

УДК 66.066.3+544.022.822:66.-94.941

А.К. Запольский

НАНОМИЦЕЛЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Представлена новая модель структуры лиофильного коллоида — гидроксида алюминия. Основанием для построения этой модели является кристаллохимическое строение гидраргиллита — зарождающейся твердой фазы и химические превращения, сопутствующие этому процессу в коллоидной системе. Рассмотрен генезис электрического заряда наномицеллярных структур.

ВВЕДЕНИЕ. Процесс образования наномицеллярных структур в коллоидной системе и устойчивость последней являются центральным и одним из основных вопросов в коллоидной химии. Современные представления о структуре коллоидных частиц основываются на физическом (адсорбционном) подходе к рассмотрению механизма образования коллоидных мицелл — наименьших дисперсных частиц, характеризующихся поверхностью раздела частица—дисперсионная среда.

Согласно физической теории, возникновению коллоидных частиц предшествует формирование агрегатов из молекул, атомов или ионов вещества, составляющих ядро дисперсной фазы. На поверхности ядра сорбируются потенциалопределяющие ионы. Агрегат молекул вместе с потенциалопределяющими ионами составляют электрически заряженное ядро мицеллы. К заряженному ядру из дисперсной среды — окружающего раствора — электростатическими силами притягиваются ионы противоположного знака (противоионы), компенсирующие заряд потенциалопределяющих ионов [1].

Таким образом, на поверхности коллоидно-дисперсной частицы формируется двойной электрический слой — ДЭС. Последний образуется в результате перехода катионов в раствор; адсорбции на поверхности частиц ионов из раствора; соприкосновения двух неодинаковых растворов электролитов; двух несмешивающихся жидкостей (вода—масло); диссоциации соединений, образующихся на поверхности, то есть на границе раздела твердая фаза—жидкость и др.

Для несильно разбавленных растворов ДЭС (Ж.Гуй, Д.Чапмен, О.Штерн, А.Н.Фрумкин) состоит из двух слоев: внутреннего плотного и внешнего — диффузного (рис. 1). Внутренняя часть — из двух рядов ионов, расположенных на некото-

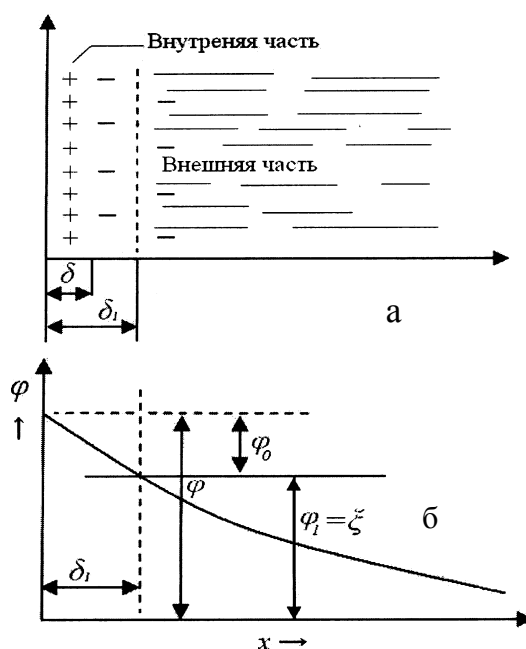


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя (ДЭС).

ром расстояния δ друг от друга. Первый ряд ионов прочно связан с поверхностью дисперсной частицы (твердой фазы) и определяет ее заряд. Эти ионы называют потенциалопределяющими. Второй ряд ионов противоположного знака примыкает к первому за счет электростатического притяжения и сил адсорбции. Общая разность потенциалов между фазами (φ) состоит из падения потенциала в плотной (φ_0) и диффузной (φ_1) частях: $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1$.

При перемещении фаз относительно друг друга жидкость движется на некотором расстоянии от твердой поверхности. В разбавленных растворах поверхность скольжения совпадает с границей раздела между внешней и внутренней частями ДЭС.

Разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (плотной, адсорбционной) частями ДЭС (рис. 1, б) называется электрокинетическим или ξ -потенциалом. В разбавленных растворах электролитов ξ -потенциал совпадает с ϕ_1 (то есть $\phi_1 = \xi$). Поскольку общий потенциал $\phi = \phi_0 + \phi_1$, то $\phi = \phi_0 + \xi$.

В целом электронейтральный комплекс называется мицеллой. Противоионы, находящиеся на очень близком расстоянии (порядка 1—2 молекул от ядра), прочно удерживаются электростатическими и адсорбционными силами вблизи его поверхности. Остальные противоионы, отстоящие от ядра на большом расстоянии, преодолевая потенциальную энергию поля поверхности и благодаря молекулярному тепловому (броуновскому) движению, отдаляются от нее, образуя диффузную часть двойного электрического слоя.

Ядро и прочно связанные с ним противоионы (рис. 2) представляют собственно коллоидную частицу, несущую в отличие от мицеллы электрический заряд [1]. Из этого следует, что мицелла всегда является электрически нейтральной, а частица — заряженной. Явное противоречие. Тогда становится неясным, как же мицелла — первообразование частицы — в дальнейшем превращается в частицу и как может рассчитываться баланс сил притяжения и отталкивания, рассматриваемый в теории ДЛФО [2].

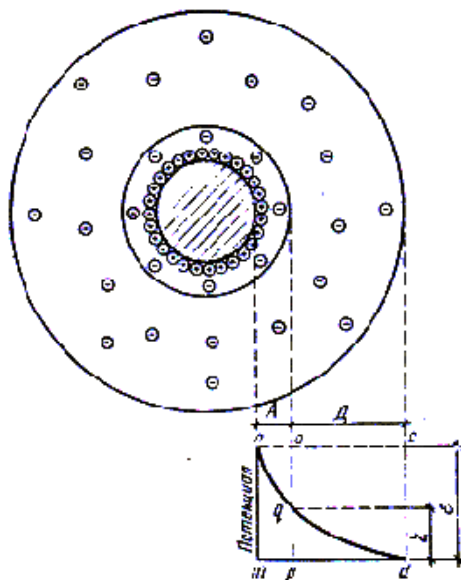
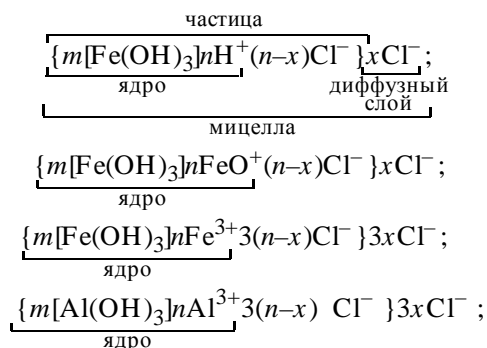


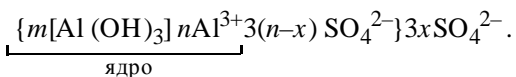
Рис. 2. Строение мицеллы: А — адсорбционный слой; Д — диффузионный слой; ϵ — термодинамический потенциал; ξ — электрокинетический потенциал.

Из приведенного выше [1, 3, 4] механизма образования и строения мицеллы следует, что вследствие физического (адсорбционного) взаимодействия мельчайших частиц (атомов, молекул, ионов и др.) образуется ядро. На его поверхности сорбируются потенциалопределяющие ионы. К электрически заряженному ядру притягиваются ионы противоположного знака (противоионы), которые компенсируют заряд ядра. Противоионы образуют два слоя: первый находится на расстоянии 1—2 молекул от ядра, второй образует диффузную часть ДЭС [Штерн, 1924].

Подобный взгляд на механизм образования и строения мицеллы был сформирован еще в начале 20 века (1924 г.) под воздействием тогдашних достижений в теории растворов Дебая–Хюккеля–Онзагера. Однако с тех пор прошло почти 100 лет. Наука развивается стремительными темпами и достигла больших успехов, особенно в области неорганической химии, кристаллохимии, химии воды и водных растворов и др. Поэтому сегодня возникает целый ряд вопросов относительно образования и структуры мицеллы — этого первого “кирпича” в строении здания новой “твердой фазы”, характеризующейся границей раздела частица—дисперсионная среда.

Образование мицеллы происходит в дисперсионной среде, где наряду с зарождением новой фазы дисперсной частицы обязательно протекают процессы взаимодействия между частицей и средой (сольватация — гидратация, гидролиз, ионный обмен и др.). Последние исследователями, как правило, игнорировались, и процесс образования коллоидно-дисперсных частиц рассматривался как чисто физический [1—4]. Игнорирование этих процессов привело к неверному истолкованию механизма образования мицеллы и ее структуры. Об этом свидетельствует различное написание ее формул. Рассмотрим это на примере написания формулы для хлоридов алюминия и железа:



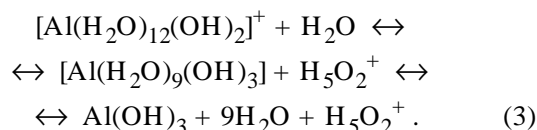
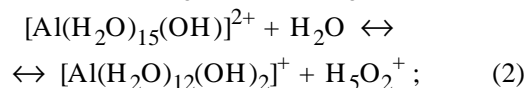
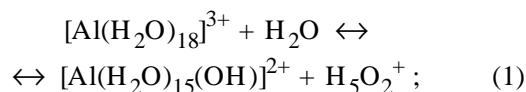


Из написания этих формул следует, что состав ядра во всех случаях неодинаковый. Разными являются потенциалоопределяющие ионы — H^+ , FeO^+ и Fe^{3+} в случае хлорида железа. Нельзя согласиться с тем, что центральной частью ядра является $\text{Fe}(\text{OH})_3$, тогда как известно, что конечный продукт гидролиза — гетит ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$). Также поразному представляется структура противоионов (ее внутренняя и диффузная части). Причем количественное распределение хлорид-иона между внутренней и диффузными частями обозначается неопределенными (неизвестными) числами ($n-x$) и x . Поэтому не известно, какая доля x образует внутренний слой, а какая — диффузный. Таким образом, состав мицеллы является неопределенным, умозрительно представляемым как двойной электрический слой. Также не ясно в связи с этим, как можно осуществлять точные математические расчеты баланса сил притяжения и отталкивания в современной теории устойчивости коллоидных систем [2].

Не понятно также и то, почему одни и те же ионы (например, Cl^- или SO_4^{2-}), имея одинаковые размеры и находясь в одинаковых условиях (температура, концентрация, диэлектрическая проницаемость, pH среды и др.) образуют разные слои (внутренний и внешний диффузный) ДЭС. Ведь все они имеют одинаковые силы притяжения и отталкивания, подвержены одинаковой интенсивности броуновского движения в дисперсионной среде одинаковой вязкости. Также при образовании гидрозолей не учитываются состояние и свойства дисперсионной среды (воды), которые могут изменяться под воздействием различных процессов (ассоциация молекул воды, гидратация, гидролиз, ионный обмен и др.).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. При рассмотрении структуры мицеллы и механизма ее образования следует исходить из свойств коллоидной системы, физико-химических процессов, протекающих в ней, а также из структуры образующейся коллоидно-дисперсной фазы. В качестве примера рассмотрим, как образуется коллоидно-дисперсная фаза при коагуляционной очистке воды, когда в качестве коагулянта используют сульфат алюминия [5, 16].

В процессе приготовления рабочих растворов сульфата алюминия первоначально происходит гидратация его молекул, а также ступенчатый гидролиз соли согласно схеме:



В разбавленных водных растворах при отсутствии комплексообразователей при $\text{pH} < 3$ ион алюминия [6, 7] существует в виде комплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$ октаэдрической структуры (рис. 3).

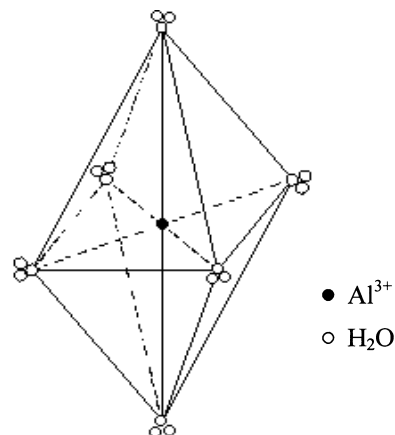


Рис. 3. Модель структуры акваионов $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$.

В вершинах октаэдра находятся по три молекулы воды, образуя две координационные сферы. Очевидно, что подобные триады воды содержатся и в дисперсионной среде — воде [8].

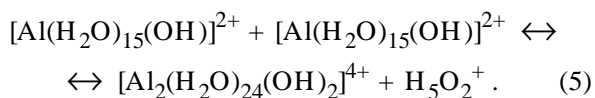
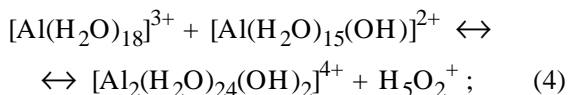
Каждая из шести молекул воды первой координационной сферы связана водородными связями с двумя молекулами воды второй сферы [9]. Обмен молекул воды, координированных ионами алюминия, протекает по диссоциативному механизму. Время жизни молекул воды в гидратной сфере иона алюминия при 25°C составляет 4.5 с [10], величина комплекса — приблизительно 0.8 нм (размеры комплексов здесь и далее установлены расчетным путем).

Методом ЯМР на протонах ^{17}O и ^{27}Al определена гидратация иона Al^{3+} в водных растворах и установлен механизм гидролиза [11] с образованием мономеров и димеров по реакциям (1) и (4). В разбавленных водных растворах с концентрацией ионов алюминия не более 10^{-3} г-ион/дм³ при $\text{pH} > 3$

образуются молекулярные гидроксокомплексы [12] по схеме (1).

В интервале значений pH 3.8—4.9 гидролиз ионов алюминия Al^{3+} протекает по первой степени (1) с образованием аквагидроксокомплексных ионов $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$. При pH 5—5.6 преимущественно образуются ионы $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$ по второй ступени гидролиза (2). Осаждение гидроксида алюминия происходит в интервале значений pH 5—11. При значениях pH 6.5—7, то есть в условиях коагуляционной очистки воды, в дисперсионной среде (воде) может оставаться в растворенном состоянии в виде приведенных выше ионов достаточное количество алюминия. Это способствует повышению содержания остаточного алюминия в очищенной воде и, таким образом, ухудшению ее качества.

В более концентрированных растворах при $C_{Al^{3+}} > 10^{-3}$ г-ион/дм³ в зависимости от соотношения концентраций OH^- и Al^{3+} (α_0) существуют мономерные и полимерные ионы. Скорость превращений по схемам (1)—(3) зависит от ряда факторов: концентрации реагирующих веществ, температуры, ионного состава и pH среды. Увеличение концентрации алюминия и соотношения $\alpha_0 = \text{моль } OH^- / Al^{3+}$ способствуют протеканию реакции гидротитической полимеризации, например, димеризации по схемам:



В результате реакций полимеризации (4) и (5) образуются димеры $[Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2](SO_4)_2$, структура которых состоит из двух октаэдров, соединенных посредством гидроксид-ионов по ребру (рис. 4). В центре каждого октаэдра находятся два атома алюминия в окружении шести атомов кислорода. Величина димерных аквагидроксокомплексов составляет ~1.5 нм. На протекание реакций гидролиза и полимеризации значительное влияние оказывает концентрация алюминия в водном растворе и pH среды. В итоге могут образоваться более полимеризованные аквагидроксокомплексы — тетрамеры $[Al_4(H_2O)_{36}(OH)_6]^{6+}$ и шестиядерные полимерные комплексы $[Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]^{6+}$, структура которых подобна структуре минерала гидраргиллита. Связь между двумя атомами алю-

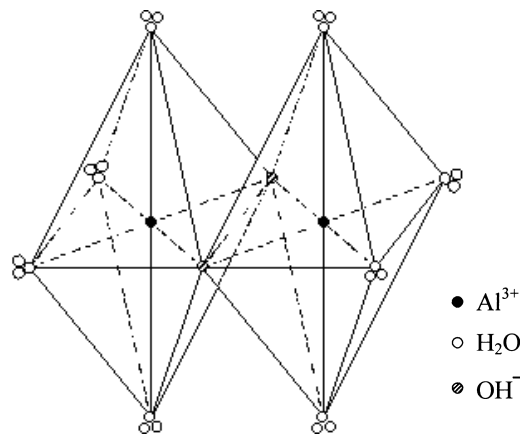
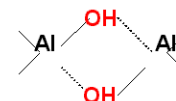


Рис. 4. Модель структуры димера $[Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2]^{4+}$.

миния осуществляется посредством диоловой группы (двумя ол-группами):



Величина этих алюминиевых аквагидроксокомплексов составляет соответственно ~3 и ~4.5 нм.

В гидраргиллите каждый атом алюминия окружен шестью группами OH^- , которые вследствие d^2sp^2 -гибридизации орбиталей алюминия образуют его внутреннюю сферу и располагаются по вершинам октаэдра. Гидраргиллит имеет слоистую структуру (рис. 5).

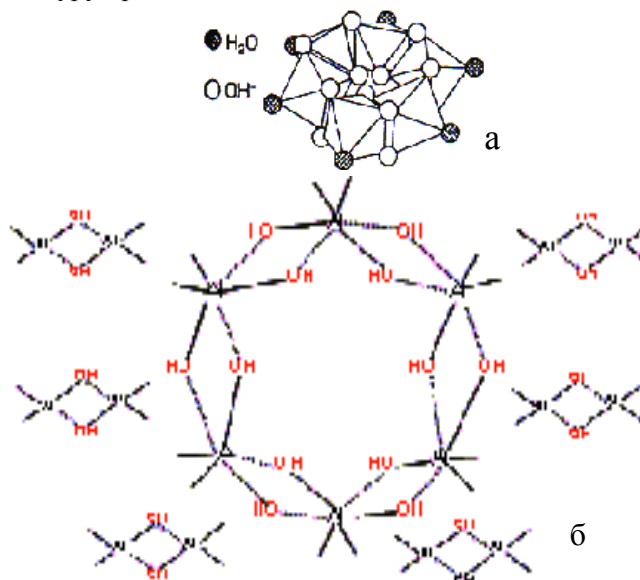


Рис. 5. Фрагмент структуры гидраргиллитового шестиядерного аквагидроксокомплекса, где *a* — оксонометрическое, *б* — схематическое изображение.

Каждый слой построен из Al-октаэдров, сочлененных между собой ребрами так, что образуются кольца шестиядерных алюминиевых аквагидроксикомплексов. По Берналу и Мего в гидрагиллите группы OH^- нижнего слоя накладываются на такие же группы верхней части (рис. 6).

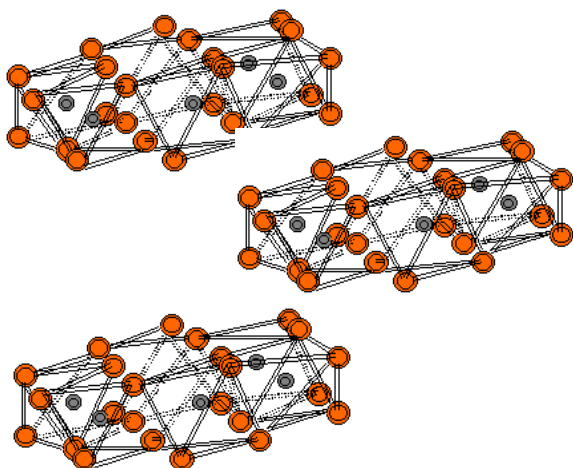


Рис. 6. Схема структуры гидрагиллита, состоящего из трех шестиядерных аквагидроксикомплексов $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, сочлененных посредством водородной связи.

При этом образуется трехслойный аквагидроксикомплекс $\{[\text{Al}_6(\text{OH})_{18}][\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]_2\}(\text{SO}_4)_3$, представляющий собой мицеллу — первый “кирпич” в строении твердой фазы гидрагиллита, характеризующейся поверхностью раздела жидкое — твердое [13—15].

Таким образом, мицелла состоит из шести молекул гидроксида алюминия внутреннего слоя, объединенных в шестиядерную кольцевую структуру (рис. 5). Сверху и снизу у этого слоя расположены два кольца шестиядерных аквагидроксикомплексов с зарядом +6, уравновешенных тремя сульфатными группами. Последние в результате последующего гидролиза удаляются из структуры мицеллы. Размер мицеллы составляет ~ 15 нм.

Коагуляция мицелл осуществляется путем гидролитического взаимодействия верхнего и нижнего слоев или по боковым ребрам октаэдров с сочленением этих слоев или мицелл водородными связями.

Одновременно может происходить такое взаимодействие мицелл с димерами и другими полиядерными аквагидроксикомплексами алюминия. В результате мицеллярные образования могут приобретать различный заряд поверхности в зависи-

мости от того, что сорбируется на поверхности коллоидной частицы. Если сорбируются димерные аквагидроксикомплексы $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2]^{4+}$, то это будет заряд +4, а в случае тетрамеров $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ или шестиядерных алюминиевых аквагидроксикомплексов $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ — +6. Поскольку эти комплексы могут сорбироваться на различных активных участках поверхности мицеллярных агрегатов, то электрический заряд поверхности имеет дискретный (мозаичный) характер, то есть образуются отдельные электрически заряженные участки поверхности. Эти заряженные участки, несущие на себе электроположительный заряд, являются активными центрами. На последних возможна сорбция других частиц неорганического и органического происхождения. Активные центры образуют также гидратированные вершины октаэдров, которые еще не вступили в гидролитическое взаимодействие, но постоянно осуществляется диссоциация молекул воды $3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2^+ + \text{OH}^-$, о чем говорилось выше. Образование оксониевых ионов на поверхности также способствует ионизации поверхности и приданию ей положительного заряда.

Дискретное (мозаичное) распределение зарядов на поверхности мицеллы не позволяет утверждать об образовании двойного электрического слоя, как это принято в современной коллоидной химии (образование ДЭС по Штерну, что было рассмотрено в начале статьи).

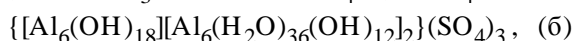
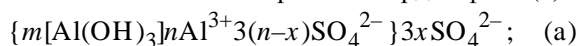
Мицеллы астабилизированного золя, находясь на близком расстоянии или сближаясь в результате броуновского движения на достаточно близкое расстояние под действием ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярного притяжения и последующего гидролитического взаимодействия, сочленяются посредством водородной связи в шарообразные агрегаты золя размером ~ 120—150 нм. Сочленение происходит по вершинам и ребрам октаэдров, входящих в структуру мицелл.

Вследствие наличия на поверхности частиц заряженных полиядерных алюминиевых аквагидроксикомплексов и возникающего электростатического заряда благодаря броуновскому движению существуют силы отталкивания. Последние оказывают стабилизирующее действие на коллоидный золь. Стабилизации коллоидов способствуют также их гидратные оболочки, малая концентрация частиц в коллоидной системе и низкая интенсивность их броуновского движения.

В результате коагуляции шарообразных агрегатов образуются цепочные структуры, которые

затем трансформируются в хлопья значительных размеров (порядка нескольких миллиметров и более). Последние, будучи подверженными действию сил земного притяжения, оседают на дно отстойника. Это приводит к астабилизации коллоидной системы.

ВЫВОДЫ. Таким образом, сопоставляя структуру мицеллы исходя из представлений ДЭС (а) и кристаллохимического строения твердой фазы (б):



можно отметить следующие существенные различия:

– ядро состоит не из неизвестного числа m молекул гидроксида алюминия и неизвестного числа n потенциалопределяющих ионов Al^{3+} (а), а из шести молекул гидроксида алюминия, образующих шестиатомное алюминиевое кольцо гидраргиллитовой структуры (б). Таким образом, образуется фрагмент структуры минерала гидраргиллита;

– на поверхности ядра сорбируются непотенциалопределяющие ионы Al^{3+} (они в условиях гидролиза не существуют при таких значениях концентраций и pH) и неопределенное количество $3(n-x)\text{SO}_4^{2-}$, а сверху и снизу располагаются также кольцевые шестиядерные алюминиевые аквагидроксокомплексы с зарядом +6, которые уравниваются тремя ионами SO_4^{2-} (б). Одновременно могут сорбироваться также димерные алюминиевые аквагидроксокомплексы с зарядом +4;

– заряд мицеллы не +3 (а), а +6 и более в случае сорбции димерных алюминиевых аквагидроксокомплексов и оксониевых ионов;

– электрический заряд мицеллы представляет не сплошь однороднозаряженную поверхность, а дискретно (мозаично) рассредоточен по всей поверхности. На ранних этапах зарождения твердой фазы заряд формируется за счет сорбции димерных и полиядерных алюминиевых аквагидроксокомплексов, а на более поздних — за счет электростатического электричества, возникающего вследствие броуновского движения частиц в дисперсионной среде, а также благодаря сорбции на поверхности частиц оксониевых ионов.

РЕЗЮМЕ. Наведено нову модель структури ліофільного колоїду — гідроксиду алюмінію. Підставою для

побудови цієї моделі є кристалохімічна будова гідраргеліту — твердої фази, що зароджується, та хімічні перетворення, що супроводжують цей процес у колоїдній системі. Розглянуто генезис електричного заряду наноміцелярних структур.

SUMMARY. The new model of structure liophilic colloidal oxyhydroxide aluminium is submitted. The basis for construction of this model are crystalchemical structure of hydrargelut — arising solid phase and the chemical transformations accompanying this process in colloidal system. Genesis of an electric charge of nanomicellar structures is considered.

1. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. -М.: Химия, 1976.
2. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. -М.: Наука, 1986.
3. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. -Л.: Химия, 1984.
4. *Колоїдна хімія / Під ред. Л.С. Воловик, С.І. Ковалевської, В.В. Манк та ін.* -Київ: Наук. думка, 1999.
5. *Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. -Л.: Химия, 1987.
6. *Frantiello A., Lee R.E., Nishida V.M., Shuster R.E.* // J. Chem. Phys. -1968. -**48**, № 8. -P. 3705.
7. *Silveria A., Margues M.A., Margues N.M.* // С. г. Acad. Sci. -1961. -**252**, № 25. -P. 3983.
8. *Фрицман Э.Х.* Природа воды. Тяжелая вода. -Л.: ОНТИ – Химтеорет, 1935.
9. *Veillard H.* // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 2. -P. 608.
10. *Fiat D., Cornic R.E.* // Ibid. -1968. -**90**, № 3. -P. 608.
11. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
12. *Takahashi A.* // J. Phys. Soc. Japan. -1968. -**24**. -P. 657 (Цит. по РЖХим, 1969. -4Б379).
13. *Коллоидно-химические основы наноауки / Под ред. А.П. Шпака, З.Р. Ульберг.* -Киев: Академперіодика, 2005.
14. *Запольский А.К.* Физико-химическая теория коагуляционной очистки воды. -Киев: НУПТ, 2010.
15. *Nanoscience. Colloidal and Interfacial Aspects / Ed. by V.M. Starov.* Loughborough University Leicestershire, United Kingdom, 2010 by Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton London New York // Sections IX. Appl. of Nanocolloids. Ch. 37. Role of Nanostructures in the Process of Water Treatment by Coagulation, A.K. Zapolskiy. -P. 1093—1129.
16. *Запольский А.К.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 10. -С. 89—96.