

## 实验十四 溶胶的制备及稳定性

### 一、实验目的

学习溶胶制备的基本原理，并掌握制备溶胶的主要方法；了解影响溶胶稳定性的主要因素。

### 二、实验原理

溶胶系指极细的固体颗粒分散在液体介质中的分散体系，其颗粒大小约在 1nm 至 1 $\mu$ m 之间，若颗粒再大则称之为悬浮液。要制备出比较稳定的溶胶或悬浮液一般须满足两个条件：①固体分散相的质点大小必须在胶体分散度的范围内；②固体分散质点在液体介质中要保持分散不聚结，为此，一般需加稳定剂。

制备溶胶或悬浮液原则上有两种方法：①特大块固体分割到胶体分散度的大小，此法称分散法；②使小分子或离子聚集成胶体大小，此法称为凝聚法。

#### (1) 分散法

分散法主要有 3 种方式，即机械研磨、超声分散和胶溶分散。

①**研磨法**。常用的设备主要有胶体磨和球磨机等。胶体磨有两片靠得很近的磨盘或磨刀，均由坚硬耐磨的合金或碳化硅制成。当上下两磨盘以高速反向转动时(转速约 5000~10000 转·分<sup>-1</sup>)，粗粒子就被磨细。在机械研磨中胶体磨的效率较高，但一般也只能将质点磨细到 1 $\mu$ m 左右。

②**超声分散法**。频率高于 16000 Hz 的声波称为超声波。高频率的超声波传入介质，在介质中产生相同频率的疏密交替，对分散相产生很大撕碎力，从而达到分散效果。此法操作简单，效率高，经常用作胶体分散及乳状液的制备。

③**胶溶法**。胶溶法是把暂时聚集在一起的胶体粒子重新分散而成溶胶。例如，氢氧化铁、氢氧化铝等的沉淀实际上是胶体质点的聚集体，由于制备时缺少稳定剂，故胶体质点聚在一起而沉淀。此时若加入少量电解质，胶体质点因吸附离子而带电，沉淀便会在适当地搅拌下重新分散成溶胶。

有时质点聚集成沉淀是因为电解质过多，设法洗去过量的电解质也会使沉淀转化成溶胶。利用这些方法使沉淀转化成溶胶的过程称为胶溶作用，胶溶作用只能用于新鲜的沉淀。若沉淀放置过久，小粒经过老化，出现粒子间的连接或变成了大的粒子，就不能利用胶溶作用来达到重新分散的目的。

#### (2) 凝聚法

主要有化学反应法及更换介质法。此法的基本原则是形成分子分散的过饱和溶液，控制条件，使不溶物在成胶体质点的大小时析出。此法与分散法相比不仅在能量上有利，而且可以制成高分散度的胶体。

①**化学反应法**。凡能生成不溶物的复分解反应、水解反应以及氧化还原反应等皆可用来制备溶胶。由于离子的浓度对溶胶的稳定性有直接影响，在制备溶胶时要注意控制电解质的浓度。

②**改换介质法**。此法系利用同一种物质在不同溶剂中溶解度相差悬殊的特性，使溶解于良溶剂中的溶质，在加入不良溶剂后，因其溶解度下降而以胶体粒子的大小析出，形成溶胶。此法制作溶胶方法简便，但得到的胶体粒子不太细。

在溶胶中，分散相质点很小，这就使得溶胶具有许多与小分子溶液和粗分散体系不同的性质。这种性质主要有动力性质(包括布朗运动、扩散与沉降等)、光学性质(包括光散射现象等)、流变性质、电性质、表面性质以及由许多性质所决定的稳定性。本实验中只安排了一些小实验以使读者有感性认识。

根据胶体体系的动力性质可知，强烈的布朗运动使得溶胶分散相质点不易沉降，而具有一定的动力稳定性。但是由于分散相有大的相界面，故又有强烈的聚结趋势，因而这种体系又是热力学不稳定体系。此外，由于多种原因胶体质点表面常带有电荷，带有相同符号电荷的质点不易聚结，从而提高了体系的稳定性。带电质点对电解质十分敏感，在电解质作用下胶体质点因聚结而下沉的现象称为聚沉。在指定条件下使某溶胶聚沉时，电解质的最低浓度称为聚沉值，聚沉值常用 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示。

影响聚沉的主要因素有反离子的价数、离子的大小及同号离子的作用等。一般来说，反离子价数越高，聚沉效率越高，聚沉值越小，聚沉值大致与反离子价数的 6 次方成反比。同价无机小离子的聚沉能力常随其水合半径增大而减小，这一顺序称为感胶离子序。与胶体质点带有同号电荷的 2 价或高价离子对胶体体系常有稳定作用，即使该体系的聚沉值有所增加。此外，当使用高价或大离子聚沉时，少量的电解质可使溶胶聚沉；电解质浓度大时，聚沉形成的沉淀物又重新分散；浓度再提高时，又可使溶胶聚沉。这种现象称为不规则聚沉。不规则聚沉的原因是，低浓度的高价反离子使溶胶聚沉后，增大反离子浓度，它们在质点上强烈吸附使其带有反离子符号的电荷而重新稳定；继续增大电解质浓度，重新稳定的胶体质点的反离子又可使其聚沉。

向溶胶中加入少量的高分子化合物时常使稳定性降低或破坏，这种作用前者称为敏化作用，后者称为絮凝作用。但是，当加入的高分子化合物浓度较大时，则常可提高溶胶的稳定

性，这种作用称为高分子的保护作用。一般认为，絮凝作用的机理是吸附在质点表面上的高分子长链可能同时吸附在其它质点的空白表面上，从而将多个质点拉在一起，导致絮凝。而高分子浓度大时质点表面可完全被吸附的高分子化合物覆盖，质点间不再能被拉扯到一起，从而产生保护作用。

### 三、实验仪器设备及流程

72 型分光光度计，显微镜(带暗视场聚光镜)，3~5mW 氦氛激光管。

滴定管，烧杯，试管，量筒，锥形瓶，移液管。

三氯化铁，氢氧化钠，偏钒酸铵，硫黄粉，乙醇(95%)，松香，硫酸，硫代硫酸钠，硝酸银，碘化钾，碳酸钾，铁氰化钾，硝酸钾，硝酸钡，硝酸铝，活性白土，水解聚丙烯酰胺，火棉胶，硫酸钾。

### 四、实验操作步骤

#### (1) 溶胶的制备

##### ① 胶溶法

氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 溶胶的制备。取 5ml 20% $\text{FeCl}_3$ 放在小烧杯中，加水稀释到 50ml，然后用滴管逐滴加入 10% $\text{NH}_4\text{OH}$ 到稍微过量为止。过滤生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，用蒸馏水洗涤数次。将沉淀放入另一烧杯中，加 10ml蒸馏水，再用滴管滴加约 10 滴左右的 20% $\text{FeCl}_3$ 溶液，并用小火加热，最后得到棕红色透明的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。

五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ )溶胶的制备。用台秤称取 2g偏钒酸铵置于研钵中，加入少量浓盐酸(约 4ml)并研磨之。生成的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 沉淀转移到滤纸上并用蒸馏水洗，直到有棕红色的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 溶胶透过滤纸时为止。然后将 $\text{V}_2\text{O}_5$ 沉淀用蒸馏水冲洗到烧杯中，不久便有棕色的五氧化二钒溶胶生成。将此溶胶加热可提高其分散度。 $\text{V}_2\text{O}_5$ 溶胶的胶粒形状是棒状的，在轻轻搅动时，可观察到丝状的流动形式出现，这也证明胶粒是棒状的。

##### ② 改换介质法

硫溶胶的制备。取少量硫黄放在试管中加 2ml 酒精，加热至沸腾，使硫黄充分溶解。趁热将上部清液倒入盛有 20ml 水的烧杯中，并搅动之，得到硫溶胶。注意观察出现的现象。

松香溶胶的制备。配制 2%的松香-乙醇溶液，用滴管将溶液逐滴地滴入到盛有蒸馏水的烧杯中，同时剧烈搅拌，可得到半透明的溶胶。如果发现较大的质点，须将溶胶再过滤 1 次，然后观察所得的结果。

##### ③ 化学反应法

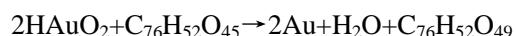
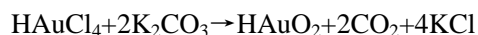
**硫溶胶的制备(氧化还原法)。**取 1ml 浓度为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 1ml浓度为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，然后将两溶液各冲稀到 10ml 后混合，待观察到溶液开始混浊时倒入一干净的试管，透过光线观察溶胶颜色的变化。当溶胶混浊增加到盖住颜色时(约需几分钟)，再把溶液冲稀一倍继续观察溶胶的颜色变化。记下溶胶颜色随时间变化的情况。

**氢氧化铁溶胶的制备(水解法)。**在一个 500ml的烧杯中加入 250ml蒸馏水并加热至沸腾，在不断搅拌下滴加 1ml 34%的 $\text{FeCl}_3$ 溶液，溶液变成暗红棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。然后对此溶胶进行渗析，除去电解质杂质。渗析的方法是按下列步骤先做一个渗析用的火棉胶袋：将一个 500ml 的锥形瓶洗净烘干，将火棉胶液倒入锥形瓶中，倾斜锥形瓶并慢慢地转动，使锥形瓶均匀地沾上一层胶液，然后倒出过剩的火棉胶。当火棉胶干后(指不沾手)，将瓶口的胶膜剥离开一小部分，从此剥离口慢慢地加入蒸馏水，胶袋逐渐与瓶壁剥离。取出胶袋，在蒸馏水中浸泡数小时。

将上面制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶倒入火棉胶袋，并悬挂在盛有蒸馏水的大烧杯中，每小时换一次蒸馏水，直到用  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液检验水中无 $\text{Cl}^-$ 时渗析便可结束。

**碘化银(AgI)溶胶的制备(复分解法)。**在两锥形瓶中分别准确地加入 5ml  $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 和 5ml  $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液，在盛有KI溶液的瓶中再准确地用滴定管滴加 4.5ml  $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液。在另一盛有 $\text{AgNO}_3$ 溶液的瓶中再准确地滴加 4.5ml  $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液。观察此两锥形瓶中AgI溶胶透射光及散射光颜色的变化。

**金溶胶的制备(氧化还原法)。**用浓度为  $0.36\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钾溶液中和 5ml的金氯酸溶液(浓度为每升溶液含  $6\text{g H AuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )，到中性或弱碱性时加水稀释到 100ml，并加热至沸。然后逐滴滴加新配制的丹宁溶液(1%)，直到溶液出现红色为止。反应可用以下反应方程式表示：



另一种制备金溶胶的方法是将 120ml 蒸馏水在烧杯中加热至沸腾，然后加入 2.5ml金氯酸溶液(浓度同前)和 2.5ml碳酸钾溶液(浓度为  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，使溶液继续沸腾，再用移液管迅速加入 4ml 甲醛溶液(此甲醛溶液是用 0.3ml 40%的甲醛溶液，用水冲稀到 100ml制备的)，同时不断地搅拌。大约 30s后反应开始，溶液先变淡紫色，然后变成深红色，连续搅拌直到红色出现。

**银溶胶的制备。**取 100ml蒸馏水加入 4ml  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液，然后再加1~2ml 的 1%丹宁酸溶液，将它们混匀并加热到  $70\sim 80^\circ\text{C}$ ，然后加入 2ml 的 1% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液不断地搅拌，

Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>被丹宁酸还原成Ag，生成茶色的Ag溶胶。

## (2) Tyndall 现象和 Brown 运动的定性观察

### ①Tyndall 现象的观察

将一束光线通过胶体溶液，在与光束前进方向相垂直的侧向上观察，可以看到一个混浊发亮的光柱，这种乳光现象被称作 Tyndall 现象，它是胶体粒子强烈散射光线的结果。

观察 Tyndall 现象的装置可以是很简单的：在一分为两格的暗盒中，一格内装一普通大度数白炽灯，正对灯泡方向的隔板上开一小孔；另一格的上方开一直径略大于通试管的孔，试管插入时应正在隔板小孔的前方；侧向开一观察孔。实验时将溶胶加入试管中，插入暗盒上方孔内，从侧孔观察即可。若使用 3~5mW 激光管更为方便，不加暗盒即可观察。

本实验观察前述已制备好的松香溶胶和 AgI 溶胶的 Tyndall 现象。

### ②Brown 运动的观察

用暗视野显微镜可以观察到胶体质点的光散射及Brown运动。其具体方法是：在一干净的凹形载片上，放几滴制备好的金溶胶、银溶胶或V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶胶(注意，所滴溶胶要稀释到合适的浓度才利于观察)，盖上玻璃盖片，注意应避免有气泡；然后在带有暗视野的显微镜下进行观察，可以看到溶胶质点所发出的散射光点，在不停地作Brown运动。若图像不清晰，则最好用油镜头进行观察。

## (3) 溶胶的稳定性

### ①聚沉值的测定

测定聚沉值的溶胶一般都应经渗析纯化。根据使溶胶刚发生聚沉时所需电解质溶液的体积V<sub>1</sub>、电解质溶液的浓度c和溶胶的体积V<sub>2</sub>可计算出聚沉值

$$\text{聚沉值} = \frac{cV_1}{V_1 + V_2}$$

Fe(OH)<sub>3</sub>溶胶聚沉值的测定。用移液管向 3 个干净并烘干的 100ml 锥形瓶中各移入 10ml 经过渗析的Fe(OH)<sub>3</sub>溶胶，然后分别以NaCl溶液(0.2 mol·L<sup>-1</sup>)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液(0.2 mol·L<sup>-1</sup>)及K[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液(0.001mol·L<sup>-1</sup>)滴定锥形瓶中的Fe(OH)<sub>3</sub>溶胶。每滴 1 滴电解质溶液，都必须充分搅动，直到溶胶刚刚产生浑浊为止。记下此时所需各电解质溶液的体积数，计算聚沉值。

### ②溶胶的相互聚沉作用

一般来说电性相同的胶体相互混合后胶体的稳定性没有变化(有例外)。但若将电性相反的两种胶体混合，则发生聚沉这种现象称作互沉现象。聚沉的程度与两种胶体混合的比例有关：在等电点附近沉淀最完全；若两种胶体比例相差很大，沉淀则不完全。上述现象的主要

原因是电荷的相互中和；此外，两种胶体上的稳定剂也可能相互作用形成沉淀，从而破坏了胶体的稳定性。胶体的互沉现象并不限于疏液胶体，缔合胶体、大分子胶体等皆有此性质。

●取本实验中(见本实验 1 中③)制备的两种 AgI 溶胶各 5ml，在试管中混合，观察 AgI 溶胶的互沉现象并记录之。

●取 5ml 红色金溶胶(见本实验 1 中③)放入一干净的试管，再加入 5ml 已渗析过的氢氧化铁溶胶并摇匀，观察金溶胶的颜色变化及氢氧化铁溶胶的凝聚现象。

### ③保护作用

在溶胶中加入少量亲液胶体或缔合胶体，使溶胶对电解质的稳定性显著提高的现象称为保护作用。

选取 5ml 前面实验中所制备的溶胶，如 Fe(OH)<sub>3</sub> 溶胶等，分别与 1% 明胶溶液 5ml 混合均匀。按实验(3)①中的方法测定各种电解质对溶胶的聚沉值，并与未加明胶时得到的聚沉值相比较。

### ④高分子化合物的絮凝作用

许多高分子化合物能直接引起溶胶聚沉，称此为高分子的絮凝作用。能起絮凝作用的高分子叫高分子絮凝剂。早期使用的高分子絮凝剂多是高分子电解质，它们的作用主要是电性中和。若高分子电解质的大离子与胶体所带电荷相反，则能发生互沉作用，有时也会由于电性中和促进其它电解质的聚沉作用。后来发现，电性中和作用并非高分子絮凝作用的唯一因素，一些非离子型高分子(如聚氧乙烯，聚乙烯醇)，甚至某些带同号电荷的高分子电解质，也能对胶体起絮凝作用。其原因是高分子浓度较稀时，吸附在质点表面的高分子长链可能同时吸附在另一质点表面上，以“搭桥”的方式将 2 个或更多的质点拉在一起导致絮凝。

●聚丙烯酰胺对白土悬浮液的絮凝。取 4 个 10ml 的量筒，各加 5ml 浓度为 1% 的活性白土悬浮液；然后分别加入浓度为 0.1% 的聚丙烯酰胺溶液，其量依次为 5ml、1ml、0.5ml、0ml，摇匀静置观察各试管中白土絮凝情况，并记录之。

●水解聚丙烯酰胺(HPAM)对 AgI 溶胶的絮凝作用。取 0.01 mol·L<sup>-1</sup> KI 溶液 90ml，用滴定管慢慢滴入 100ml 浓度为 0.01 mol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 溶液，并充分搅拌均匀。取 10 支 25 ml 具塞量筒，分别用移液管移入 20 ml 上面制备的 AgI 溶胶，再分别加 0.1 ml、0.2 ml、0.5 ml、0.7 ml、0.8 ml、1.0 ml、1.2 ml、1.4 ml……浓度为 0.02% 水解聚丙烯酰胺溶液(分子量 M~10<sup>6</sup>)，然后在每支量筒中加蒸馏水至满刻度。将塞子塞紧后，各支量筒上下倒置约 10 次，静置 1h；从液面下(靠底部约 2cm 处)吸取 5ml 量筒内液体，用 72 型分光光度计测定每一量筒内液体的吸光度(用 420nm 波长，以蒸馏水为空白液)。

由于高分子的最佳絮凝浓度与所用的水解聚丙烯酰胺的分子量大小、水解度、所用溶胶的性质及浓度有关。因而所加入的水解聚丙烯酰胺的量，要因条件而异，作适当变动。

## 五、数据处理

- (1) 根据实验结果总结制备溶胶的方法。
- (2) 求出各电解质对溶胶的聚沉值的作用进而讨论电解质反离子价数对溶胶聚沉的影响。
- (3) 以水解聚丙烯酰胺(HPAM)浓度为横坐标，絮凝效率  $Ar$  为纵坐标作图，求出最佳絮凝值。

$$Ar = \frac{\text{加HPAM后溶胶的吸光度}}{\text{未加HPAM溶胶的吸光度}}$$

- (4) 详细记录各实验中观察到的现象，并加以解释。
- (5) 根据实验结果讨论亲液胶体的保护作用及高分子对溶胶的絮凝作用。

## 六、分析讨论题

1. 什么是溶胶、Tyndall 现象和 Brown 现象？
2. 什么是溶胶的稳定性？影响因素有哪些？