Otrzymywanie i własności roztworów koloidalnych

Wprowadzenie

Układy koloidalne są mieszaninami fizycznie i chemicznie niejednorodnymi i charakteryzują się określonym stopniem rozdrobnienia faz, przy czym jedna faza jest rozproszona w drugiej. Faza rozproszona (dyspersyjna) występuje w niewielkiej ilości w porównaniu z ilością drugiej fazy, która stanowi ciągły ośrodek dyspersyjny. Zarówno faza rozproszona jak i rozpraszająca mogą występować w dowolnych stanach skupienia. Jeśli wymiary fazy rozproszonej wynoszą 1-300 nm to taki stan nazywamy koloidalny. koloidy są układami termodynamicznie nietrwałymi. Jedno z podstawowych warunków stabilizacji większości układów koloidalnych jest ładunek elektryczny cząstek fazy rozproszonej.

Na powierzchni każdej cząstki występuje tzw. warstwa elektryczna:

- - warstwa nieruchoma utworzona silnie zaadsorbowanych jonów i dipoli, bezpośrednio na powierzchni cząstki koloidalnej
- - warstwa dyfuzyjna, w której jony i dipole są rozmieszczone w określony sposób, lecz znajdują się w pewnej odległości od powierzchni cząstek, są słabiej z nią zawiązane i mogą zmienić swe położenie.

W wyniku takiego rozmieszczenia jonów i dipoli powstaje różnica potencjału na granicy faz: cząstka koloidalna - ośrodek dyspersyjny. Szczególne znaczenie w badaniach (elektroforeza) na potencjał elektrokinetyczny. Zobojętnienie ładunków elektrycznych koloidów często prowadzi do zniszczenia stanu koloidalnego przez wydzielenie fazy zdyspergowanej w postaci większych skupisk. Zjawisko to, to koagulacja. Koloidy można podzielić na dwie grupy:

- - Liofobowe - nie ulegają solwatacji, gdyż posiadają potencjał ζ Obecność ładunku Jest podstawowym warunkiem istnienia stanu koloidalnego. Układy te nie są trwałe, gdyż zobojętnienie ładunku prowadzi do koagulacji zolu.
- - Liofilowe - ulegają silnej solwatacji i na ich powierzchni powstaje zwarta warstwa utworzona z cząstek rozpuszczalnika, która działa stabilizująco na cząstki liofilowe.

Wariant 1 Badanie właściwości koloidów liofilowych

Wstęp

Na powierzchni cząstki liofilowej występuje także odpowiednie rozmieszczenie ładunków elektrycznych, ale ich zobojętnienie nie prowadzi do koagulacji. Dopiero usunięcie otoczki solwatacyjnej powoduje koagulację.

Stan koloidu w którym jego cząstki nie mają ładunku elektrycznego nazywany jest punktem izoelektrycznym koloidu. Koloidy liofilowe wykazują zawsze większą lepkość od lepkości czystego rozpuszczalnika. Lepkość ich może ponadto zależeć od wielkości ładunku elektrycznego zgromadzonego na cząstkach. Wielkość i znak ładunku cząstki zależą od pH roztworu żelatyny. Mierząc lepkość roztworów o różnych wartościach pH i jednakowych stężeniach żelatyny można określić warunki w których cząstki są elektrycznie obojętne. Można więc określić pH punktu izoelektrycznego gdyż w punkcie tym lepkość roztworu jest najmniejsza.

Wykonanie

W ramach wariantu 1 możliwych do wykonania jest 5 zadań.

A. Wyznaczenie położenia punktu izoelektrycznego badanego białka poprzez określenie wpływu pH oraz rodzaju elektrolitu na wielkość pęcznienia białka.
B. Badanie wpływu elektrolitów na wielkość pęcznienia żelatyny.
C. Badanie wpływ pH na lepkość roztworów żelatyny. Wyznaczanie punktu izoelektrycznego.
D. Otrzymywanie roztworów koloidalnych siarki oraz badanie wpływu różnych czynników (T, elektrolitu, koloidu ochronnego) na ich koagulację.
E. Wysalanie roztworu koloidalnego białka jaj kurzego.

Aparatura

pH metr; wiskozymetr Ubbelohdego; stoper; szkło laboratoryjne, woreczek dializacyjny.

Odczynniki

żelatyna sypka; specjalnie przygotowane płytki żelatyny; $(NH_4)_2SO_4$; roztwory HCl; składniki do sporządzania buforu octanowego o różnym pH:0,1 M CH_3COOH i 0,1 M CH_3COONa; 0,1 M $Na_2S_2O_3$; 0,1 M H_2SO_4.

Pomiary

Zadanie A.

1) Przygotować roztwór żelatyny. W tym celu odważyć około 6 g żelatyny, a następnie zalać ją 75 ml gorącej wody destylowanej.
2) Otrzymany roztwór przelać na szalkę Petriego i po ostygnięciu do temperatury pokojowej pozostawić w lodówce do zestalenia.
3) Sporządzić osiem do dziesięciu roztworów buforowych przez zmieszanie 0,1 M roztworów CH_3COOH i CH_3COONa w proporcjach podanych w Tab. 1.

Tab. 1. Tabela przedstawia skład roztworów buforowych.

Próbka	$V_{CH3COOH}$ 0,1 mol, ml	$V_{CH3COONa}$ 0,1 mol ml
1	14,0	1,0
2	13,0	2,0
3	12,0	3,0
4	10,0	5,0
5	8,0	7,0
6	6,0	9,0
7	4,0	11,0
8	2,0	13,0
9	1,0	14,0
10	0,5	14,5

4) Skalibrować pH-metr zgodnie z instrukcją na stanowisku.
5) Zmierzyć pH otrzymanych roztworów buforowych.
6) Po zestaleniu wyjąć żelatynę z lodówki i wyciąć mniej więcej równe prostopadłościenne płytki żelatyny.
7) W podpisanych zlewkach umieścić uprzednio zważone (do 0,01 g) płytki żelatyny (suche płytki ważyć na szkiełkach zegarkowych o znanej masie)
8) Po 60 minutach wylać (przez dekantację) roztwory, a pozostałą napęczniałą żelatynę ostrożnie osuszyć bibułą i ponownie zważyć na (uprzednio zważonych) szkiełkach zegarkowych.
9) Obliczyć stopień pęcznienia ze wzorów:

$$\boldsymbol{p} = \frac{\Delta \boldsymbol{m}}{\boldsymbol{m_1}}, \Delta \boldsymbol{m} = \boldsymbol{m_2} - \boldsymbol{m_1}, gdzie\ m_1\ i\ m_2\ to\ masy\ żelatyny\ przed\ i\ po\ pęcznieniu$$

10) Sporządzić wykres $p = f(pH)$ i wyznaczyć punkt izoelektryczny z minimum wykresu.

Zadanie B

1) Sporządzić osiem roztworów HCl (lub/i CH_3COOH, HNO_3) przez kolejne rozcieńczenia 1 ml HCl otrzymując roztwory o następujących stężeniach molowych: 1; 0,5; 0,1; 0,05; 0,01; 0,001, 0,0001.
2) Dalej postępować jak w przepisie powyżej.
3) Obliczyć dla każdego stężenia kwasu pH roztworu oraz wielkość pęcznienia.
4) Sporządzić wykres jak wyżej.
5) Przedyskutować otrzymane wyniki w oparciu o teorię Proctera-Wilsona (patrz Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej - T. Bieszczad i in.).

Zadanie C.

1) Sporządzić 250 cm^3 1% roztworu żelatyny w H_2O destylowanej.
2) Sporządzić 6 roztworów buforowych przez zmieszanie 0,1 M CH_3COOH i 0,1 M CH_3COONa tak, aby roztwory posiadały pH w granicach 4-6.

$$pH = pK + \log\left(\frac{[sól]}{[kwas]}\right),\ pK = 4{,}76$$

3) Zmieszać roztwory żelatyny w H_2O z roztworami buforowymi w stosunku 1:1. Tak sporządzone roztwory użyć do pomiaru lepkości metodą Ostwalda stosując wiskozymetr kapilarny Ubbelohdiego. Objętość roztworu potrzebna do pomiaru wynosi 15 cm^3. Pierwszy pomiar wykonać dla H_2O, jako cieczy wzorcowej.
4) Metodą piknometryczną wyznaczyć gęstość jednego roztworu żelatyny z buforem i przyjąć, że gęstości pozostałych roztworów są równe. Gęstość H_2O znaleźć w tablicach.
5) obliczyć lepkość roztworów koloidalnych żelatyny wg wzoru:

$$\eta_x = \eta_{wz} \cdot \frac{d_x \cdot t_x}{d_{wz} \cdot t_{wz}}$$

$$gdzie\ \eta - współczynnik\ lepkości, d - gęstość, t - czas\ przepływu\ przez\ rurkę\ kapilarną,$$
$$Indeksy: x - ciecz\ badana, wz - ciecz\ wzorcowa$$

Dane do obliczenia lepkości wg - Poradnik fizykochemiczny A 32, A 188

d_{H_2O}, g/cm^3	0,9996	0,9989	0,9987	0,9985	0,9984	0,9982	0,9980	0,9978	0,9975	0,9973	0,9970
η_{H_2O} cP	1,1404	1,1111	1,0828	1,0559	1,0299	1,0050	0,9810	0,9579	0,9358	0,9142	0,8937
T °C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25

6) Wykreślić zależność $\eta = f(pH)$ i przedyskutować otrzymany wynik w porównaniu do wyników zadania A (w punkcie izoelektrycznym lepkość przyjmuje wartość minimalną).

Zadanie D.

Zol siarki można otrzymać przez utlenianie tiosiarczanu sodu kwasem siarkowym: $Na_2S_20_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O + S_{koloid}$. Zadanie D składa się z 3 części:

I. otrzymanie koloidalnych roztworów siarki,
II. badanie własności koloidów ochronnych,
III. badanie koagulacji zoli siarki roztworami mocnych elektrolitów.

1) Sporządzić roztwory tiosiarczanu sodu i kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 M. Następnie zmieszać roztwory w różnych stosunkach objętościowych (propozycje w tabeli) i obserwować czas wytworzenia zolu (opalizacji roztworu) i czas koagulacji (zmętnienie roztworu).
2) Do probówki zawierającej roztwór tiosiarczanu sodu wprowadzić szybko roztwór kwasu siarkowego i obserwować probówkę w świetle bocznym, co ułatwia zaobserwowanie momentu wytworzenia zolu.

V_K [cm^3]	V_S [cm^3]	t_0 [min]
10	10	
10	5	
15	2	
5	10	
2	15	

V_k − *objętość dodawanego kwasu*, V_s − *objętość tiostarczanu sodu*, t_0 − *czas pojawiania się zolu*

3) Do roztworów tiosiarczanu sodu (wg tabeli) dodać po 1 cm^3 1% roztworu żelatyny. Wprowadzać kolejno roztwory kwasu siarkowego. Dalej postępować jak wyżej. Zapisać czas wytworzenia zolu. Porównać to z wynikami otrzymanymi wg punktów 1 i 2.
4) Te zole siarki, które wykazują najdłuższe czasy tworzenia i ewentualnie koagulacji doprowadzić do koagulacji wskazaniami przez asystenta roztworami elektrolitów (np. $Al_2(SO_4)_3$; $MgSO_4$, KCl). To samo wykonać w temperaturze 30 °C po ogrzaniu w łaźni wodnej. Przedyskutować i wyjaśnić obserwowane zjawiska.

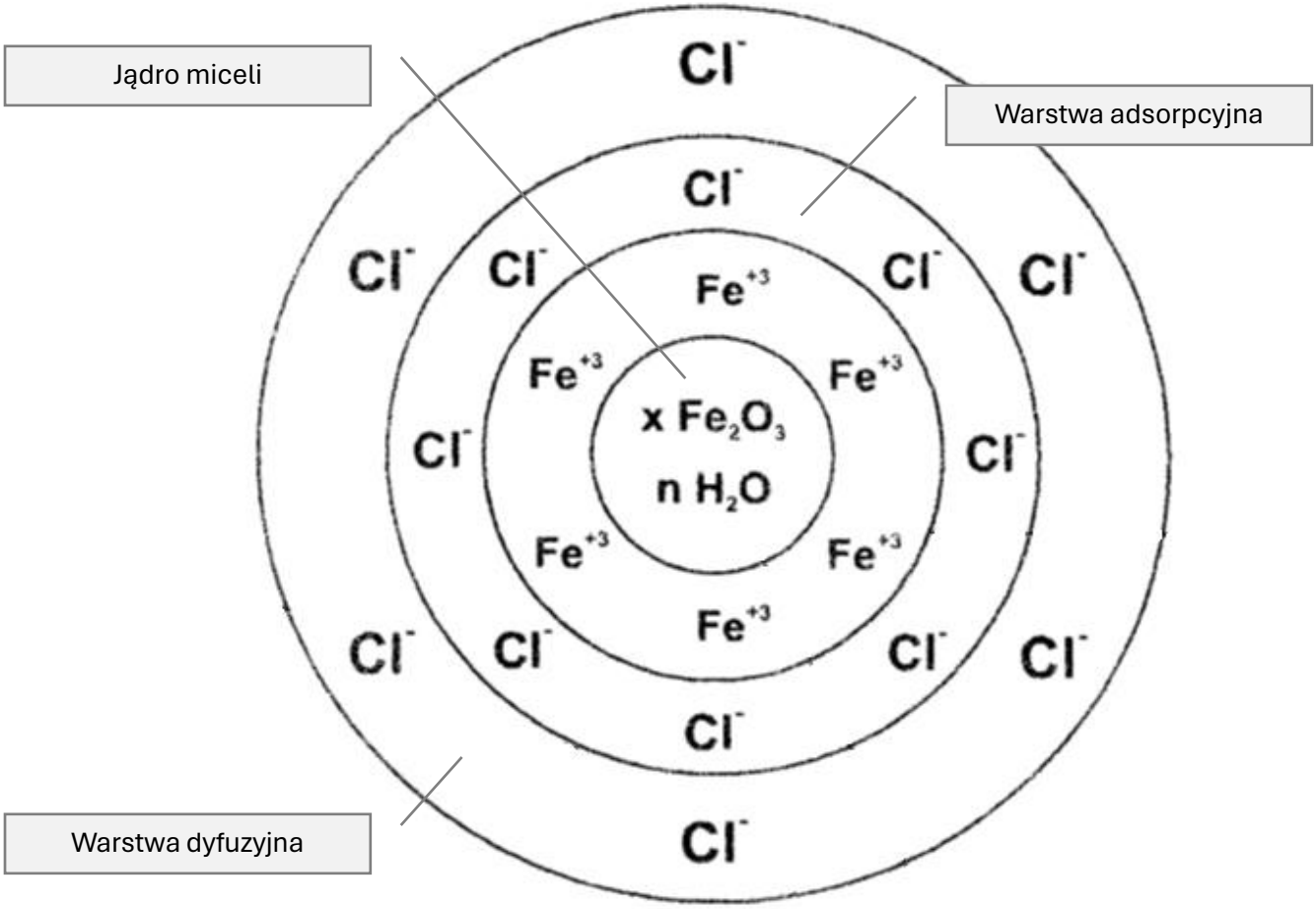
Zadanie E.

1) Sporządzić roztwór białka jaja kurzego. W tym celu oddzielić białko od żółtka, następnie 2 ml białka dobrze wymieszać (nie wytrząsać) z 18 ml wody destylowanej w zlewce. W razie potrzeby przesączyć przez bibułę lub gazę.
2) Przeprowadzić wysalanie białka. Do 20 ml przygotowanego roztworu białka dosypać ok 8 g siarczanu amonu i wymieszać do rozpuszczenia soli. Obserwować wytrącenie się białka.
3) Woreczek dializacyjny wyciągnąć z wody (Uwaga woda zawiera około 0,5% silnie trującego środka konserwującego czyli azydku sodu) i ściskając palcami usunąć z nich płyn. Zamknąć jedną stronę woreczka klipsem.
4) Napełnić woreczek zawiesiną białka i zamknąć klipsem.
5) Do dużej zlewki na 2 l włożyć mieszalnik i nalać około 1,5 l wody destylowanej. Zmierzyć przewodnictwo wody.
6) Umieścić woreczek dializacyjny w zlewce i uruchomić mieszadło. Obserwować zachodzące zmiany w zawartości woreczka oraz zmianę wartości przewodnictwa elektrolitycznego wody.
7) Wyciągnąć wnioski na temat odwracalności procesu wysalania.

Wariant 2 Badanie właściwości koloidów liofobowych

Wstęp

Zol uwodnionego tlenku żelaza(III) można otrzymać przez hydrolizę chlorku lub azotanu żelaza, podczas działania roztworem chlorku żelaza(III) na jonit w postaci wodorotlenowej lub przez peptyzację osadu uwodnionego tlenku żelaza. ($xFe_2O_3\ nH_2O$) chlorkiem żelaza lub kwasem solnym. Budowa strukturalna cząstek zolu zależy od warunków jego otrzymania. Zole otrzymane w zwykłej temperaturze z roztworów rozcieńczonych są na ogół krystaliczne; podczas gdy otrzymane bardzo szybko, z roztworów o dużych stężeniach są najczęściej bezpostaciowe - stanowią agregat chaotycznie splątanych nitek, w których siatce zatrzymana jest pewna ilość wody (z biegiem czasu również takie cząstki uzyskują budowę krystaliczną). Wzrost temperatury sprzyja uzyskiwaniu zoli krystalicznych. Budowa chemiczna miceli przedstawiana jest w różny sposób w zależności od tego czy przeważa pogląd, że ładunek dodatni zapewniają miceli wbudowane w sieć krystaliczną hydratu tlenku żelaza(III), jony żelaza, czy też dysocjacja wytworzonych na powierzchni cząstki zasadowych soli żelaza. Przyjmując, że jądro miceli składa się z neutralnej części wewnętrznej oraz nadającej mu ładunek, nierozerwalnie z nią związanej warstwy powierzchniowej (tzw. kompleksu jonogenowego) można przedstawić jego skład w następujący sposób. Część obojętna jądra ma na ogół budowę krystaliczną i stanowi hydrat tlenu żelaza o składzie $xFe_20_3\ nH_2O$; w szczególności FeO(OH) lub Fe(OH) (od stosunku x/n zależy typ wytworzonej struktury krystalicznej). W skład kompleksu jonogenowego natomiast mogą wchodzić jony Fe^{3+}, $Fe(OH)_2^+$, FeO^+ i im podobne; przy czym pierwszy z tych jonów został zaadsorbowany z roztworu w czasie krystalizacji jądra, a pozostałe pochodzą z dysocjacji obecnych w warstwie powierzchniowej jądra soli zasadowych.



Rys. Schemat budowy miceli uwodnionego tlenku żelazowego.

Wyniki badań składu chemicznego zolu dowodzą, że w skład cząstek fazy rozproszonej wchodzi dość znaczna ilość atomów chloru. Ponad 70 % jego ilości wchodzi w skład jądra miceli, a pozostała część występuje w postaci przeciw jonów w jego otoczce. Istnienie związanych chemicznie atomów chloru w cząsteczkach zolu wykazały również badania rentgenograficzne. Powstanie cząstek zolu o takim składzie można tłumaczyć w różny sposób, w zależności od sposobu Jego otrzymywania. Podczas hydrolizy soli żelazowych powstają stopniowo sole zasadowe o coraz niższej rzędowości, a w końcu wodorotlenek żelazowy, który jest substancją praktycznie nierozpuszczalną w wodzie (iloczyn rozpuszczalności rzędu $4*10^{-38}$ mol^4l^{-4}).

$$FeCl_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)Cl_2 + HCl$$

$$Fe(OH)Cl_2 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2Cl + HCl$$

$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + HCl$$

Wytrącony wodorotlenek żelaza zaczyna wydzielać się z roztworu w postaci submikroskopowych kryształów hydratu tlenku żelazowego. W tym samym czasie mogą zachodzić:
a) adsorpcja na powierzchni kryształów i wbudowywanie ich w sieć jonów Fe^{3+};
b) adsorpcja na powierzchni kryształów soli zasadowych, które dysocjując wysyłają do roztworu aniony Cl^-,
c) reakcja powierzchniowa cząstek $Fe(OH)_3$ z solami żelaza obecnymi w roztworze, w wyniku której na powierzchni kryształów powstają sole zasadowe, które dysocjując wysyłają do roztworu aniony Cl^-
d) reakcja powierzchniowych cząstek $Fe(OH)_3$ z powstającym w wyniku hydrolizy kwasem solnym, efekt której jest taki sam jak proces c).
Wszystkie te procesy mogą spowodować, że wydzielone cząstki hydratu tlenku żelaza uzyskują ładunek dodatni wystarczająco duży, aby otrzymać układ koloidalny. (Wytłumaczenie przebiegu procesów peptyzacji osadu $Fe(OH)_3$ roztworami FeCl lub HCl i koagulacji zolu elektrolitami na podstawie dotychczas podanych informacji, niech pozostanie zadaniem czytelnika).

Wykonanie

W ramach wariantu 2 możliwe do wykonania jest 1 zadanie.

A. Badanie koagulacji zolu uwodnionego tlenku żelaza(III) elektrolitami.

Aparatura

Zestaw do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną wyposażony w wkraplacz, biurety.

Odczynniki

$FeCl_3$, roztwory elektrolitów $K_4[Fe(CN)_6]$ $5*10^{-4}$ M, $K_3[Fe(CN)_6]$ $5*10^{-4}$ M, K_2SO_4 $1*10^{-2}$ M, KNO_3 2 M, KCl 4 M.

Pomiary

Zadanie A.

1) We wkraplaczu umieścić 52 ml 0,1 M $FeCl_3$ przygotowanego z soli sześciowodnej.
2) W kolbie okrągłodennej na 500 ml pod chłodnicą zwrotną zagotować 200 ml H_2O i do wrzącej wody wkroplić z wkraplacza roztwór chlorku żelaza.
3) Pozostawić roztwór do ostygnięcia do temperatury otoczenia. Temperaturę zanotować.
4) Do umytej i wysuszonej kolbki stożkowej z szeroką szyją a 100 ml pobrać wyznaczoną pipetą automatyczną 10 ml otrzymanego zolu i miareczkować bardzo wolno roztworem elektrolitu do zmętnienia lub zmiany barwy na ciemniejszą.
5) Oznaczenie powtórzyć 2-3-krotnie. Zmętnienie obserwować w bocznym świetle latarki, porównując do próbki 10 ml zolu wyjściowego nalanego do takiej samej kolbki stożkowej.
6) W ten sam sposób wykonać oznaczenia dla wybranych przez prowadzącego ćwiczenie roztworów elektrolitów wymienionych w punkcie Odczynniki.
7) Wyniki pomiarów zawrzeć w tabeli, a następnie obliczyć wartości niezbędne do wypełnienia pozostałych kolumn. Przy obliczaniu stężeń elektrolitów, przy których zachodzi koagulacja pamiętać, że dodany z biurety elektrolit jest rozcieńczony przez próbkę zolu.
8) Wykonać wykres $\ln(c_-)=f(\ln(|z_-|))$ wraz z dopasowaną prostą metodą najmniejszych kwadratów.
9) Wyznaczona na podstawie równania dopasowanej prostej wartość wykładnika "n" z reguły Hardy'ego-Schultzego $c_{z1}:c_{z2}:c_{z3}\ldots=z_1^n:z_2^n:z_3^n:\ldots$.
10) Ułożyć aniony badanych elektrolitów w szereg według rosnącej mocy koagulacyjnej (Podpowiedź: im mniejsze stężenie elektrolitu było potrzebne do wywołania koagulacji tym jego działanie jest silniejsze) i porównać z regułą Hardy'ego-Schultzego.

$$WWK_c = \frac{c_{i-}}{c_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}$$

$$\ln(\gamma_{i-}) = \frac{-A' \times z_{i-}^2 \times \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

$$gdzie\ A' - współczynnik\ do\ odczytania\ z\ wykresu: https://fizyczna.pk.edu.pl/pliki/ZaleznoscAodT.pdf$$

$$I = 0{,}5 \times \sum c_j {z_j}^2$$

$$a_i = \gamma_{i-} \times c_{i-}$$

$$WWK_a = \frac{a_{i-}}{a_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}$$

Tab. 2 Przykładowa tabela zawierająca zestawienie wyników pomiarów i wartości obliczonych.

Elektrolit	ładunek kation	ładunek anion	stężenie	V koloidu	V elektrolitu				V śr elektrolitu	V całk	n elektrolitu	C elektrolitu	c_+	c_-	WWK_c	I	I^0,5	ln(γ_-)	γ_-	a_-	WWK_a
--	--	--	mol/dm^3	ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml	mol	mol/l	mol/l	mol/l	--	mol/l	(mol/l)^0,5	--	--	--	--
$K_4[Fe(CN)_6]$			5,00E-04	10																	
$K_3[Fe(CN)_6]$			5,00E-04	10																	
…			1,00E-02	10																	