

3. Gunthera W., Paulusb W., Scholhorna R. // Physica C: Superconductivity. -1999. -**312**, № 1–2. -Р. 61—70.
4. Медь. Аналитическая химия элементов / Под ред. В.Н. Подчайного, Л.Н. Симонова. -М.: Наука, 1990.
5. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солей. -К.: Наук. думка, 1974.
6. Витинг Л.М. // Вестн. МГУ. Химия. -1995. -**36**, № 1. -С. 1—15.
7. Витинг Л.М. // Там же. -1995. -**36**, № 6. -С. 499—513.

8. Скрипун И.Н., Бильченко М.Н., Зарубицкий О.Г. // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 68—74.
9. Маракушев А.А. Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. -М.: Наука, 1982. -С. 5—39.
10. Hayashi H., Yoshizawa S. // Electrochim. Acta. -1983. -**28**, № 10. -Р. 1389—1394.
11. Friedman T.L., Sracy A.M. // J. Solid State Chemistry. -1994. -**109**. -Р. 203—204.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 17.03.2010

УДК 66.066.3+544.022.822:66.-94.941

А.К. Запольський

АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ЛЮФІЛЬНИХ КОЛОЇДНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

На прикладі колоїдної системи, яка складається з водного розчину сульфату алюмінію, що гідролізував, розглянуто агрегативну стійкість люфільних колоїдів гідроксиду алюмінію. Уточнено механізм гідролізу сульфату алюмінію та запропоновано нову фізико-хімічну теорію коагуляції люфільних колоїдів. Подано модель структури міцели коагуляту гідроксиду алюмінію та генезис електричного заряду колоїдних частинок. Весь перебіг перетворень сульфату алюмінію у водному розчині можна представити наступною схемою: трьохзарядний аквайон алюмінію → двохранядний мономерний аквагідроксоіон алюмінію → чотирьохзарядний аквагідроксодимер алюмінію → шестизарядний аквагідроксотетрамер алюмінію → кільцева структура шестизарядного аквагідроксогексамера алюмінію → трьохшарова структура шестизарядної міцели → вісімнадцятизарядний аквагідроксокомплекс алюмінію → агрегація міцел в кулясті агрегати → ланцюжкові структури коагуляту → пластівці коагуляту.

ВСТУП. Проблема стійкості колоїдних систем є центральною в колоїдній хімії, а здатність до коагуляції — характерна особливість усіх колоїдних систем [1]. Колоїдні системи мають різну агрегативну стійкість. Остання визначається їх кінетичними властивостями.

Сучасні уявлення про стійкість колоїдних систем засновані на будові міцели та на розгляді балансу сил, що діють між колоїдними частинками. Між близько розташованими колоїдними частинками діють молекулярні ван-дер-ваальсові сили притягання та електричні сили відштовхування у випадку однойменно заряджених частинок. Взаємодією цих сил й пояснюють стійкість чи коагуляцію колоїдної системи.

Сучасна колоїдна хімія розглядає будову міцели — першої “цеглинки” в структурній будові коагуляту, виходячи з існування подвійного електричного шару (ПЕШ). На рис. 1 представлена схема будови міцели гідроксиду заліза (III), отриманого шляхом гідролізу хлориду заліза. Міцела складається з ядра, утвореного *m* молекулами гідроксиду заліза (III), адсорбційно пов’язаних з ним потенціалутворюючих водневих йонів ($n\text{H}^+$) і

маного шляхом гідролізу хлориду заліза. Міцела складається з ядра, утвореного *m* молекулами гідроксиду заліза (III), адсорбційно пов’язаних з ним потенціалутворюючих водневих йонів ($n\text{H}^+$) і

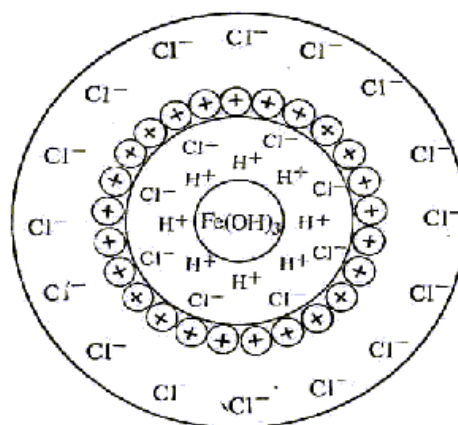


Рис. 1. Схема будови міцели гідроксиду заліза (III).

© А.К. Запольський, 2010

деякої кількості йонів хлору $[(n-x)Cl^-]$, меншої, ніж йонів водню, внаслідок чого колоїдна частинка має позитивний заряд. Йони водню і частинки протийонів хлору утворюють подвійний електричний шар, а окремі йони хлору (xCl^-) — дифузний шар і разом з колоїдною частинкою складають міцелу золю гідроксиду заліза:



Формула міцели золю гідроксиду алюмінію, що утворився шляхом гідролізу хлориду алюмінію в нейтральному середовищі, записується в наступному вигляді [2, 3]: $\{m[Al(OH)_3]nAl^{3+}3(n-x)Cl\} \cdot xCl^-$. Очевидно, що при гідролізі розчину сульфату алюмінію потенціалутворюючими йонами і протийонами будуть йони Al^{3+} і SO_4^{2-} .

З представленої будови міцели не зрозуміло, яким чином утворюється її ядро з $m(?)$ молекул (наприклад $Fe(OH)_3$ чи $Al(OH)_3$), на поверхні якого сорбуються потенціалвизначальні йони H^+ . По-друге, не зрозуміло, чому одні протийони сорбуються на ядрі, а інші в дифузному шарі, маючи однакову спорідненість до потенціалвизначальних йонів. Причому не пояснюється той факт, яка саме частина йонів сорбується на ядрі, а яка перебуває в дифузному шарі. Така дивна поведінка протийонів залишається поза увагою вчених — “колоїдників” до теперішнього часу. Немає пояснення і причин сорбції в якості потенціалвизначальних йонів H^+ у випадку $Fe(OH)_3$ та Al^{3+} — у випадку $Al(OH)_3$. Останнє взагалі стає незрозумілим з огляду перебігу гідролізу солей $Al_2(SO_4)_3$ чи $AlCl_3$, оскільки в сильно розведеному розчині в нейтральному середовищі йони Al^{3+} не існують.

Прийнята априорі сорбція йонів H^+ на поверхні ядра (до речі, у водному розчині існують йони гідроксонію H_3O^+ чи $H_5O_2^+$) неправильно пояснює і генезис формування позитивного заряду колоїдно-дисперсної частинки коагуляту.

І, нарешті, в представленому вигляді міцела існувати не може, оскільки сорбований йон H^+ вступає у взаємодію з гідроксид-йоном ядра, утворюючи воду і сприяючи переходу йона алюмінію в дисперсне середовище, тобто відбуватиметься пептизація гідроксиду алюмінію.

Стійкість колоїдних систем пояснюють наяв-

ністю електричного заряду в колоїдно-дисперсних частинках [1, 4]. Щоб золі були стійкими, колоїдні частинки повинні нести заряд, що обумовлений адсорбованими на їх поверхні йонами. Цей заряд потрібний для того, щоб зіштовхнувшись у результаті броунівського руху (чи достатньо наблизившись одна до одної), частинки не злиплися, а знову розійшлися. Якщо заряд зникає, то частинки під впливом сил поверхневого натягу прагнуть зменшити свою поверхню. В результаті вони злипаються, утворюючи грубодисперсні агрегати, які випадають в осад, тобто відбувається коагуляція [4]. Проте, пояснюючи стійкість наявністю лише електричного заряду, не приймають до уваги, що частинки колоїдів переважно мають однойменні заряди, це з одного боку. А з іншого боку, вони мають захисну сольватну (гідратну) оболонку. Все це має суттєво збільшити їх стійкість, наприклад при коагуляції гідрофільних колоїдів (золі $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ та ін.). Типові ліофільні чи гідрофільні колоїди можна розряджати без коагуляції йонами H^+ чи OH^- . Ліофільні колоїди сильно підвищують в'язкість дисперсійного середовища, тоді як ліофобні майже не змінюють її. На відміну від ліофобних ліофільні колоїди сильно впливають і на поверхневий натяг дисперсійного середовища. Таким чином, стійкість колоїдних систем визначається балансом сил притягання та відштовхування.

Порушення агрегативної стійкості колоїдної системи супроводжується коагуляцією колоїдних частинок. Стійкість золю порушується в 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 подвійного електричного шару. 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].

На коагуляцію колоїдів сильно впливає до-
бавка електролітів, які мають різні пороги коагу-

ляції (правило Шульца і Гарді та правило ліотропного ряду). Проте ці правила порушуються, якщо відбувається хімічна взаємодія між доданим електролітом і колоїдною частинкою з утворенням нерозчинної сполуки.

У переважній більшості підручників з колоїдної хімії (майже в усіх) процес коагуляції розглядається як фізичний. Проте з таким однозначним твердженням важко погодитися, якщо прийняти до уваги конденсаційне утворення осадів у результаті хімічної взаємодії речовин (обмінні реакції, окисно-відновні реакції, реакції гідролізу тощо). Особливо суперечливим фактором є коагуляція одноіменно заряджених частинок, наприклад у випадку гідролізу солей алюмінію, заліза та ін. На коагуляцію може сильно впливати адсорбція електролітів та поверхнево-активних речовин [1].

Згідно з сучасними уявленнями стійкість колоїдних систем базується на балансі молекулярних ван-дер-ваальсових сил притягання та електричних сил відштовхування, що діють на близькій відстані.

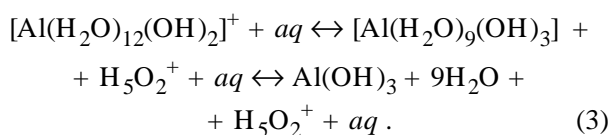
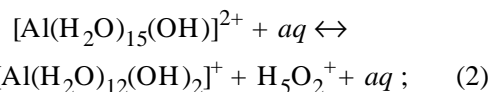
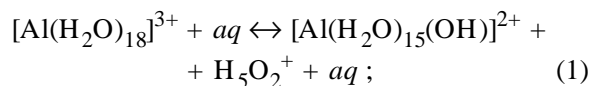
Впродовж тривалого часу в колоїдній хімії послуговувалися багатьма теоріями стійкості колоїдних систем, які на сьогодні мають лише історичний інтерес [1]. До них відносяться, зокрема, хімічна, адсорбційна та електростатична теорії коагуляції.

Нині загальноприйнятою є фізична теорія ДЛФО (Дерягіна, Ландау, Фервея і Овербека), яка побудована на балансі сил притягання і відштовхування. Вона розглядає два обмежених випадки коагуляції: нейтралізаційну та концентраційну. Бажання вчених надати цій теорії загального характеру, тобто застосовувати її в усіх випадках коагуляції, як і слід було чекати, виявилися безплідними. Навіть самі автори не пропонували використовувати її у випадку коагуляції ліофільних колоїдів. Це пояснюється в першу чергу тим, що під час коагуляції відбувається багато процесів: хімічна взаємодія, сорбція, йонний обмін та інші, які супроводжуються різноманітним взаємним перетворенням та явищ. На наш погляд, при розгляді коагуляції потрібно виходити в першу чергу із властивостей колоїдної системи, що включає дисперсійне середовище і коагулянт, тобто враховувати специфіку колоїдних розчинів та процес зародження твердої фази й побудови кристалічної структури, якщо мова йде про конденсаційну кристалізацію або її руйнування у випадку подрібнення.

Усі згадані теорії, в тому числі й теорія

ДЛФО, виходять із хибного уявлення про будову міцели та експериментально не підтвердженого існування ПЕШ. Це викликає сумніви і в справедливості запропонованих теорій коагуляції. Тим більше, що теорія ДЛФО зовсім не розглядає стійкість ліофільних колоїдів, таких як, наприклад, гідроксиди алюмінію, заліза, цинку та інші. В нашій роботі ми пропонуємо розглянути саме такі колоїди на прикладі гідроксиду алюмінію.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Гідроксид алюмінію утворюється під час очищення води алюмінієвими коагулянтами (сульфатом або хлоридом алюмінію). Для цього також можуть використовувати сульфати і хлориди заліза. Ці солі, які утворені багатозарядними катіонами слабких основ і аніонами сильних кислот, ступінчато гідролізуються за наступною схемою:



Ступінчато гідролізуються й солі заліза (III), подібно солям алюмінію (III), за виключенням алюмінату натрію. Проте, на відміну від солей алюмінію, окрім гідроксидів заліза, можуть утворюватися і важкорозчинні гідроксосолі.

У розбавлених водних розчинах за відсутності комплексоутворювачів при $\text{pH} < 3$ йон алюмінію існує у вигляді комплексу $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$ октаедричної структури [5, 6], в якій кожна із шести молекул води першої координаційної сфери зв'язана водневими зв'язками з двома молекулами другої сфери (рис. 2).

Обмін молекул води, координованих йонами алюмінію, відбувається за дисоціативним механізмом. Тривалість життя кожної молекули в гідратній сфері не перевищує 4–5 с, так що вода, координована з йоном алюмінію впродовж цього часу міняється з водою, що знаходиться в об'ємі розчину. В той же час у розбавлених розчинах з концентрацією йонів алюмінію не більше 10^{-3} г-йон/дм³ за pH 3.8–4.9 відбувається гідролітична взаємодія між йоном алюмінію з однією з координованих молекул води з утворенням гідроксокомп-

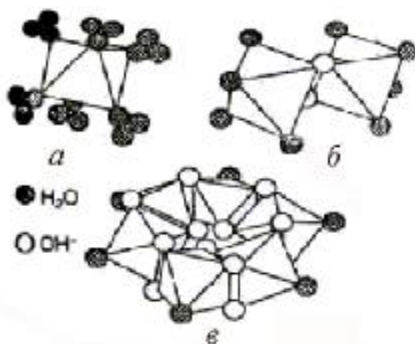
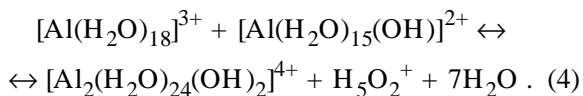


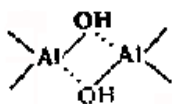
Рис 2. Модель структури акваіонів $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (а), $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2]^{4+}$ (б) і $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ (в) (у центрі тетраедра розміщений атом алюмінію, у структурах а і б молекули води другої сфери для спрощення не зображені).

лексних йонів $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{15}(\text{OH})]^{2+}$ згідно із схемою (1), за рН 5—5.6 переважно формуються йони $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_2]^{+}$ згідно з другим ступенем гідролізу (2) [7]. При значеннях рН 6.5—7.0 у розчині може залишатися достатня кількість йонів алюмінію, що утворюються згідно з першим і другим ступенями гідролізу. Це може мати суттєвий вплив на вміст залишкового алюмінію в очищеній питній воді. Початок осадження гідроксиду алюмінію відмічається при рН 4, повне осадження відбувається при рН 5—7.5.

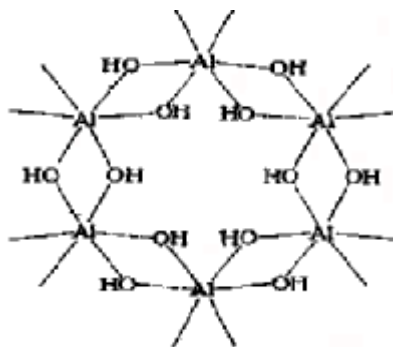
У більш концентрованих розчинах за $C_{\text{Al}^{3+}} \cdot 10^{-3}$ г-йон/дм³ у залежності від співвідношення концентрацій OH^- і Al^{3+} (α_0) існують мономерні та полімерні йони. Збільшення концентрації алюмінію і співвідношення α_0 сприяють перебігу реакції гідролітичної полімеризації. Димеризація в розчинах [8] може бути представлена наступною схемою:



Димеризація в певних умовах може також відбуватися шляхом полімеризації мономерів (моноаквагідроксокомплексів). Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що структура димерів $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2]^{4+}$ складається з двох октаєдрів, сполучених по ребру за допомогою гідроксид-йонів (рис. 2, б). Зв'язок між двома атомами алюмінію здійснюється діловою групою (двома ол-групами):



У випадку збільшення в розчині α_0 , тобто при підвищенні значень рН, подальша полімеризація може приводити до утворення тетрамерів $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_6]^{6+}$. У результаті гідролітичної поліконденсації димерів і тетрамерів відбувається утворення шестиядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, структура яких подібна до мінералу гідраргіліту:



У гідраргіліті кожен атом алюмінію оточений шістьма групами OH^- , які внаслідок d^2sp^2 -гібридизації орбіталей алюмінію утворюють його внутрішню сферу і розташовуються на вершинах октаєдра. Таким чином, кожна молекула води, що знаходиться на вершині октаєдра і складає внутрішню гідратаційну сферу, вступила в гідролітичну взаємодію, результатом якої було формування шестиядерних гідроксокомплексів як проміжних елементів утворення кристалів гідраргіліту із структурою ближнього порядку.

Гідраргіліт має шарувату структуру (рис. 3).

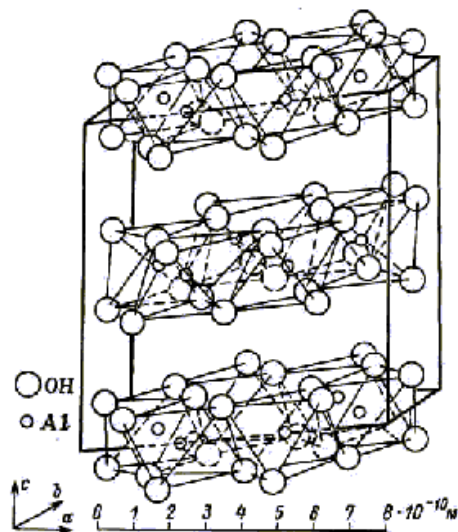


Рис 3. Структура гідраргіліту.

Кожен шар побудований з Al-октаєдрів, сполучених між собою ребрами так, що утворюються шестиядерні кільця (див. рис. 2, в і схему, зображену вище). Згідно з Берналом і Мего, в гідраргіліті групи OH^- нижньої частини одного шару накладаються на такі ж групи верхньої частини шару, що розташований нижче, сполучаючись за допомогою водневого зв'язку.

За певних значень концентрації йонів алюмінію і α_0 при значеннях $\text{pH} > 5$ відбувається гідролітична взаємодія шестиядерних аквагідроксокомплексів по ребрах октаєдрів. При цьому утворюється тришаровий аквагідроксокомплекс $[\text{Al}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{OH})_{42}]^{6+}$, в якому середній шар пов'язаний з верхнім і нижнім по ребрах октаєдрів водневим зв'язком. Цей поліядерний комплекс разом з гідратною оболонкою має розмір близько 2.5 нм і є міцелою — елементарною “цеглинкою” в побудові будівлі золя (агрегованого комплексу).

Таким чином, міцела немов би складається з шести молекул гідроксиду алюмінію внутрішнього кільцевого шару, зверху і знизу якого розташовані два шестиядерних кільцевих аквагідроксокомплекси з зарядом +6. Міцелу умовно можна представити формулою $\{[\text{Al}(\text{OH})_3]_6[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]_2\}(\text{SO}_4)_3$ або більш наближено до структури гідраргіліту — $\{[\text{Al}_6(\text{OH})_{18}][\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]_2\}(\text{SO}_4)_3$. Коагуляція міцел відбувається шляхом гідролітичної взаємодії верхнього і нижнього шарів або по бічних ребрах зі з'єднанням цих шарів водневими зв'язками. Одночасно може відбуватися така взаємодія міцел з димерами та іншими поліядерними аквагідроксокомплексами алюмінію. В результаті такої взаємодії міцелярні утворення можуть набувати різного заряду поверхні залежно від того, що сорбувалося на поверхні колоїдної частинки. Якщо сорбувалися тетрамерні аквагідроксокомплекси $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_6]^{6+}$ або шестиядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, то заряд буде +6. Таким чином, заряд міцел твердої фази, що зароджується, буде змінним — від +4 до +6 і більше, залежно від того, які структурні утворення сорбувалися на їх поверхні. Тому можна зрозуміти і значення зарядів +8, +12 і +24, відмічені в роботі [10]. Оскільки ці структурні аквагідроксокомплекси можуть сорбуватися на різних активних ділянках поверхні агрегатів міцел, то електричний заряд поверхні має мозаїчний характер. Ці ділянки поверхні, що несуть на собі електропозитивний заряд, є активними центрами, на яких можлива ад-

сорбція інших часток неорганічного і органічного походження. Компенсація заряду здійснюється протилежно зарядженими частинками дисперсійного середовища колоїдної системи. До активних центрів належать також гідратовані вершини октаєдрів, які не вступили в гідролітичну взаємодію.

Поверхня міцел є неоднорідною. Вона складається з вершин (піків) октаєдрів, на яких розташовуються потенціалвизначальні аквагідроксокомплекси та молекули гідратаційної води, і западин. Потенціалвизначальні йони, розміщуючись нерівномірно (несуцільно) на поверхні міцели, створюють ніби мозаїку, з одного боку, а з іншого боку, розміщуючись також нерівномірно по висоті, вони можуть утворювати розосереджений заряд. Останній, якщо розташовується вище, завжди буде наближеним до взаємодіючої частинки. Якщо ж він знаходиться вглибині (западині), то утворюватиме так званий “дифузійний шар”, що сприятиме стрибку потенціалу.

Взаємодія міцел одна з одною відбувається за обов'язкового стикування через вершини октаєдрів за допомогою водневих зв'язків, про що говорилося вище. Міцела має видовжену форму (її висота більша від діаметра — $H \gg d$) і тому коагуляція таких міцел здійснюється інтенсивніше, оскільки на поступальний броунівський рух накладається обертальний рух.

Колоїдні частинки коагулюють за певної їх концентрації в колоїдному розчині — так званої критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Остання залежить від концентрації коагулянта в розчині, температури, значення pH , йонного складу дисперсійного середовища тощо.

Взаємодія димерів з подальшою полімеризацією до поліядерних аквагідроксокомплексів і міцел відбувається завдяки утворенню водневих зв'язків. Міцели коагулюють спонтанно в усьому об'ємі дисперсної системи за механізмом розгалуженого ланцюга з утворенням кулястих агрегатів за рахунок міжмолекулярних сил ван-дер-ваальса і сил хімічної взаємодії за принципом бімолекулярної реакції. Взаємодія міцел здійснюється в області швидкої коагуляції, коли всі частинки, що знаходяться в броунівському русі, при зближенні злипаються. Кінетика швидкої коагуляції добре описується теорією Смолуховського [11].

Міцели астабілізованого золю, знаходячись на близькій відстані або зближуючись в результаті броунівського руху на досить близьку відстань, під дією ван-дер-ваальсових сил міжмолекуляр-



Рис. 4. Кулеподібні агрегати.



Рис. 5. Ланцюжкові структури агрегатів.

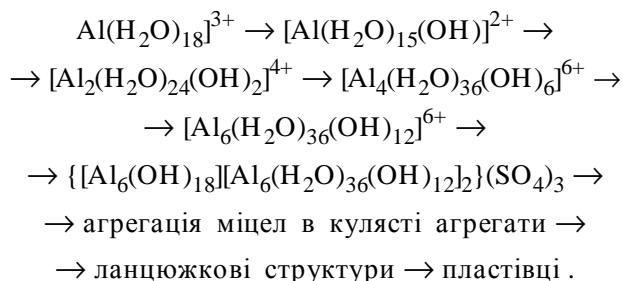
ного притягання і подальшої гідролітичної взаємодії сполучаються за допомогою водневого зв'язку в кулясті агрегати золю (рис. 4). Сполучення відбувається по ребрах і вершинах октаєдрів, що входять у структуру міцел. Під впливом поверхневих сил і за відсутності зовнішніх сил або їх незначної дії агрегати прагнуть набути форму кулі. Оскільки поверхня кулі є найменшою, яка обмежує об'єм, то поверхнева енергія системи буде при цьому мінімальною. На поверхні кулястих частинок розташовані гідроксид-йони, заряджені позитивно димери і поліядерні аквагідроксокомплекси алюмінію, які створюють позитивно заряджені центри поверхні. Позитивний заряд цих комплексів компенсується протийонами, наприклад, SO_4^{2-} у разі вживання сульфату алюмінію, якщо цей протийон не взаємодіє з іншими йонами, що мають до нього більшу хімічну спорідненість.

Внаслідок наявності на поверхні частинок заряджених алюмінієвих аквагідроксокомплексів, що обумовлюють заряд частинки, виникають електричні сили відштовхування в разі однорідних частинок алюмінієвого золю, які надають стабілізуючу дію. Стабілізації дисперсної системи також сприяють гідратні оболонки довкола частинок. При віддаленні частинок на велику в порівнянні з їх розмірами відстань взаємодії між ними не відбувається, тобто вони не притягуються і не відштовхуються.

У результаті інтенсивного броунівського руху позитивно заряджених частинок вони зближуються і виникають електростатичні сили відштовхування, які складаються із силами молекулярного притягання. Із зменшенням відстані між частинками результуюча дія цих протилежних сил призводить до превалювання відштовхування. При подальшому зближенні сили відштовху-

вання зменшуються і починають превалювати сили притягання. Для того щоб сталася коагуляція, частинки повинні здолати сили відштовхування (так званий “енергетичний бар'єр”), що може статися в разі достатньо великої енергії руху частинок або зниження висоти бар'єру. Чим вищий цей бар'єр і менша енергія руху частинок, тим менша вірогідність їх злипання і повільніше здійснюється процес коагуляції або зовсім не йде. Із зменшенням величини електричного заряду або в разі його відсутності, а також з підвищенням енергії руху частинок сили відштовхування зменшуються і відбувається процес коагуляції кулястих агрегатів — утворюються лінійні ланцюжки (рис. 5), які надалі формують сітчасті структури розгалужених лінійних ланцюжків, так звані пластівці. Величина останніх може досягати декількох десятків мікрометрів, а в деяких випадках — і декількох міліметрів.

ВИСНОВКИ. Таким чином, на основі наукових досягнень сучасної неорганічної хімії і кристалохімії, фізичної й колоїдної хімії з урахуванням перебігу хімічних і фізико-хімічних взаємодій всю послідовність перетворень сульфату алюмінію в колоїдно-дисперсній системі можна представити наступною схемою:

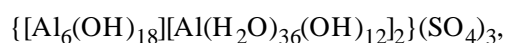


Вперше цей механізм коагуляції сульфату алюмінію під час коагуляційного очищення води нами був описаний у 1987 році [9]. Пізніше подібний механізм в більш спрощеному вигляді був описаний також в роботі [12]. Проте в останній не вказується на утворення тетрамерів, 6- і 18-ядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів та подальшу їх коагуляцію в кулясті агрегати і ланцюжкові структури.

В той же час на відміну від авторів [12] ми виключаємо утворення 13-ядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів. Це обумовлено тим, що вихідною посилкою нашого механізму є формування в кінцевому підсумку пластівців зі структурою гідраргіліту. Утворення 13-ядерних алюмініє-

вих аквагідроксокомплексів повинно відбуватися за участю мономерних алюмінієвих йонів $[Al(H_2O)_{18}]^{3+}$ чи $[Al(H_2O)_{15}(OH)]^{2+}$, що, згідно з умовами перебігу реакції гідролізу в розбавлених розчинах, неможливо. Також в цій роботі не представлена будова міцели і структурні перетворення не розглядаються взагалі.

Наші уявлення про будову міцели відрізняються від загальноприйнятих в колоїдній хімії [1—4], де вона представлена виходячи з існування подвійного електричного шару. Ми представляємо міцелу у вигляді



тобто вона складається з трьох шарів: середній 6-ядерний комплекс гідроксиду алюмінію, до якого зверху і знизу дотикаються два 6-ядерних аквагідроксокомплекси і три протийони SO_4^{2-} . Структура міцели подібна мінералу гідраргіліту.

Коагуляція міцел здійснюється шляхом гідролітичної взаємодії верхнього і нижнього шарів або по бокових ребрах зі зв'язуванням цих шарів водневими зв'язками. Одночасно може відбуватися така взаємодія з димерами та іншими багатоядерними аквагідроксокомплексами, які розташовуються дискретно на поверхні міцел (не утворюючи подвійного електричного шару, як це прийнято в сучасній колоїдній хімії). Якщо хемосорбуються димерні аквагідроксокомплекси чи тетрамерні або 6-ядерні комплекси, то заряд буде +4 або +6 і більше, залежно від того, які структурні утворення хемосорбуються на поверхні міцел (нині заряд міцел подається в підручниках колоїдної хімії +3). Оскільки ці аквагідроксокомплекси сорбуються дискретно на різних ділянках поверхні міцелярних агрегатів, то утворюється мозаїчна структура зарядженої поверхні. Ці позитивно заряджені ділянки поверхні, а також гідратовані вершини октаєдрів у структурі міцел, що не зазнали ще гідролітичної взаємодії, є активними центрами, на яких можлива сорбція інших частинок (йонів) неорганічного і органічного походження.

Важливим є пояснення причини взаємодії одноіменно-заряджених частинок, оскільки вони при зіткненні повинні відштовхуватися. Зіткнення їх відбувається завдяки інтенсивному броунівському руху та великій кінетичній енергії поступального і обертального руху частинок. У результаті зіткнення цих частинок здійснюється гідролітична взаємодія з утворенням міцних водневих зв'язків.

Протийони SO_4^{2-} утворюють з міцелою єдиний комплекс, а не сорбуються на ядрі, і формують дифузний шар в розчині, як це трактується в сучасній колоїдній хімії. Зв'язок твердої фази міцели з дисперсійним середовищем (водою) відбувається завдяки водневим зв'язкам з гідратною водою на вершинах октаєдрів та гідроксид-йонами. Сульфат-йон, який в результаті гідролітичної взаємодії перейшов в розчин, взаємодіє з позитивно зарядженими йонами розчину, утворюючи переважно малодисоційовані хімічні сполуки.

РЕЗЮМЕ. На примере коллоидной системы, состоящей из гидролизованного водного раствора сульфата алюминия, рассмотрена агрегативная устойчивость лиофильных коллоидов гидроксида алюминия. Уточнен механизм гидролиза сульфата алюминия и предложена новая физико-химическая теория коагуляции лиофильных коллоидов. Приведена модель структуры мицеллы коагулята гидроксида алюминия и генезис электрического заряда коллоидных частиц. Все преобразования сульфата алюминия в водном растворе можно представить следующей схемой: трехзарядный акваион адюминия → двухзарядный мономерный аквагидроксоион алюминия → четырехзарядный аквагидроксодимер адюминия → шестизарядный аквагидроксотетрамер адюминия → кольцевая структура шестизарядного аквагидроксогексамера адюминия → трехслойная структура шестизарядной мицеллы → восемнадцатизарядный аквагидроксокомплекс алюминия → агрегация мицелл в шарообразные агрегаты → цепочные структуры коагулята → хлопья коагулята.

SUMMARY. The aggregative stability of lyophilic colloids and aluminium hydroxide has been considered for a colloidal system, consisting of an aqueous solution of hydrolyzed aluminium sulfate, as an example. The aluminium sulfate hydrolysis mechanism has been rendered more precise, and a new physicochemical theory of coagulation of lyophilic colloids is proposed. A model of the structure of aluminium hydroxide coagulate micelle and the genesis of electric charge of colloidal particles are presented. All transformations of aluminium sulfate in aqueous solution can be represented by the following scheme: triple-charged aluminium aquaion → double-charged monomeric aluminium aquahydroxoion → quadri-charged aluminium aquahydroxodimer → hexa-charged aquahydroxotrimer aluminium → ring structure of hexa-charged aluminium aquahydroxohexamer → three-layer structure of hexa-charged micelle → eighteen-nucleated aluminium aquahydroxocomplex → aggregation of micelles into spherical aggregates → chain structures of coagulate → coagulate flakes.

1. Ваюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -М.: Химия, 1964.
2. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки

- природных вод. -Киев: Вищ. шк., 1981.
3. *Николадзе Г.И.* Технология очистки природных вод: Учеб. для вузов. -М.: Высш. шк., 1987.
 4. *Ремп Г.* Курс неорганической химии / Пер. с нем. -М.: Мир, 1996. -Т. I, II.
 5. *Frantiello A., Lee R.E., Nishida V.M., Schuster R.E.* // *J. Chem. Phys.* -1968. -**48**, № 8. -P. 3705.
 6. *Silveria A., Marques M.A., Marques N.M.* // *C. r. Acad. sci.* -1961. -**252**, № 25. -P. 3983.
 7. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Автомиздат, 1979.
 8. *Akkit Y.W., Greenwood N.N., Khandelwal B.L., Lester G.D.* // *J. Chem. Dalton Trans.* -1972. -№ 5. -P. 604—610.
 9. *Запольский А.К.* // *Химия и технол. воды.* -1987. -**9**, № 3. -С. 226—231.
 10. *Ross S.W.* Nonequilibrium systems natur. -Water Chem. Symp. Amer. Chem. Soc. Houston, 1970; Washington, 1971. -P. 250—279.
 11. *Smoluchovski M.* // *Z. phys. Chem.* -1928. -**26**. -S. 257—263.
 12. *Duan J., Gregory J.* // *Adv. in Colloid and Interface Science.* -2003. -**101–102**. -P. 475—502.

Національний університет харчових технологій, Київ

Надійшла 24.02.2010