітичної дисоціації електролітів у воді [4-7,14,15] останні в ній самовільно дисоціюють на йони. При цьому чисто фізичні явища, які обумовлені присутніми в стехіометричному співвідношенні позитивно і негативно зарядженими частинками, поєднуються з явищами порушення структурних елементів дисперсійного середовища, що характеризуються загальним терміном «гідратація іонів»[12].

Структура води помітно спотворюється йонами, які в ній знаходяться. Йони невеликих розмірів (одновалентні йони лужних металів та йони двохвалентного берилію) мають координаційне число чотири й вочевидь заміщують молекули води в структурних вузлах (рис. 5). Гідратовані йони двохвалентного кальцію і магнію та трьохвалентного алюмінію можуть бути представлені у вигляді октаєдрів. В їх центрі знаходяться йони цих металів, які електростатично пов'язані з шістьма молекулами води, що розташовані в їх вершинах. Ці шість молекул води й складають першу координаційну сферу гідратованих багато зарядових катіонів. Для гідратації катіонів є більш характерною йон-дипольна взаємодія, тоді як для гідратації аніонів зі значним зарядом або малим радіусом типовим є приєднання молекул води водневими зв'язками.

Питання про ближню і дальню гідратацію іонів Г.А. Крестов [15,16] розглядає з позиції переважаючої взаємодії йон-молекули води і впливу комплексу, що виникнув, на зв'язки між самими молекулами води. При оцінці першої взаємодії, яку називають термодинамічною гідратацією, вирішальне значення має первинна гідратація іонів, яка визначає структуру гідратів, що утворилися, та вносить найбільший вклад в енергетику процесу.

Другий вид взаємодії, який називають кінетичною гідратацією, розглядають як вплив іонів на трансляційних рух наближених до нього молекул. Ця область гідратації формує кінетичні властивості водних розчинів й механізм перебігу в них низки процесів. Кількість молекул води поблизу іонів: τ_i/τ і $\Delta E_i = E_i - E$, де τ_i і τ – середній час перебування молекули води в найближчому до i -го йону часовому положенні в структурі розчину та в чистій воді; E_i – потенціальний бар'єр, що долається молекулою води при входженні із найближчого оточення i -го йону, E – енергія активації самодифузії у воді.

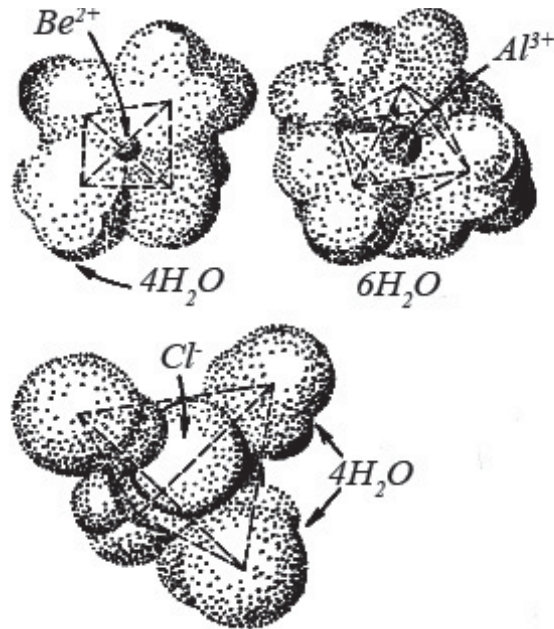
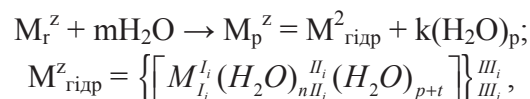


Рис.5. Гідратація йонів в розчині [16].

Існує наближене співвідношення: $\tau_i/\tau \approx \exp(\Delta E_i/RT)$. Згідно Самойлова О.Я. [17], за $\Delta E_i > 0$ ($\tau_i/\tau > 1$) відбувається зв'язок найближчих до йону молекул води (позитивна гідратація). За $\Delta E_i < 0$ ($\tau_i/\tau < 1$) найближчі до йону молекули води більш рухливі, ніж в чистій воді (негативна гідратація). Координаційне число в розбавленому водному розчині залежить від його структури й визначається середньостатистичною кількістю молекул води, які складають найближче оточення йона. Розглянуті два види взаємодії не виключають одна одну. Вони, описуючи єдиний складний процес ближньої гідратації йонів, доповнюють одна одну.

Процес ближньої і дальньої гідратації йонів та будову гідратованого йону Г. А. Крестов [15, 16] характеризує виразами:



де m, k - числа молекул розчинника, що змінюють властивості при гідратації йона; n - число молекул води, які знаходяться в безпосередньому контакті з йоном; $p+t$ - число молекул води в об'ємі розчину, які змінюють свої властивості під впливом гідратованого йону.

Для межі поділу між йоном в розчині й розчинником (межа I-I) за $k=m$ маємо гідратацію згідно Самойлова, або за термінологією Крестова – кінетичну гідратацію. Для межі II-II за $k=m-n$ отримуємо розподіл ближньої й дальньої гідратації. Для межі III-III за $k=m-n-(p+t)$ маємо загальноприйняту або термодинамічну гідратацію йонів.

В структурі розбавлених розчинів електролітів розрізняють три шари води (рис.6). У кожного гідратованого йону утворюються: шар А первинної гідратації, в якому молекули $(H_2O)_n$ пов'язані з йоном силами йон-дипольної взаємодії (катиони) або за рахунок водневих зв'язків (аніони); шар В, де структура води $(H_2O)_{p+t}$ знаходиться під орієнтуючим впливом кулонівського поля, частково екранованого шаром А, та шар С вільних молекул води. Вважають, що від'ємна гідратація спостерігається, коли внаслідок сильної руйнуючої дії на структуру води крупних мало зарядних йонів рухливість молекул води в шарі А+В в середньому більша, ніж в шарі С.

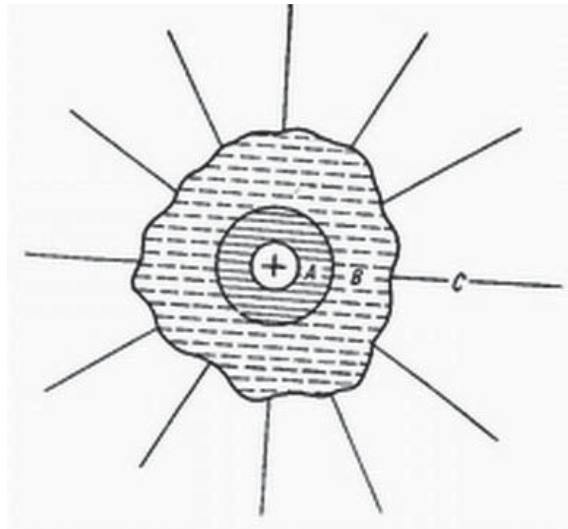


Рис.6. Трьохшарова модель гідратації йонів.

Незважаючи на значні успіхи у вивченні структури води і водних розчинів, запропоновані теорії гідратації йонів не дали чіткої відповіді на механізм й хімізм процесу гідратації сполук. Вони дають поки що лише якісний опис спостережуваних явищ. Кількісні характеристики розчинів здійснюються до цього часу на основі класичної теорії електролітичної дисоціації електролітів. В зв'язку з цим для сильних електролітів для розрахунку констант дисоціації, рівноваги, гідролізу та ін. використовують активності або помножують аналітично визначені концентрації йонів на відповідні коефіцієнти активності.

Електролітична теорія Дебая і Гюккеля, яка дозволяє розрахувати значення коефіцієнта активності, дійсна лише для розбавлених розчинів з концентрацією близькою до прісних природних вод. В цьому випадку всі йони повністю гідратовані й відсутня конкуренція між ними за молекули розчинника-води. При цьому слід відзначити, що в електростатичній теорії зовсім не враховується гідратація оболонки йонів та зміна структури води. Також не пояснюється, як взаємодіють гідратовані йони між собою та з розчинником – водою.

Для води, яка має ажурну льодоподібну структуру, можливе існування двох крайніх типів розчинності – заміщення і упродовження [16]. За першого типу **молекули** розчиненої речовини (*прошу звернути увагу на те, що мова йде про молекули розчиненої речовини у водному розчині, а не про йони – авт.*) мають розміри, які близькі до розмірів молекул води, аналогічне силове поле і заміщують їх в структурних утвореннях. За другого типу розчинності **молекули** розчиненої речовини упродовжуються в порожнини, які утворені структурами води, якщо розміри **молекул** відповідають розмірам пустот і вони неполярні. Можливе також розміщення в декількох порожнинах без суттєвої зміни кутів зв'язку між молекулами води, якщо розміри **молекул** розчиненої речовини не відповідають одній порожнині.

У випадку речовин, до складу яких входять полярні (ОН, NH₂) й неполярні (СН₃, С₂Н₅) групи, перші можуть заміщувати молекули води в структурному каркасі, а другі зазвичай розміщуються в порожнинах. Відомі речовини, що вміщують вуглеводневі групи, які за так званої гідрофобної гідратації сприяють утворенню додекаедричних, тетрадекаедричних й гексаедричних структур із молекул води.

При цьому слід звернути увагу, що при обговоренні розчинення речовин у воді, дослідники вже говорять не про упродовження в порожнини води йонів, а молекул. Це ще раз переконливо свідчить про те, що твердження про самоплинну дисоціацію речовин на йони є хибним.

Таким чином, 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 здійснюється самовільний розпад молекул речовини на йони з їх наступною гідратацією [15-17]. Проте я вважаю, що в процесі розчинення речовини, в

тому числі й електроліти, розпадаються до молекул, які в подальшому зазнають гідратації й хімічної реакції з продуктами взаємодії між молекулами води та 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 із розчиненими та завислими речовинами. При цьому суттєву роль відіграють хімічні процеси на міжфазній границі «тверда фаза – вода», які до цього часу залишаються невивченими.

Коротко розглянемо процес коагуляційного очищення води, зокрема як поводить себе у воді такий сильний електроліт, як коагулянт сульфат алюмінію. Як вже відмічалось нами раніше, ми вважаємо, що електроліти у воді самовільно не розпадаються на йони. Такий розпад на йони відбувається лише в процесі перебігу хімічних реакцій.

Пораз-другий, на відміну загальноприйнятого твердження, що у воді в сильно розбавленому розчині за нормальних умов перебуває не йон Al^{3+} , а молекула сульфату алюмінію з димеризованим йоном Al_2^{6+} , який поєднаний з двома сульфатними групами SO_4^{2-} . Димерний йон Al_2^{6+} має октаедричну структуру, зображену на рис. 7, яка складається з двох тетраедрів, з'єднаних по ребру. На кожній вершині розміщені по одній молекулі води першої координаційної сфери і по дві молекули H_2O в другій координаційній сфері. Ці молекули води перебувають в постійному русі і обмінюються своїм місцем з молекулами H_2O , що знаходяться в кластерах води. В результаті утворюються пустоти (вільні місця), що заміщуються продуктами реакції інших кластерів води, які знаходяться в об'ємі дисперсійного середовища (очищуємії воді) та продуктами перебігу хімічних реакцій при взаємодії молекул розчинених речовин з водою.

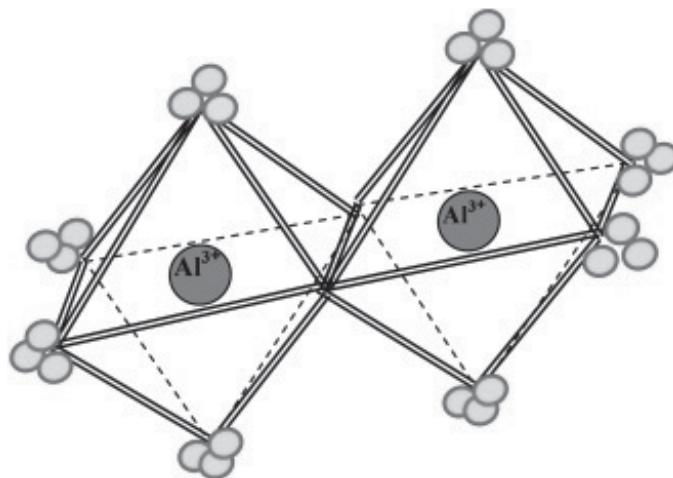
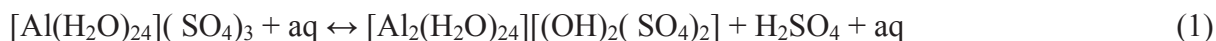


Рис.7. Модель структури димерного аквакомплексу $[Al_2(H_2O)_{24}]^{6+}$.

В процесі розчинення сульфату алюмінію у воді відбувається гідроліз за схемою:



Зі схеми (1) слідує, що в результаті гідролітичної взаємодії відбувається хімічне заміщення в структурі молекули алюмінію сульфату однієї сульфатної групи SO_4^{2-} на дві гідроксильні OH^- . Це призводить до утворення в якості продукту реакції гідролізу дигідроксосульфату алюмінію і сульфатної кислоти.

До цього часу хімічну формулу дигідроксосульфату алюмінію подають у вигляді: $[Al_2(H_2O)_6(OH)_2](SO_4)_2$, тобто як комплексний чотирьохзарядний йон з двома гідроксильними групами, що входять до складу ліганду, - $[Al_2(H_2O)_6(OH)_2]^{4+}$. Ми вважаємо, що гідроксильні групи розміщуються в зовнішній координаційній сфері так само, як і

сульфатні групи. Таким чином останні можуть в процесі гідролітичної взаємодії легко заміщатися гідроксид-йонами. Тому ми пропонуємо написання хімічної формули дигідроксосульфату алюмінію, як це представлено в схемі (1).

Подальша гідролітична полімеризація відбувається за схемою (2) утворення тетраметрів та шестиядерних структур у вигляді замкнутого кільця (рис. 8) за схемою (3):

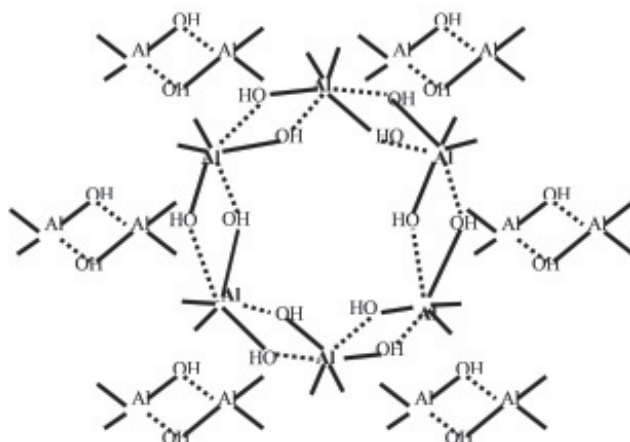
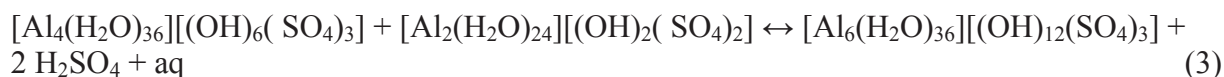
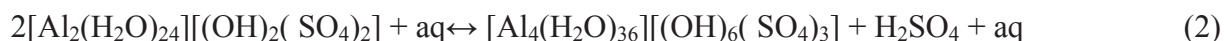
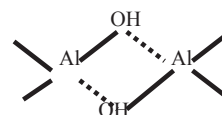


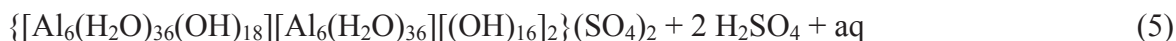
Рис.8. Модель структури кільцевих шестиядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів – $[Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]^{6+}$.



Із схем (2) і (3) слідує, що утворення тетраметрів і шестиядерних кільцевих структур відбувається під час гідролітичної полімеризації двох молекул дигідроксосульфату алюмінію та останнього з тетрамером, тобто основним «будівельним матеріалом» є молекули дигідроксосульфату алюмінію. Зв'язок між двома атомами алюмінію у згадуваних структурах здійснюється діоловими групами (двома ол-групами):



Подальший перебіг гідролітичної полімеризації відбувається шляхом взаємодії замкнутих шестиядерних кільцевих структур при накладанні їх одна на одну за схемами (4) і (5):



Як слідує зі схеми (5), в кінцевому підсумку гідролітичної полімеризації утворюється міцела конденсованої твердої фази (рис. 9). Вона має структуру гідраргіліту алюмінію й характеризується межею поділу «тверда фаза – вода». Ця межа характеризується великою реакційною здатністю між твердою речовиною – коагулянтотом і дисперсійним середовищем – водою. В результаті такої взаємодії і на поверхні твердої фази виникають заряди, які залежно від умов перебігу реакції, можуть бути позитивними або негативними. В результаті в розчині спостерігається протонно-електронна провідність дисперсійного середовища – водного розчину [9-13]. Оскільки молекула розчиненої речовини знаходиться в недисоційованому

стані, то ніякого подвійного електричного шару (ПЕШ) навколо міцели не виникає. Проте в науковій та навчальній літературі про утворення ПЕШ вказують до останнього часу [1-3,7,14].

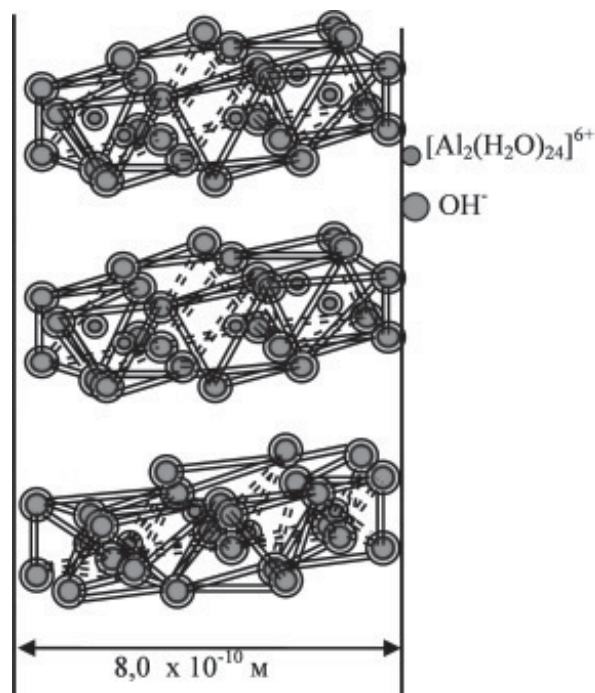


Рис.9. Формування тришарової структури аквагідросокомплексу $[Al_{18}(H_2O)_{36}(OH)_{42}]^{6+}$.

Міцели твердої фази мають структуру гідраргіліту і в подальшому шляхом гідролітичної полімеризації утворюють золь кулеподібних агрегатів та ланцюжкових структур (рис. 10). Про це ми неодноразово сповіщали раніше в публікаціях [18-23].

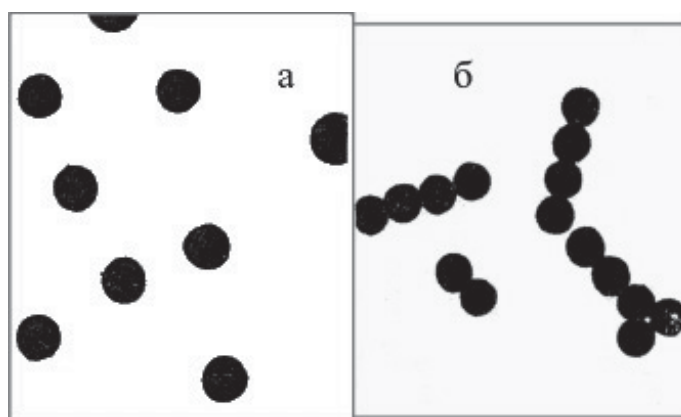


Рис.10. Агрегати золю алюмінію: а - кулеподібні агрегати 15...120 нм, б – ланцюгові агрегати розміром 100...200 нм.

Слід при цьому відзначити, що процеси, які описуються схемами (1)...(4), здійснюються надзвичайно швидко в області пірекінетичної коагуляції і в експериментальному плані вивчені недостатньо. І взагалі розгляд коагуляційних процесів з

позиції відсутності ПЕШ ставить на порядок денний здійснення в хімії нових досліджень для наукового пояснення багатьох спостережуваних явищ в фізичній і колоїдній хімії та ін.

Висновки

Сучасні уявлення про структуру та електропровідність води дозволили зробити висновок, що розчинені у воді речовини, в тому числі й сильні електроліти, самовільно не розпадаються на йони. Дисоціація молекул розчиненої речовини на йони здійснюється лише під час хімічної взаємодії з кластерами води та продуктами їхньої взаємодії.

Оскільки у водному розчині (дисперсійному середовищі) вільні йони не існують, то й не може утворюватися подвійний електронний шар (ПЕШ) навколо колоїдно-дисперсної фази (міцели).

У дисперсійному середовищі (воді) молекули розчиненої речовини та завислі колоїдно-дисперсні частинки перебувають у гідратованому стані. Стійкість колоїдної системи «тверда фаза – вода» слід розглядати з позицій гідратаційної рівноваги в системі «частинка – вода», розглядаючи взаємодію як самої частинки з кластерами води, так і останніх між собою.

Електричний заряд частинок і взагалі іонізація компонентів у водних системах визначається протонно-електронною взаємодією в дисперсійному середовищі та виникненням електростатичного заряду під час броунівського руху частинок.

Між частинками діють міжмолекулярні Ван-дер-Ваальсові сили та сили хімічних зв'язків, які виникають в процесі хімічної реакції.

Причиною усіх хімічних взаємодій переважно є гідратна оболонка, яка утворюється навколо молекул розчиненої речовини та колоїдно-дисперсних частинок. Особливо інтенсивно відбувається перебіг хімічних реакцій на межі поділу «гідратована частинка – дисперсійне середовище (вода)». На цю взаємодію впливають різноманітні фізичні, фізико-хімічні та фізико-механічні дії, особливо невисокої інтенсивності (зміна гідродинамічного режиму руху води, механо-хімічні й фізичні дії, зміна температури й тиску, звук, електричні й магнітні поля, УФ- та радіаційне випромінювання тощо). Особливо сильний вплив мають розчинені у воді гази (зокрема кисень) та сильні електроліти.

При цьому слід відзначити, що в фізичній хімії взагалі, та колоїдній зокрема, розпочинається новий етап дослідження явищ, які відбуваються на межі поділу «колоїдно-дисперсна частинка – дисперсійне середовище».

ГИДРАТАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ СТОЙКОСТИ ВОДНЫХ КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А.К. Запольський

Житомирський агро-екологічний університет, г. Житомир

e-mail: zak-38@ukr.net

Предложена гидратационная теория устойчивости водных коллоидно-дисперсных систем в качестве альтернативы теории двойного электрического слоя. Современные представления о структуре и электропроводности воды позволили сделать заключение, что растворенные в воде вещества, в том числе и сильные электролиты, самопроизвольно не распадаются на ионы. Диссоциация молекул растворенного вещества на ионы происходит только лишь во время химического взаимодействия с кластерами воды и продуктами их взаимодействия. Поскольку в водном растворе (дисперсионной среде) свободные ионы не существуют, то и не может образовываться двойной электрический слой (ДЭС) вокруг коллоидно-дисперсной фазы (мицеллы).

В дисперсионной среде (воде) молекулы растворенного вещества и взвешенных коллоидно-дисперсных частичек пребывают в гидратированном состоянии. Устойчивость коллоидной системы "твердая фаза - вода" следует рассматривать с позиций

гидратационного равновесия в системе "частичка - вода", рассматривая взаимодействие как самой частички с кластерами воды, так и последних между собой.

Электрический заряд частиц и вообще ионизация молекул у водных системах определяются протонно-электронным взаимодействием в дисперсионной среде и возникновением электростатического заряда во время броуновского движения частиц. Между частицами действуют междумолекулярные силы Ван-дер-Ваальса и силы химических связей, которые возникают в процессе химической реакции.

Причиной всех химических взаимодействий является преимущественно гидратная оболочка, образующаяся вокруг молекул растворенного вещества и коллоидно-дисперсных частиц. Особенно интенсивно протекают химические реакции на границе раздела "гидратированная частица - дисперсионная среда (вода)". На это взаимодействие оказывают влияние различные физические, физико-химические и физико-механические воздействия, особенно небольшой интенсивности (изменение гидродинамического режима движения воды, механо-химические и физические воздействия, изменение температуры и давления, электрические и магнитные поля, УФ- и радиационное излучение и др.). Особенно сильно влияют растворенные у воде газы (в частности, кислород) и сильные электролиты.

Ключевые слова: водный раствор, электрический заряд, коллоидно-дисперсная система, теория стойкости.

THE HYDRATION THEORY OF STABILITY AQUEOUS COLLOIDO-DISPERSION SYSTEMS

A.K. Zapolzkiy

Zhytomyr National Agro-Economic University, Zhytomyr, Ukraine

e-mail: zak-38@ukr.net

The proposed hydration theory of stability aqueous colloidal-dispersion systems as an alternative to the theory of the electrical double layer. Modern ideas of the structure and conductivity of water led to the conclusion that dissolved substances, including strong electrolytes, not spontaneously decompose into ions. Dissociation of molecules of the dissolved substance into ions is carried out only during chemical interaction with water clusters and products of their interaction. Since in the aqueous solution (the dispersing medium) free ions do not exist, that also can't be formed double electronic layer (DEL) around the colloido-dispersion phase (micelles).

In the dispersing medium (water) molecules of the dissolved substance and suspended colloidal particles stay in the hydrated state. The stability of colloidal systems "solid phase - water" should be considered from a position of hydration balance in system "particle - water", considering the interaction as part with water clusters, and the last among themselves.

Electric charge of particles and in general ionization of molecules in aqueous systems is determined by the proton-electron interaction in the dispersion medium and occurrence of electrostatic charge during Brownian motion of particles. Between the particles operate intermolecular forces of Van der Waals and forces of chemical bonds, that occur during chemical reaction.

The reason of all chemical interactions is predominantly a hydration shell, which is formed around the molecules of the dissolved substance and colloido-dispersion particles. Especially intensive flow the chemical reactions at the phase boundary "hydrated particle - dispersion medium (water)". On this interaction have an impact the various physical, physico-chemical and physico-mechanical impacts, especially low intensity (change the hydrodynamic regime of water movement, mechano-chemical and physical impacts, changes of temperature and pressure, electric and magnetic fields, ultraviolet and ionizing radiation, etc.). Especially strongly influence dissolved gases (in particular oxygen) and strong electrolytes.

Keywords: aqueous solution, electric charge, colloidal-dispersion system, theory of resistance.

Список літератури

1. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – С. 512.
2. *Сумм Б. Д.* Основы коллоидной химии / Б. Д. Сумм. – 2-е изд. стер. – М.: Изд. центр "Академия", 2007. – С. 240.
3. *Щукин Е.Д.* Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В.Перцев, Е.А. Амелина. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2006. – С. 444.
4. *Соловьев Ю. И.* История учения о растворах / Ю. И. Соловьев. - М.: Изд. Академии наук СССР, 1959. – С. 582.
5. *Мищенко К. П.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий. – Л.: Химия, 1968. – С. 352.
6. *Шахпаронов М. И.* Введение в современную теорию растворов (Межмолекулярные взаимодействия. Строение. Простые жидкости) / М. И. Шахпаронов. - М.: Высш. школа, 1976. – С. 296.
7. *Дамаскин Б. Б.* Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия, КолосС, 2006. – С. 672.
8. *Запольский А. К.* // Укр. хим. журнал. – 2010.– 76, № 10. – С. 93–100.
9. *Вяткина О. В., Першина Е. Д., Каздобин К. А.* // Укр. хим. журн. – 2006. – 72, № 7. – С. 19–24.
10. *Каздобин К. А., Першина Е. Д., Коханенко Е. В. и др.* // Химия и технология воды. - 2009. – № 3. – С. 308-322.
11. *Першина Е. Д., Коханенко Е. В., Коханенко В. В. и др.* // Вісник НТУ ХП. – 2010. – №47. – С. 75–81.
12. *Першина Е. Д., Коханенко В. В., Маслюк Л. Н., Каздобин К. А.* // Электронная обработка материалов. – 2011. – 47, № 5. – С. 442–447.
13. *Запольский А. К.* Вода і водоочисні технології / А. К. Запольский, К. Д. Першина, А. І. Герасимчук, К.О. Каздобін // Наук.-техн. вісті.– 2013. – № 3(13). – С. 24-40.
14. *Картель М.* Курс фізичної хімії / М. Картель, В. Лобанов, М. Гороховатська. – К.: ТОВ НВП «Інтерсервіс», 2011. – С. 386.
15. *Крестов Г.А.* Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перелычен и др. – М.: Наука, 1987. – С. 320.
16. *Кульский Л.А.* Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. В 2-х частях / Л.А. Кульский, И.Т. Горонковский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. – Часть 1. – К.: Наук. думка, 1980. – С. 680.
17. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1975. – С. 168.
18. *Запольский А.К.* // Химия и технология воды, 1987. – Т.9. - №3. – С. 226-231.
19. *Запольский А.К.* Коагулянты и флокулянты в процессе очистки воды. Свойства. Получение. Применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – С. 208.
20. *Запольский А.К.* Очистка воды коагулированием. – Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы – 2006», 2011. – С. 296.
21. *Запольский А.К.* / Укр. хим. журн., 2013. – Т.79, №2 . – С. 81-87.
22. *Nanoscience. Colloid and Interfacial Aspects: London, New York, 2010.* – P. 1216.
23. *Запольский А.К.* Физико-химическая теория коагуляционной очистки воды / А.К. Запольский. 2-е изд. с изменениями и дополнениями. - Житомир: Изд-во ЖНАЭУ, 2013. – С. 74.