

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

A. KOORITS

PINDNÄHTUSED
JA
ADSORPTSIOON

TARTU 1960

A-23236I

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

ANORGAANILISE KEEMIA KATEEDER

A. KOORITS

PINDNÄHTUSED
JA
ADSORPTSIOON

TARTU 1960

2

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

46817^a

Vastutav toimetaja V. Past
Korrektor E. Oja

=====
TRÜ Rotaprint 1960. Trükipoognaid 2,3.
Tir. 250 eks. MB 04715. Tell. nr. 369.

Hind rbl. 0.75

E E S S Ö N A.

Abimaterjalid on mõeldud üliõpilaste iseseisva töö soodustamiseks laboratoorsete tööde ettevalmistamisel teemal "Pindnähtused ja adsorptsioon". Esimeses osas on antud füüsikalise ja kolloidkeemia laboratooriumides nimetatud teemal teostatavate tööde teoreetilised alused ja lõpus laboratoorsete tööde eeskirjad. Materjalid on kasutatavad kõikide osakondade üliõpilastele, kes õpivad füüsikalist ja kolloidkeemiat.

1. Molekulaarsed tungid pindkihis.

Peendisperssetes süsteemides, (s.o. suure dispersiooni astmega süsteemides) enamuse molekulidest, mis moodustavad dispersse faasi, asetsevad piirpinnal dispersne faas - dispersiooni keskkond. Piirpinnana ei tule mõista ainult faase eraldavat geomeetrilist pinda, vaid reaalselt pindkihti, mille paksus (ρ) vastab mõnekordsele molekuli diameetrile. Molekulid, mis asetsevad pindkihis, erinevad faasi sisemuses olevatest molekulidest oma energeetilise oleku poolest. Faasi sisemuses asetsevat molekuli ümbritsevad ühtlaselt teised samasugused molekulid ja temale mõjuvad vastastikused tõmbetungid on täielikult tasakaalustatud (tungide resultant on võrdne nulliga). Pinnal asetsevatele molekulile mõjuvad teised samasugused molekulid ainult sama faasi poolsest küljest, mistõttu temale mõjuvad tungid pole tasakaalustatud. Ühekülgsel mõju tõttu on molekulaarsete tungide resultant suunatud faasi sisse. Seda pindkihis olevatele molekulidele mõjuvat resultanttungi, arvestatuna 1 cm^2 kohta ning suunatuna pinna normaali suunas, nimetatakse siserõhuks.

Dispergeerimisel, mis on alati seotud uue pinna tekkega, on vajalik täiendav hulk molekule tuua faasi sisemusest pindkihti. Järelikult on vajalik teha tööd, mis on suunatud molekulaartungide vastu. See töö läheb vaba energia tagavara suurendamiseks. Võrreldes nüüd pindkihi pinnaga $S \text{ cm}^2$ (järelikult ruumalaga $S\rho$) vaba energiat F_B sama suure ruumala vaba energia faasi sisemuses (F_V), näeme, et pinnal on vaba energia suurem kui faasi sees. Pinnal on seega vaba energia liig $F = F_B - F_V$.

Sellistes süsteemides, kus eripind, s.o. pinna suhe ruumalasse, on väike, võime selle osa vabast energiast, mis on seotud pinnaga (pinna vaba energia) jätta arvestamata, kuna ta on, võrreldes ruumalasisese vaba energiaga, palju väiksem.

Seevastu aga süsteemides, kus eripind on suur (kolloidlahused, suspensioonid, emulsioonid, poorsed ained jne.) langeb peamine osa vabast energiast pinna vaba energia arvele. Seetõttu süsteemides, kus faasidevaheline piirkond on suur, toimuvad protsessid kas suuremal või vähemal määral seotud pinna vaba energia muutusega.

2. Adsorptsiooni mõiste.

Pinna vaba energia liiga F võime väljendada seosega

$$F = \sigma \cdot S \quad (\dots 1),$$

kus σ - vaba energia liig ühe pinnaühiku kohta,

S - piirpinna suurus.

Vaba energia liiga pinna ühiku kohta σ nimetatakse ka pindpinevuseks. Kuna σ dimensiooniks on erg.cm^2 või dn.cm^{-1} , siis võime matemaatiliselt vaba energia alati asendada pindpinevusega, s.o. tungiga, mis mõjub tangentsiaalselt pinnale ning püüab pinda vähendada. Mõlemal juhul aga σ määratakse kui töö, mida teostatakse molekulaarsete tungide vastu.

Vaatleme piirpinna vedelik-gaas korral neid pinna vaba energia muutusi, mis omavad üldist iseloomu ja on rakendatavad ka teiste piirpindade puhul.

Vastavalt termodünaamika teisele seadusele püüab vaba energia saavutada väiksemat väärtust. Selline iseseisvalt toimuv protsess on võimalik, kui:

- 1) pinna suurus (S) väheneb ja
- 2) pinnaühiku kohta tulev pinna energia liig (σ) väheneb.

Nendest võimalustest on esimene iseloomulik puhtaile vedelikele, teine lahustele.

Puhastes vedelikes, mis koosnevad ühesugustest molekulidest, on molekulaarsete tungide väli püsiv ning σ omab kindlat väärtust. Sellest järeldub, et puhastes vedelikes võib pinna energia väheneda ainult pinna vähenemise arvel.

Lahustes, s.o. süsteemides, mis koosnevad aga kahest või enamast ainet, ei ole ka molekulaarsete tungide väli enam püsiv, vaid on erinev erinevate ainete osakeste vahel. Pinna energia vähenemine lahustes võib toimuda molekulide ümberjaotumise tulemusena. Sellise ümberjaotumise tagajärjel muutub pindkihi koostis, võrreldes ruumala sisese koostisega. Molekulid, mille molekulaartungide väli on nõrgem (vähem polaarsed) jäävad pindkihti, kuna aga tugevama molekulaartungide väljaga molekulid (suurema polaarsusega) asetuvad pindkihist kaugemale. Selle tulemusena vähenebki pinna energia.

Selline komponentide kontsentratsioon muutus kahte faasi eraldavas pindkihis kannab nimetust sorptsioon. Ainet, mille pinnal toimub teise aine kogunemine, nimetatakse sorbendiks ja ainet, mis koguneb, sorptiiviks.

Juhul, kui nimetatud nähtus toimub ainult pinnal, siis nimetatakse teda adsorptsiooniks, kui aga protsess laieneb ka sorbendi sisemusse, siis adsorptsiooniks. Kui sorbent keemiliselt reageerib sorptiiviga, nimetatakse nähtust kemosorptsiooniks. Eespool toodud nähtustest on suurima praktilise tähtsusega adsorptsioon, mille avastas vene keemik T.E. Lovits 1785.a.

3. Adsorptsioon piirpinnal vedelik-gaas ja vedelik-vedelik.

Adsorptsiooni uurimiseks piirpinnal vedelik-gaas ja vedelik-vedelik on vaja teada sõltuvust adsorptsiooni suuruse ja pindpinevuse vahel, sest pindpinevus on suurus, mida me saame küllalt täpselt mõõta. Selle sõltuvuse andis Gibbs järgmise võrrandiga:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (\dots 2),$$

kus Γ - adsorptsiooni suurus mol.cm⁻²,
 σ - pindpinevus erg.cm⁻²,
 c - molaarne kontsentratsioon,

R - gaasi universaalkonstant,

T - absoluutne temperatuur.

Selles võrrandis nimetatakse suhet

$$-\frac{d\sigma}{dc} = G \quad (\dots 3)$$

P.A. Rehbinderi ettepanekul pindaktiivsuseks.

Neid aineid, mis alandavad pindpinevust, nimetatakse pindaktiivseteks. Nimetatud ainete kontsentratsioon suurenedes

$$\frac{d\sigma}{dc} < 0, \text{ kuna } G > 0 \text{ ja } \Gamma > 0.$$

Aine koguneb sel juhul pindkihti ja adsorptsiooni nimetatakse positiivseks.

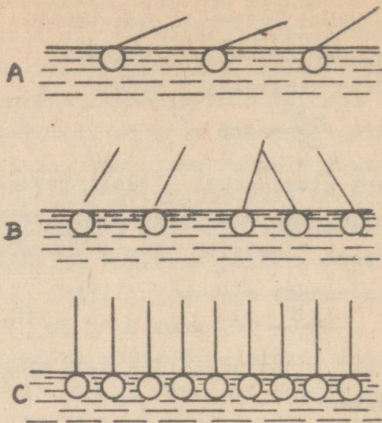
Selle vastu aineid, mis ei muuda pindpinevust või isegi suurendavad viimast, nimetatakse pindinaktiivseteks ja siis

$$\frac{d\sigma}{dc} > 0, \text{ kuna } G < 0 \text{ ja } \Gamma < 0.$$

Siin on adsorptsioon negatiivne ja ainet on pindkihis vähem kui faasi sisemuses.

Pindaktiivse aine molekul on asümmeetrilise ehitusega. Ta sisaldab nii polaarset-hüdrofiilset gruppi kui ka mitte-polaarset-hüdrofoobset gruppi. Asümmeetrilise ehituse tulemusena orienteeruvad molekulid, mis asetsevad pindkihis, selliselt, et polaarne rühm asetseb vees, mittepolaarne aga vähempolaarses faasis - õhus. Molekulide asetust pindkihis mõjutab suurel määral ka nende kontsentratsioon. Teatava pildi molekulide asetusest annab joonis nr. 1. Tinglikult on tähistatud polaarne osa ringiga, kuna mittepolaarne osa, s.o. süsivesinikahel, on tähistatud kriipsuga. Juhul, kui pindkiht pole küllastatud (A), on ka süsivesinikahel painutatud vedeliku pinnale, sest selline "lamav" asend vastab termodünaamiliselt väiksemale pinna energiale.

Pindaktiivse aine kontsentratsiooni tõustes asetuvad molekulid "lamavast" asendist "seisvasse" asendisse (B) ning juhul, kui pindkiht küllastub, omandavad vertikaalse orientatsiooni (C). Sel juhul on adsorptsioon maksimaalse väär-tusega (Γ_{∞}).



Joon. 1. Pindaktiivse aine molekulide
asetus adsorptsioonikihis.

Adsorptsiooni suuruse määramiseks võib kasutada ligikaudset valemit

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{\Delta \bar{\sigma}}{\Delta C} = - \frac{C}{RT} \frac{\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_1}{C_2 - C_1} \quad (\dots 4).$$

Koostades eksperimentaalsete andmete alusel graafiku $\bar{\sigma} = f(c)$, võime sellelt leida suuruse. Sõltuvust $\bar{\sigma} = f(c)$, kui $T = \text{konst.}$, nimetatakse pindpinevuse isotermaiks (joon. nr. 2). Adsorptsiooni suuruse määramiseks valime abstsissiteljel vabalt kaks kontsentratsiooni väärtust c_1 ja c_2 . Nendele kontsentratsioonidele vastavad punktid isoteramil on A ja B, kusjuures $Ac_1 = \bar{\sigma}_1$, ja $Bc_2 = \bar{\sigma}_2$. Edasi näeme jooniselt, et $DB = C_2 - C_1 = \Delta C$ ning $AD = Ac_1 - Bc_2 = \bar{\sigma}_1 - \bar{\sigma}_2 = -(\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_1) = -\Delta \bar{\sigma}$. Ühendades punktid A ja B sirgega, saame täisnurkse kolmnurga ABD, millest

$$\tan \widehat{ABD} = \frac{AD}{DB} = - \frac{\Delta \bar{\sigma}}{\Delta c}.$$

Kerge on näidata, et

$$\lim_{\Delta c \rightarrow 0} \left(- \frac{\Delta \bar{\sigma}}{\Delta c} \right) = - \frac{d\bar{\sigma}}{dc} = \tan \widehat{PBE} = \frac{PE}{BE} = \frac{z}{c_2}.$$

Sirge FB on kõvera puutuja punktis B. Asendades c_2 lihtsalt c -ga, saame

$$Z = -c \frac{dG}{dc} \quad (\dots 5).$$

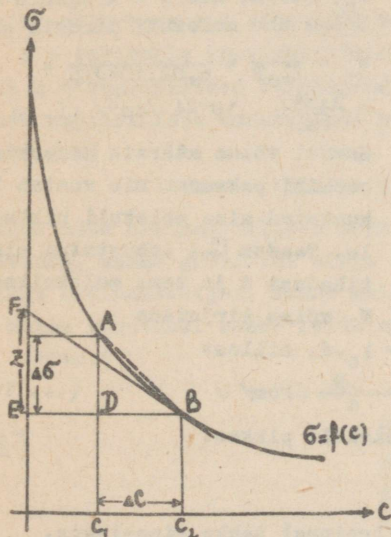
Asendades Z väärtuse võrrandist (5) võrrandisse (2), saame

$$\Gamma = \frac{1}{R} \frac{Z}{T} \quad (\dots 6).$$

Kuna $R = 8,313 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{mool}^{-1} \cdot \text{kraad}^{-1}$, siis saame

$$\Gamma = \frac{1}{8,313} \cdot 10^{-7} \frac{Z}{T} = 1,2 \cdot 10^{-8} \frac{Z}{T} \quad (\dots 7).$$

Seega on adsorptsiooni suuruse Γ leidmiseks antud temperatuuril T vajalik leida graafiliselt lõigu Z pikkus.



Joonis 2. Pindpinevuse isotherm.

Leides selliselt real erinevatel kontsentratsioonidel adsorptsiooni suuruse, võime koostada adsorptsiooni isotermi $\Gamma = f(c)$, kandes abstsissiteljele $c \frac{\text{mool}}{\text{liiter}}$ ja ordinaatteljele $10^{10} \Gamma \frac{\text{mool}}{\text{cm}^2}$.

Adsorptsiooni isotermi võib väljendada ka Langmuiri poolt antud võrrandiga

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{k+c} \quad (\dots 8),$$

kus Γ - adsorptsiooni suurus,

Γ_{∞} - adsorptsiooni suurus pinna täielikul küllastumisel,

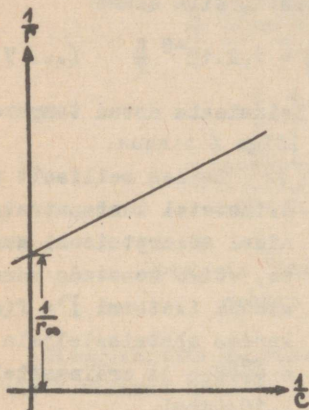
c - tasakaalu kontsentratsioon,

k - konstant.

Γ_{∞} määramiseks kirjutame võrrandi (8) ümber järgmiselt:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{k+c}{\Gamma_{\infty} \cdot c} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{k}{c \Gamma_{\infty}} \quad (\dots 9).$$

Kandes nüüd abtsissteljele $\frac{1}{c}$ ja ordinaatteljele $\frac{1}{\Gamma}$, kujutab võrrand (9) endast sirge võrrandit. Samuti järgneb võrrandist (9), et juhul, kui $c \rightarrow \infty$, siis $\frac{1}{\Gamma} \rightarrow \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$. Järelikult lõik, mida sirge lõikab ordinaatteljel, on loetuna algpunktist $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ (joon. 3).



Joon. 3. Graafik piirilise adsorptsiooni määramiseks.

Kui tähistada molekulide arv, mis katab 1 cm^2 pinna küllastatud adsorptsioonkihis N_0 -ga, võib Γ_{∞} väärtust teades arvutada pinna suuruse, mille võtab enda alla üks molekul.

$N_0 = \Gamma_{\infty} \cdot N$, kus N - Avogadro arv. Seega ühe molekuli pindala on

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23} \Gamma_{\infty}} = \frac{1,661}{\Gamma_{\infty}} \cdot 10^{-24} / \text{cm}^2 / (\dots 10).$$

Samuti võime määrata adsorptsioonikihi paksuse, mis vastab lahustatud aine molekuli pikkusele. Teades Γ_{∞} , lahustatud aine tihedust d ja tema molekulkaalu M , võime kirjutada

$$\Gamma_{\infty} \cdot M = l_0 \cdot d, \text{ millest}$$

$$l_0 = \frac{M}{d \cdot \Gamma_{\infty}} / \text{cm} / (\dots 11),$$

kus l_0 on lahustatud aine molekuli pikkus.

4. Adsorptsioon piirpinnal tahke aine-lahus.

Kuni käesoleva ajani pole rahuldavat meetodit tahke aine pindpinevuse määramiseks. Sel põhjusel mõõdetakse tahkete ainete adsorptsiooni lahuse kontsentratsiooni erinevuse järgi enne adsorptsiooni ja pärast adsorptsiooni tasakaalu saabumist. Sellised mõõtmised on aga võimalikud ainult sel juhul, kui adsorptsioon toimub küllalt suurel pinnal. Mõõtmis-

te teostamiseks peenestatakse tahke aine pulbriks või kasutatakse hästi poorses vormis. Kuna me tahke adsorbendi puhul ei tea tema pinna suurust ning et seda on ka raske mõõta, siis adsorptsiooni suurust Γ ei arvestata mitte moolides pinnauhiku kohta (mool/cm^2), vaid moolides adsorbendi kaaluühiku kohta. Kuna tahketel adsorbentidel on adsorptsiooniprotsees teataval määral mittepöörduv ja tekivad adsorptsioonikiht pole paljudel juhtudel monomolekulaarne, siis pole võrrandid (2) ja (8) sageli rakendatavad.

Paljudel juhtudel alluvad tulemused Freundlichi poolt antud empiirilisele võrrandile

$$x = a \cdot c^n \quad (\dots 12),$$

kus x - adsorbeerunud aine hulk adsorbendi kaaluühiku kohta, c - tasakaalu kontsentratsioon, a ja n - empiirilised konstandid.

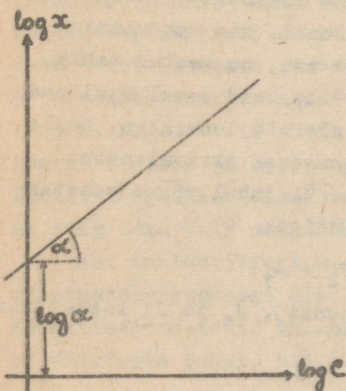
Nende empiiriliste konstantide määramiseks logaritmime võrrandi (12)

$$\log x = \log a + n \log c \quad (\dots 13).$$

Kandes nüüd ordinaatteljele $\log x$ ja abtsisisteljele $\log c$ väärtuse, saame graafikul sirge (joon. 4). Lõik, mida sirge lõikab ordinaatteljel, annab meile loetuna alguspunktist $\log a$. Teise konstandi saame leida sirge tõusnurga α järgi.

Nimelt

$$n = \tan \alpha.$$



Freundlichi võrrand on kehtiv ainult väikeste kontsentratsioonide puhul.

Joonis 4. Freundlichi võrrandi konstantide graafiline määramine.

Suurte kontsentratsioonide korral ei ühtu võrrand eksperimentaalsete andmetega.

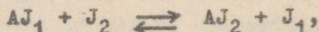
Käesoleval ajal on tahketel adsorbentidel võrdlemisi palju uuritud värvainete, eriti just metüleensinise adsorptsiooni. Viimase kaudu iseloomustatakse sageli eripinna suurust ja seda tööstustes, kus vajatakse andmeid materjalide võrdleva pinna suuruse kohta.

Täpsemate määramiste jaoks on aga selline võrdlev meetod ebasobiv, sest adsorptsioon võib, sõltuvalt adsorbendi ja värvi iseloomust, toimuda täiesti erinevalt. Samuti ei ole mikropoorid värvidele sageli kättesaadavad, mistõttu nende pind jääb arvestamata.

5. Vahetusadsorptsioon.

Ioonide adsorptsioon esineb eelistatult heteropolaarsetel adsorbentidel, nagu mullad, savid, valgud, silikogeel, ioonidid jne. Adsorptsioon on siin vahetuse iseloomuga. Seda tüüpi adsorptsiooniga on seotud kolloidsüsteemide elektrilised omadused ja nende püsivus, soolade neelamine muldade poolt, vee pehmendamine ioonitidega, kromatograafia ja adsorptsioon-tiitrimine.

Tahke faasi piirpinnal veega või vesilahustega tekib praktiliselt alati elektriline kaksikkiht. Selle põhjuseks on kas pindmiste ionogeensete rühmade dissotsiatsioon või mõnede ioonide valikadsorptsioon. Ioonid, mis moodustavad elektrilise kaksikkihi lahuses oleva osa, on seotud tahke ainega elektrostaatiliste tungide abil, kuid samal ajal nad on dünaamilises tasakaalus lahuses olevate ioonidega. Selle tulemusena võib pinnalt vahetuda lahusesse ekvivalentses hulgas samamärgilise laenguga ioone. Üldjuhul võime vahetusprotsessi väljendada järgmise võrrandiga

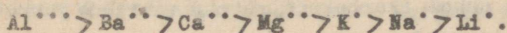


kus A tähistab tahket ainet (adsorbenti), J_1 ja J_2 ioone, mis võtavad osa vahetusprotsessist.

Üheks adsorbendi iseloomustajaks vahetusadsorptsioonil on vahetuse suurus. Selle all mõistame ionide hulka väljendatuna gramm-ekvivalentides (milligramm-ekvivalentides) adsorbendi kaaluühiku kohta, mida antud adsorbent antud tingimustel on võimeline välja vahetama. See suurus võib muutuda laiades piirides sõltuvalt välistest tingimustest (ioonide kontsentratsioon, lahuse pH jne.). Erinev on ka erinevate ionide adsorbeeritavus. Suurema laenguga ioonil on tavaliselt väiksem hüdrodünaamiline raadius ja tema ülemineku tõenäosus lahusest difuussesse kihti on suurem. Sellejuures tõrjub ta difuussesse kihist lahusesse mõne teise samamärgilise laenguga iooni. Kuna vahetusadsorptsiooni suurus sõltub reast tingimustest, siis kasutatakse erinevate adsorbentide võrdlemiseks standardseid tingimusi. Nende tingimustega on määratud lahuse pH, adsorbeeritava iooni iseloom ja kontsentratsioon.

Adsorbenti iseloomustab ka vahetusmahtuvus, mis näitab vahetuvate ionide summaarset hulka.

Vastavalt adsorbeeritavusele võime ioonid asetada ritta, kusjuures see rida iseloomustab ka nende ionide koaguleerivat toimet.

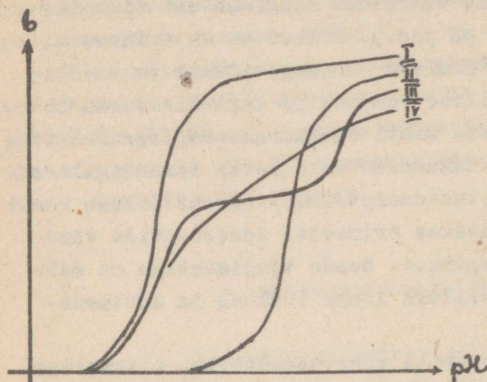


Vahetusadsorptsiooni uurimiseks kasutatakse kas analüütilisi või elektrokeemilisi meetodeid. Analüütilistel meetoditel töödeldakse adsorbendi kaalutist mingi soola lahusega püsiva kontsentratsiooni ja pH juures. Püsiva pH väärtuse saame, kui kasutame puhverlahuseid; vajalik on see selleks, et adsorptsiooni tasakaal ei nihkuks H^+ -iooni adsorptsiooni suunas. Nimelt võib pH muutumisel tekkida olukord, et adsorbeerub H^+ -ioon ja mitte metalliioon. Pärast tasakaalu saabumist tõrjutakse adsorbeeritudioon välja mõne teise iooniga ning tema hulk määratakse filtraadis.

Kui analüütilised meetodid võimaldavad iseloomustada vahetusadsorptsiooni kindla pH väärtuse juures, siis elektrokeemilised meetodid võimaldavad mõõtmisi teostada erinevate pH väärtuste puhul. Nii näiteks võimaldab potentsiomeetriili-

ne meetod saada seose vahetusadsorptsiooni suuruse b ja pH vahel.

Kõverate $b = f(\text{pH})$ uurimisel on suur tähtsus adsorbendi funktsionaalsete rühmade iseloomustamisel. Vastavalt sellele jaotatakse ioonidid nelja gruppi, kusjuures igale grupile vastab iseloomulik kõver (joon. nr. 5).



Joon. 5. Vahetusadsorptsiooni suuruse sõltuvus pH-st.

Kõver I on iseloomulik monofunktsionaalsetele tugevatele ioonidele. Ionogeenne grupp kujutab endast tugevat hapet, näit. $\text{R-SO}_3\text{H}^+$. See hape on juba pH 2 juures täielikult dissotsieerunud ning metalliooni adsorptsioon saavutab juba piirilise väärtuse.

Kõver II iseloomustab ioonide, millel ionogeense grupi moodustavad nõrgad happed. Dissotsiatsioon toimub siin suurte pH väärtuste puhul (karboksüülrühmad pH~8-9 juures, fenoolid pH~10-11 juures).

Kõver III iseloomustab bifunktsionaalset iooniti. Siin moodustab osa ionogeenseid gruppe tugeva happe, osa nõrga happe.

Kõver IV on omase polüfunktsionaalsetele adsorbentidele, nagu muld, kunstlikud alumosilikaadid jt.

Vahetusvõime määramiseks potentsiomeetrilisel meetodil tiitritakse soola lahus leelise (või happega) adsorbendi juuresolekul ja samuti ilma adsorbendita ning konstrueeritakse vastavad tiitrimiskõverad. Kui adsorbent on H^+ -vormis, siis kulub tiitrimisel sama pH väärtuseni, võrreldes soola lahusega, millele ei ole lisatud adsorbenti, rohkem leelist, sest osa läheb nende H^+ -ioonide neutraliseerimiseks, mis on

adsorbendist välja tõrjutud. Seega nihkub tiitrimiskõver suuremate lisatud leelise hulkade suunas. Lisatud leelise hulka erinevus annab meile H^+ -ioonide hulga, mis on vahetunud metalliiooniga antud pH väärtuse juures. Mõõtes leelise hulka erinevusi erinevate pH väärtuste juures, arvutatakse b väärtused (näiteks iga 0,5 pH ühiku järele)

$$b = \frac{c(n_1 - n_0)}{m} \quad (\dots 14),$$

kus n_1 - kulunud leelise lahuse milliliitrite hulk tiitrimisel adsorbendi juuresolekul,

n_0 - kulunud leelise lahuse milliliitrite hulk tiitrimisel ilma adsorbendita,

c - leelise lahuse normaalne kontsentratsioon,

m - adsorbendi kaal.

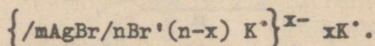
Otsene tiitrimine adsorbendi juuresolekul on tavaliselt raskendatud, sest tasakaal saabub aeglaselt. Selletõttu võetakse rida adsorbendi kaalutisi kolbidesse, mis sisaldavad soola lahust, lisatakse erinevad hulgad leelist ja pärast tasakaalu saabumist mõõdetakse nende lahuste pH. Sool ning leelis lisatakse sellistes hulkades, et katiooni kontsentratsioon kõikides kolbides oleks ühtlane. Uurimiseks happelises piirkonnas tuleb lisada mõnikord hapet.

6. Tiitrimine adsorptsioon-indikaatoriga.

Orgaaniliste värvainete värviliste ionide valikadsorptsiooni saab kasutada tiitrimisel ekvivalentpunkti määramiseks. Seda meetodit kasutatakse juhul, kui ühele soolale AB lisatakse teist CD, mis annab eelmisega lahustamatu sademe (näiteks KBr ja $AgNO_3$). Kui lisatud soola CD hulk on õige vähe suurem, kui see on vajalik reageerimiseks AB-ga, siis tekib värvaine värviline ühend sadestavaiooniga, mis hästi adsorbeerub sademel. Kui lahused on küllalt lahjendatud, siis moodustab sadenev aine kolloidlahuse ning adsorbeeritava värvilise ühendi tõttu muutub lahuse värvus.

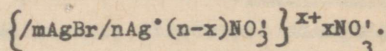
Vaatleme tiitrimise mehhanismi Br' iooni määramisel KBr lahuses AgNO_3 abil. Värvainena lisatakse happelise värvaine fluorestsini Na soola, mida tähistame NaR . Siin tähistab R värvaine värvilist aniooni, mis annab Ag' iooniga teist värvi ühendi AgR .

Kui tiitrida KBr lahust AgNO_3 lahusega, siis tekib väikese koguse AgNO_3 lisamisel AgBr kolloidlahus, kusjuures mitselli ehitus oleks järgmine:

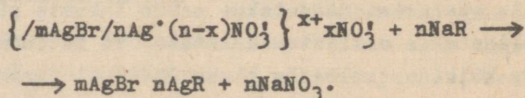


Kolloidosakene on laetud negatiivselt, mistõttu värviline anioon R' elektrostaatiliste tungide tõttu tõukub.

Kui Ag' ioonide hulk ületab ekvivalentpunkti, s.t. lahuses on väikene AgNO_3 liig, siis kolloidosakesed laaduvad ümber ning mitselli ehitus oleks järgmine:



Nüüd on osakesed laetud positiivselt ning elektrostaatiliste tõmbetungide tõttu tõmbub värvaine anioon R' ning reageerib Ag' ioonidega järgmise skeemi kohaselt:



Kuna tekivad ühendid omad teistsuguse värvuse kui R' , siis on värvuse muutumise kaudu lihtne määrata tiitrimise lõpppunkti.

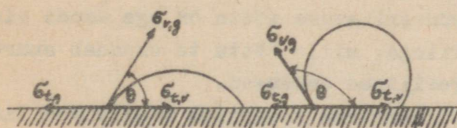
7. Märgumine. Flotatsioon.

Kolme faasi vahelisel piirpinnal toimuvatest nähtustest on tähtsam märgumine. See nähtus leiab aset piirpindadel tahke aine-vedelik-gaas, tahke aine-vedelik-vedelik või vedelik-vedelik-gaas.

Kui asetada vedeliku tilk teise vedeliku pinnale, siis juhul, kui vedelikud on teineteises praktiliselt lahustumatud, voolab vedeliku tilk laiali või moodustab tilga. Vedeliku laialivoolamine või tilga moodustumine määratakse ener-

geetiliste tingimustega faaside vahel, s.o. vaba energia suurusega.

Vaatleme vedeliku tilka tahke aine pinnal (joon. 6).



Joon. 6.
Vedeliku tilga kuju märguval ja mittemärguval pinnal.

Pindpinevus piiril tahke aine-vedelik ($\sigma_{t,v}$) vastupidi püüab tilka kokku tõmmata. Samasuguselt toimib ka pindpinevus piiril vedelik-gaas ($\sigma_{v,g}$), kusjuures ta mõjub piki puutujat, mis on tõmmatud faaside kokkupuutepunktiist tilga pinnale. Nurka, mis tekib puutuja ja tahke aine pinna vahele, loetuna vedeliku sees, nimetatakse äärnurgaks (θ). Selle nurga suuruse ja ühtlasi ka tilga kuju määrab tasakaal pindpinevustungide vahel

$$\sigma_{t,g} = \sigma_{t,v} + \sigma_{v,g} \cos\theta \quad (\dots 15),$$

millest

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{t,g} - \sigma_{t,v}}{\sigma_{v,g}} \quad (\dots 16).$$

Siit näeme, et äärnurk ei sõltu tilga suurusest, vaid faasidevaheliste molekulaartungide iseloomust. Märgumise iseloomustamiseks võetaksegi suurus

$$\cos\theta = B \quad (\dots 17).$$

Juhul, kui $\sigma_{t,g} > \sigma_{t,v}$, siis $\theta \leq 90^\circ$ ja $0 \leq B \leq 1$, s.t. vedelik märgab tahket ainet ja kui $\theta = 0$, $B = +1$, toimub ideaalne märgumine. Vastupidi, kui $\sigma_{t,g} < \sigma_{t,v}$, siis $\theta > 90^\circ$ ja $0 > B > -1$. Sel juhul ei märga vedelik tahket ainet ning täieliku mittemärgumise korral $\theta = 180^\circ$ ja $B = -1$.

Suurus $B = \cos\theta$ iseloomustab juhul, kui vedelaks faa-

siks on vesi, hüdrofiilsust või hüdrofoobsust. Kui tahke aine on hüdrofiilne, siis $O B 1$, hüdrofoobsete pindade puhul $O B -1$.

Tuleb märkida, et paljud tahked ained on oma loomult hüdrofoobsed. Kerge oksüdeeritavuse tõttu on aga nende pind kaetud õhukese oksüüdikilega, mille tõttu ta omandab suuremal või vähemal määral hüdrofiilsed omadused.

Pinna ebapuhtus või määrdumus vedelikus sisalduvad lisandid avaldavad suurt mõju määrdumise nähtustele. Eriti suurt mõju avaldavad pindaktiivsed ained. Viimased moodustavad tahke aine pinnal adsorptsioonikihi, mille tulemusena toimub määrdumise pöörduvus, mida nimetatakse määrdumise inversiooniks. Selle tulemusena muutub hüdrofoobne pind hüdrofiilseks.

Peenestatud ja antud vedelikus mittelahustuva aine asetamisel vedelikku toimub tavaliselt soojuse eraldumine. Selle põhjuseks on vedeliku adsorptsioon tahkel pinnal. Seda soojusefekti nimetatakse määrdumissoojuseks ning selle all mõistetakse soojuse hulka, mis eraldab 1 g peenestatud aine määrdumisel vedeliku liias. Määrdumise võib läbi viia mitmesugust tüüpi kalorimeetrites.

Määrdumissoojuse kaudu võib iseloomustada ka antud aine hüdrofoobsust või hüdrofiilsust. Nimelt on määrdumissoojus hüdrofiilsel ainel tunduvalt suurem kui hüdrofoobsel ainel. Määrdumissoojuse kaudu võib küllalt suure täpsusega määrata ka eripinda. Teades aine määrdumissoojust veega Q ergides, võime arvutada eripinna

$$s_0 = \frac{Q}{E} \quad (\dots 18),$$

kus s_0 - eripind,

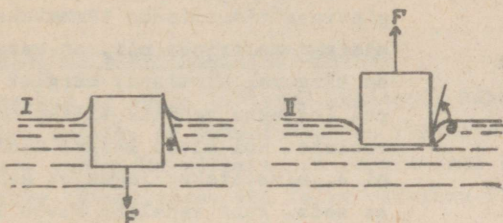
Q - määrdumissoojus /erg/,

E - pinna energia / $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$ / ning vee korral $E=117 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$.

Määrdumise nähtustega on väga tihedalt seotud üks tehnikas laialt rakendatav protsess - flotatsioon. See nähtus põhineb sellel, et ühed tahke aine osakesed ei määrdunud vedelikus, näiteks vees, kuna teised määrduvad. Et protsess oleks veelgi määrdumatavam, lisatakse juurde nn. flotoreagente, mis veelgi suurendavad

davad hüdrofoobsete ainete hüdrofoobsust.

Et saada ettekujutust flotatsioonil mõjuvatest tungidest, vaatleme tahke aine osakest piirpinnal vesi-õhk. Oletame, et tahke aine osake omab silindri kuju (joon. nr. 7). Osakesele



Joon. 7..Märguva (I) ja mittemärguva (II) osakese asend vedeliku pinnal.

mõjuva tungi F määrab seos

$$F = \sigma_{v,\delta} \cdot \cos\theta = B \cdot \sigma_{v,\delta} \quad (\dots 19).$$

Juhul, kui $B > 0$, s.t. vesi märgab tahket ainet, siis tung F liitub raskustungile. Kui aga $B < 0$, s.t. tahke aine on hüdrofoobne, siis tung F on suunatud vastupidiselt raskustungile. Osakesed püüavad sel juhul tõusta faasidevahelisele piirpinnale.

Sellist hüdrofoobsete ja hüdrofiilsete osakeste eraldumist teineteisest nimetatakse flotatsiooniks.

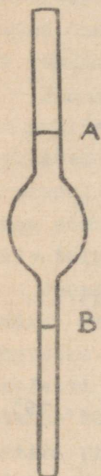
8. Pindpinevuse määramise meetodid.

Pindpinevuse määramise meetoditest on kasutatavamad tilgalugemise (stalagmomeetiline) meetod ja mullikese suurima rõhu (Rehbinderi) meetod.

A. Tilgalugemise meetod.

Selle meetodi puhul määratakse tilkade arv mingis kindlas ruumalas. Määramist teostatakse stalagmomeetrite abil

(sellest tuleneb ka nimetus stalagmomeetriline meetod). Stalagmomeeter kujutab endast paksuseinalist kapillaartoru, mille keskel asetseb laiend (joon. 8). Ülemisele ja alumisele kapillaarsele osale on tehtud märgid A ja B, mis määravad kindla ruumala. Pindpinevuse määramiseks tõmmatakse vedelik stalagmomeetrisse nii, et vedeliku tase on kõrgemal ülemisest märgist A. Seejärel lastakse vedelik tilkadena välja voolata. Kui tase langeb ülemise märgini A, alustatakse lugemist ning jätkatakse seda, kuni vedeliku tase langeb alumise märgini B. Seega määratakse tilkade arv, mis sisaldub kindlas ruumalas. Lugemist teostatakse 3-4 korda, kusjuures lugemiste lubatud erinevus on ± 1 tilk.



Joon. 8.
Stalagmomeeter.

Tähistades stalagmomeetri ruumala v -ga ja tilkade arvu selles n -ga, on ühe tilga ruumala $\frac{v}{n}$ ning tilga kaal $\frac{v}{n} \cdot d$, kus d on vedeliku tihedus. Pindpinevust, mis tilka ülal hoiab, on võrdne tilga düünides väljendatud kaaluga

$2\pi r \sigma = \frac{v}{n} d g$ (... 20),

kus r on kapillaari raadius.

Sellest seosest vee jaoks võime kirjutada

$$\sigma_{H_2O} = \frac{v \cdot g}{2\pi r} \frac{d_{H_2O}}{n_{H_2O}} \quad (\dots 21).$$

Analoogselt mõne teise vedeliku jaoks

$$\sigma_x = \frac{v \cdot g}{2\pi r} \frac{d_x}{n_x} \quad (\dots 22).$$

Jagades võrrandi 21 võrrandile 22, saame

$$\sigma_x = \sigma_{H_2O} \frac{n_{H_2O} \cdot d_x}{d_{H_2O} n_x} \quad (\dots 23).$$

Kui meil on tegemist lahjendatud vesilahustega, siis võime nende tiheduse praktiliselt lugeda võrdeks vee tihedusega. Siis omandab võrrand 23 kuju

$$\sigma_x = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_x} \quad (\dots 24).$$

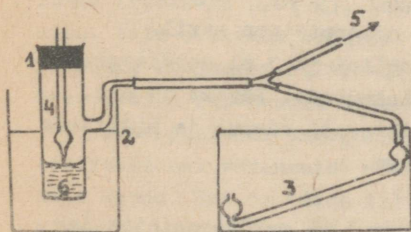
B. Mullikeste suurima rõhu meetod.

See meetod on välja töötatud akadeemik Rehbinderi poolt ning põhineb sellel, et pindpinevus on võrdeline rõhuga p , mida on vaja rakendada selleks, et suruda läbi kapillaarse-ava vedelikku õhumullikese või teise vedeliku tilk

$$\sigma = A \cdot p \quad (\dots 25),$$

kus A on seadeldise konstant, mis sõltub peamiselt kapillaari raadiusest. Määrates mingi vedeliku abil, mille pindpinevust me teame (näiteks vesi), seadeldise konstandi, saame uuritava vedeliku puhul pärast rõhu määramist valemi (25) abil leida pindpinevuse.

Seadeldis pindpinevuse määramiseks (joon. 9) koosneb



Joon. 9. Rehbinderi seadeldis pindpinevuse määramiseks.

külgtoruga katseklaasist (1), milles asetseb kapillaar (4). Katseklaas asetseb termostaadis ja on ühendatud manomeetriga (3) ning haru (5) abil veejoa pumbaga (ei ole joonisel näidatud). Kapillaari (4) ots on asetatud uuritava vee-vedelikku (6) nii, et ta ainult puudutab vedeliku pinda. Ühtlase hõrenduse saamiseks katseklaasis on veejoa pumbe ning

katseklaasi vahele asetatud suurem nõu (5-10 l), mis etendab puhvri osa.

Määramiseks pestakse katseklaas ja kapillaar hoolikalt ning katseklaasi valatakse bidestilleeritud vett (10 ml). Kapillaari sügavus reguleeritakse nii, et otsake puudutab vee pinda. Tekitades veejoa pumba abil vahenõusse hõrenduse, reguleeritakse kraani abil kapillaari otsas tekkivate mullikeste kiirust. Soovitav mullikeste eraldumise kiirus on 1 mullike 5 sek. jooksul. Mullikese eraldumise momendil loetakse manomeetrilt rõhk. Määramist teostatakse 4-5 korda, kusjuures rõhkude erinevus ei tohi ületada \pm 1 mm. Saadu põhjal arvutatakse seadeldise konstant. Viimast teades võib leida uuritava lahuse pindpinevuse, kui on teada mullikese eraldumiseks vajalik rõhk.

9. Laboratoorsed tööd.

Töö nr. 1. Lahusti mõju adsorptsioonile (Valiv adsorptsioon).

5 ml briljantrohelise lahusele lisada 0,5 g sütt. Loksutada. Saadud segu filtrida ning pesta sütt filtril veega. Milline on filtraadi värvus? Seejärel valada filtrile natuke alkoholi. Jälgida filtraadi värvuse muutust. Selgitada toimuvat nähtust.

Töö nr. 2. Värvainete valiv adsorptsioon savil.

Katseklaasi mõõta 3 ml Na-eosiini ja 3 ml metüleensinise lahust. Lisada 1 g savi ning loksutada. Pärast 15 min. möödumist filtrida. Milline on filtraadi värvus ja milliseks on värvunud savi? Selgitada nähtust.

Töö nr. 3. Villa värvumine.

Kolme katseklaasi mõõta igasse 5 ml metüleensinise lahust ja lisada esimesse 1 ml 0,1 HCl lahust, teise 1 ml vett ja kolmandasse 1 ml 0,1 n NaOH lahust. Igasse katseklaasi asetada tükike valget villast lõnga. 20 min. möödudes pesta lõngad voolavas vees ja võrrelda nende värvust. Selgitada tulemust, lähtudes sellest, et vill on amfoteerne aine (valk) ning metüleensinine aluseline värvaine.

Töö nr. 4. Adsorptsioon piirpinnal lahuse-õhk.

Töö ülesanne: Uurida pindpinevuse ja adsorptsiooni vahelist seost piirpinnal pindaktiivse aine vesilahuse-õhk. Määrata see eripind.

Valmistada rida pindaktiivse aine lahuseid järgmiste kontsentratsioonidega: 0,4 m, 0,2 m, 0,1 m, 0,05 m, 0,025 m, 0,01 m ja 0,005 m. Valmistatud lahustel määrata pindpinevus $\bar{\sigma}$ ning koostada pindpinevuse isotherm $\bar{\sigma} = f(c)$. Saadud andmetest arvutada valemi (7) abil adsorptsiooni suuruse Γ ning koostada adsorptsiooni isotherm $\Gamma = f(c)$. Tulemused märkida tabelisse järgmise skeemi kohaselt:

c	$\bar{\sigma}$	z	Γ
0,000			
0,005			
.....			

Edasi määrata graafiliselt Γ_{∞} ning valemite (10) ja (11) abil arvutada ühe molekuli pindala s_0 ning ahela pikkus l_0 .

Eespool valmistatud lahustest mõõta 30 ml lahust seitsmesse kuiva kolbi. Igasse kolbi lisada 1 g aktiivsütt (kaalutud täpsusega 0,01 g), lõksutada ning jätta seisma 1 tunniks. Siis eraldada lahusest filtreerimisega läbi kuiva filtri süsi, kusjuures filtraadi esimene hulk (~ 5 ml) visatakse ära. Saadud filtraadil määrata uuesti pindpinevus.

Adsorptsiooni tagajärjel toimunud pindaktiivse aine kontsentratsiooni vähenemist võib kindlaks teha pindpinevuse mõõtmise kaudu. Kui on teada filtraadi pindpinevus, saame pindpinevuse isothermilt $\bar{\sigma} = f(c)$ leida lahuse tasakaalu kontsentratsiooni. Sellest lähtudes saame arvutada 1 g süel adsorbeerunud pindaktiivse aine hulga

$$\Gamma^I = (c_0 - c) v = \Delta c \cdot v \quad (\dots 26),$$

kus c_0 - lahuse algkontsentratsioon,
 c - lahuse tasakaalukontsentratsioon,
 v - lahuse ruumala ml-tes.

Juhul, kui adsorbendi hulk on erinev 1 g-st, on valemi kuju järgmine:

$$\Gamma' = \frac{\Delta c \cdot v}{m} \quad (\dots 27),$$

kus m - adsorbendi kaalutis.

Tulemused kanda tabelisse järgmise vormi kohaselt:

σ	c	Γ'

Seejärel koostada adsorptsiooni isoterm $\Gamma' = f(c)$. Edasi määrata graafiliselt Γ'_{∞} , kasutades selleks sõltuvust $\frac{1}{\Gamma'} = f\left(\frac{1}{c}\right)$. Nüüd saab arvutada 1 g söe pinna

$$S = \frac{\Gamma'_{\infty}}{1000} \cdot s_0 \cdot N \quad (\dots 28)$$

$$S = 6,02 \cdot 10^{20} \Gamma'_{\infty} \cdot s_0 \quad (\dots 29).$$

Töö nr. 5. Orgaanilise happe adsorptsioon süsl (mullal).

Töö ülesanne: Uurida Freundlich'i võrrandi rakendatavust orgaaniliste hapete adsorptsioonil.

Kuude kolvi valmistada orgaanilise happe lahused, mille kontsentratsioon ja hulgad on antud järgnevas tabelis:

Kolvi nr.	1	2	3	4	5	6
Lahuse hulk	75	75	65	65	60	55
Ligikaudne normaalne kontsentratsioon.	0,0125	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4

Täpne happe kontsentratsioon määrata tiitrimisel 0,1 n NaOH lahusega. Tiitrimiseks võtta kolvidest nr. 1 ja nr. 2 25 ml lahust, kolvidest nr. 3 ja nr. 4 15 ml lahust, kolvist nr. 5 10 ml lahust ja kolvist nr. 6 5 ml lahust. Igasse kolbi jääb seega 50 ml lahust. Seejärel lisada igasse kolbi 1g aktiivsütt ning loksutada. Pärast 30-minutilise seismist la-

hused filtraadi, kusjuures esimesed filtraadi hulgad (5 ml) tuleb ära visata. Tiitrimisel määrata uuesti happe kontsentratsioon, kusjuures tiitrimiseks võtta filtraatidest samad hulgad lahust kui enne adsorptsiooni. Tulemused kanda tabelisse.

Kolvi nr.	Algkontsentratsioon c_0	Tasakaalukontsentr. c	Adsorbeerunud aine hulk x $\frac{mg.ekv}{g}$	$\log c$	$\log x$
1.					
2.					
....					

Saadud tulemuste põhjal koostada adsorptsiooni isoterm $x=f(c)$ ning sõltuvuse $\log x = f(\log c)$ kaudu määrata empiirilised kontstandid, nagu on kirjeldatud § 4.

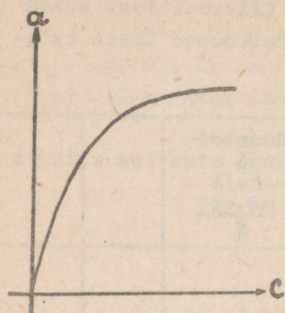
Töö nr. 6. Värvainete adsorptsiooni uurimine söel (savil).

Töö ülesanne: Uurida metüleensinise adsorptsiooni söel (savil) ning kontrollida Freundlichi võrrandi rakendatavust värvaine adsorptsioonil.

Värvainete adsorptsiooni uurimiseks kasutada fotoelektrilist kolorimeetrit, mille abil saab määrata tasakaalukontsentratsiooni. Töö algul tuleb koostada fotoelektrilise kolorimeetri kaliibrimiskõver. Selleks valmistada rida erineva kontsentratsiooniga lahuseid (10-22 lahust) ning koostada graafik kontsentratsioon (c) - fotoelektrilise kolorimeetri lugem (a) (joon. 10). Töö algul valmistada 8-10 erineva kontsentratsiooniga metüleensinise lahust. Igasse 50 ml-sse värvaine lahusesse lisada kindel kaalutis sütt (savi) ning loksutada. Lisatava söe (savi) kaalutise määrab juhendav õppejõud. ~30 minuti möödudes lahus tsentrifuugida x) või filtreerida, kusjuures esimesed filtraadi hulgad tuleb ära visata. Seejärel määrata lahuse kontsentratsioon foto-

x) Tsentrifugimisel tuleb klaasid tasakaalustada tehnilistel kaaludel.

elektrilise kolorimeetri ja kalibrimiskõvera abil. Saadud andmed kanda tabelisse järgmise vormi kohaselt:



Joon. 10. Fotoelektrilise kolorimeetri kalibreerimiskõver.

Valmistatud värvaine lahendus		Fotoelektrilise kolorimeetri lugem		Lahuse kontsentratsioon		Adsorbeerunud värvaine hulk x	Ads. värvaine %
Värvaine alg- lahus ml	Vesi ml	Enne adsorptsiooni a ₀	Pärast adsorptsiooni a	Enne adsorptsiooni c ₀	Pärast adsorptsiooni C		

Nende andmete alusel kontrollida Freundlich'i võrrandi kehtivust värvainete adsorptsioonil.

Töö nr. 7. Vahetusadsorptsiooni uurimine potentsiomeetriselt.

Töö ülesanne: Uurida ühe kationiidi omadusi potentsiomeetriselt.

Kationiit viia eelnevalt üle H⁺ vormi. Selleks töödelda teda kolonnis happega (näiteks 0,05 n HCl) kuni tasakaalu saavutamiseni, s.o. kuni lähtelahuse ja filtraadi kontsentratsioonid on võrdsed (kontrollida tiitrimisega). Pärast tasakaalu saavutamist pesta kationiiti veega kuni happelise reakt-

siooni kadumiseni filtraadis (kontrollida metüülpunase abil). Saadud H^+ vormis kationiit kuivatada. Seejärel võtta kuivadesse koonilistesse kolbidesse kationiidi kindlad kaalutised, millised nimetab praktikumi juhendaja. Igasse kolbi lisada 50 ml 0,2 n NaCl lahust ja erinevad hulgad 0,1 n NaOH lahust (näit. 0; 1,0; 2,0; jne. ml). Seejärel lisada vett niipalju, et vedeliku üldine ruumala on 100 ml. Seega on Na iooni tasakaalu-kontsentratsioon võrdne 0,1 n, sest see osa Na^+ ioonidest, mis vastab lisatud leelisele, läheb adsorptsiooni-kihti. Kõik kolvid sulgeda korgiga. Kolbe aegajalt loksutada ning jätta seisma kuni järgmise praktikumini.

Pärast tasakaalu saabumist määrata tasakaalus olevate lahuste pH, kusjuures igast nõust võtta mitu paralleelproovi. Lahuseid ei filtreerita, kuna adsorbendi juuresolek tagab pH mõõtmisel täpsemad tulemused. Saadud andmed kanda tabelisse.

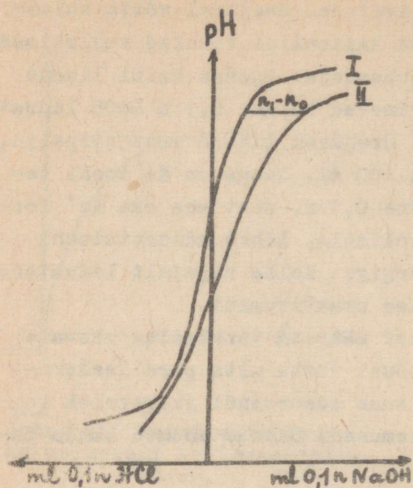
Kolvi nr.	NaOH ml	NaCl ml	H_2O ml	pH	pH keskmine

Tabeli põhjal koostada graafik, kusjuures abstsissiteljele kanda NaOH lahuse milliliitrite arv, ordinaatteljele pH väärtused. Kõvera saamiseks kationiidita võtta 50 ml 0,2 n NaCl lahust, lisada 50 ml vett ning tiitrida potentiomeetriliselt, lisades ~~1~~ khaaval 0,1 n NaOH lahust. Kõvera saamiseks happelises osas tiitrida 0,1 n HCl lahusega.

Graafikult (joon. 11) määrata suurused n_1 ja n_0 ning valemi (14) abil arvutada adsorptsiooni suurus b . Andmed kanda tabelisse.

pH	n_0	n_1	$n_1 - n_0$	b

b arvutada mg-ekvivalentides 1 g kuiva kationiidi kohta. Saadud tabeli põhjal koostada sõltuvus $b = f(pH)$.



Joon. 11. Potentsiomeet-
rilise tiitrimise kõverad:
I ilma kationiidita,
II kationiidi juuresole-
kul.

Töö nr. 8. Hüdrolüütiline adsorptsioon.

Kolbi, mis sisaldab 50 ml 2 %-list naatrium-bensoeadi lahust, lisada 0,5 g sütt. Loksutada ning jätta seisma 1 tunniks. Siis filtrida süsi ja pesta filtril 3-4 korda vähe-
se hulga destilleeritud veega. Filtraat ning pesuveed koguda ja tiitrida 0,02 n HCl lahusega. Et eemaldada CO_2 -te, mis on
shust absorbeerunud, tuleb tiitritavat lahust enne tiitrimist keeta. Filtrilt pesta süsi vähese hulga veega koonilisse kol-
bi (~100 ml) ja lisada 20 ml bensooli. Kolb sulgeda tihedalt korkiga (mitte kummikorgiga) ja loksutada seni, kuni kogu
süsi koguneb ülemisse kihti. Siis lisada mõni tilk fenool-
-ftaleiin ja tiitrida 0,02 n NaOH lahusega. NaOH-lahust
lisada väikeste hulkadena, igakord tugevasti loksutades, sest
desorptsioon toimub aeglaselt.

Kas tiitrimiseks kulunud NaOH ja HCl hulgad on võrdsed?
Selgitada katses saadud tulemusi.

Töö nr. 9. "Mürg" parafiin.

Töö ülesanne: Tutvuda häärnurga määramise meetoditega
ning uurida pindaktiivse aine mõju mürgamisele.

Kui tilk tahke aine pinnal on küllalt väike, siis ta moodustab segmendi, mille diameeter on $2r$ ja kõrgus h .

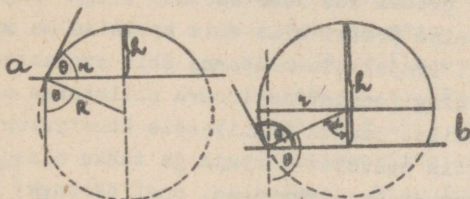
Nurkade puhul, mis on väiksemad kui 90° , s.t. juhul, kui vedelik märgab tahket ainet, nagu näha jooniselt 12 a, võime kirjutada $r = (R-h) \tan \theta$

$$r^2 + (R-h)^2 = R^2$$

$$R = \frac{r^2 + h^2}{2h}$$

$$R-h = \frac{r^2 - h^2}{2h}$$

Neist seoseist saame, et $\tan \theta = \frac{2rh}{r^2 - h^2}$ (... 30).



Joon. 12. Äärnurga määramise skeem.

a - nurkadele $\theta < 90^\circ$,
b - nurkadele $\theta > 90^\circ$.

Nurkade puhul, mis on suuremad kui 90° , s.t. juhul, kui vedelik ei märga tahket ainet (vt. joonis 12 b), võime kirjutada

$$\alpha = \pi - \theta$$

$$x = (h-r) \tan \alpha = (h-r) (-\tan \theta)$$

$$x^2 = r^2 - (h-r)^2.$$

Sellest

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{2hr - h^2}}{r-h} \quad (... 31).$$

Nagu me näeme valemitest (30) ja (31), saab tilga diameetrist ja kõrgusest lähtudes välja arvutada äärnurga tangensi.

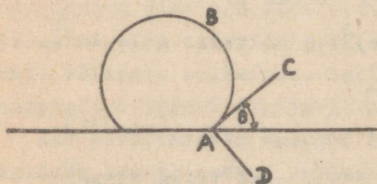
Kasutades trigonomeetrilisi tabeleid, saame leida

θ ja $B = \cos \theta$.

Tilga diameetri ja kõrguse määramiseks võib kasutada kas väikese suurendusega mikroskoopi või projekteerida tahke aine pinnal asuv tilk projektsioonlaterna abil ekraanile. Ekraanilt võib tilga kuju üles joonistada (või fotografeerida) ning jooniselt (või fotolt) saab määrata tilga diameetri ja kõrguse.

Äärnurga määramiseks võib kasutada ka järgmist meetodit: uuritav tahke aine proov kinnitada hoidja külge ning selle abil asetada tasaparalleelsete seintega küvetti, mis on täidetud uuritava vedelikuga. Tuleb jälgida, et tahke aine pind oleks asetatud horisontaalselt. Hüdrostaatilise rõhu mõju vältimiseks ei ole proovi soovitatav asetada liiga sügavale vedelikku. Tahke aine proovi alla viia spetsiaalse mikropipetiga õhumullike. Projektsioonlaterna abil projekteerida viimane ekraanile ning joonistada terava pliiatsiga ekraanile kinnitatud paberile. Saadud mullikesele konstrueerida kolme faasi puutepunktis puutuja. Puutuja ja tahke aine pinna vaheline nurk, loetuna vedeliku sees, ongi äärnurk.

Puutuja konstrueerimisel võib kasutada "peegli meetodit". Asetades väikese õhukese peegli küljega mullikese kontuurile ja pöörates teda ümber kolme faasi kokkupuute punkti, saavutame olukorra, et kõver AB moodustab oma kujutisega peeglis pideva kõvera (mitte murdjoone). Järgnevalt märkida peegli serva asend AD, (joon. 13). Sirge AD moodustab kontuuri normaali. Ristjoon sirgele AD läbi punkti A ongi puutuja, mis määrab äärnurga.



Joon. 13. Puutuja konstrueerimine kontuurile.

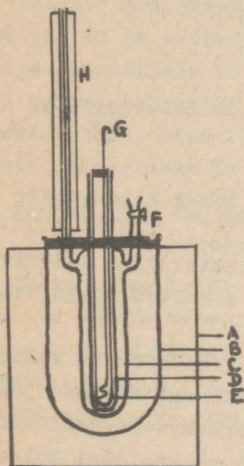
Tasase pinnaga metallplaat asetatakse mõneks sekundiks sulatatud parafiinisse. Sellel plaadil määratakse ühel eespool kirjeldatud meetodil äärnurk veega ning 0,01 %, 0,1%, 0,5% ja 1,0% pind-

aktiivse aine saponiini lahustega. Saadud tulemused anda graafiliselt sõltuvusega $B = f(c)$. Märkida, millisest kontsentratsioonist alates muutub parafiin "märjaks".

Töö nr. 10. Märgumissoojuse määramine.

Töö ülesanne: Kalibreerida kalorimeetri skaala ning määrata märgumissoojus.

Märgumissoojuse määramiseks võib kasutada väga mitmesuguse konstruktsiooniga kalorimeetreid. Üks lihtsamaid on skemaatiliselt kujutatud joonisel nr. 14. Ta koosneb ümbriest B, mis asetseb termostaadis A. Ümbriesse on asetatud teine nõu c koos kapillaariga H ja külgharuga F. Nõu C keskmisesse ossa on sisse joodetud katseklaas D, mille sees asetseb teine katseklaas E. Nõu C on täidetud külgtoru F abil suure termilise paisumiskoeffitsiendiga vedelikuga (toluool, kloroform), mille peal asetseb värviline veekiht lugemise hõlbustamiseks kapillaarsel skaalal. Skaala kalibreeritakse neutraliseerimis-soojuse järgi.



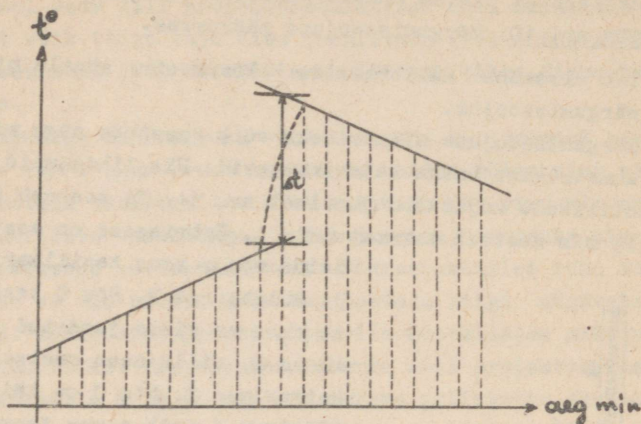
Joonis 14. Kalorimeeter märgumissoojuse määramiseks.

Sisemisse katseklaasi E asetada 10 ml vedelikku, mille suhtes tahame määrata tahke aine märguvust. Süsteem jätta seisma 1 tunniks selleks, et tekiks termiline tasakaal. Siis määrata temperatuurne käik, s.o. temperatuuri skaala lugemi muutus 10 min. vältel. Seejärel puistata kiiresti

sisemisse katseklaasi E uuritava aine kaalutis, mis on eelnevalt kuivatatud 110°C juures püsiva kaaluni. Segades segajaga G, märkida töövihikusse temperatuuri skaala lugem. Märkimist jätkata seni, kuni temperatuur hakkab ühtlaselt langema.

Graafiku temperatuur-aeg abil leitakse Δt , nagu näida-

tud joonisel 15.



Joon. 15. Temperatuuri ajaline sõltuvus kalorimeet-
rilistel määramistel.

Katse andmete põhjal arvutada määrgumissoojus kalorites grammi kohta. Teades määrgumissoojust, arvutada määrguva aine eripind valemi (18) järgi.

Eelnevalt tuleb määrata skaala jaotise väärtus kalorites. Selleks gradueerida skaala neutralisatsiooni soojuse järgi. 5 ml 0,1n HCl valada katseklaasi E, tagavara-katseklaasi valada 0,1n NaOH sellise arvestusega, et reaktsiooni tulemuseks oleks kogu hape neutraliseeritud ning jääks väike leelise liig. Leelise ja happe lahused hoitakse katse alguseni mõni aeg termostaadis. Siis valada leelis happesse ning määrata temperatuurse skaala lugem. Teades, et tugeva happe neutraliseerimisel eraldub 13700 kalorit mooli kohta, arvutada skaala jaotise väärtus kalorites.

Määrgumissoojuse määramiseks võib kasutada ka tavalisi kalorimeetreid.

Töö nr. 11. Jämedispersse segu eraldamine flotatsioonil.

Töö ülesanne: Tutvuda flotatsiooninähtusega.

A. Süsi-savi süsteemi flotatsioon.

Segada paberil 0,5 g sütt sama hulga saviga ühtlaseks tumehalliks seguks. Segu puistata katseklaasi ning lisada 10 ml vett. Loksutada. Dekanteerimisel vabaneda jämedatest osakestest. Ühtlasele tumehallile suspensioonile lisada 3 ml bensooli (toluooli, ksülooli) ja loksutada tugevasti. Mida täheldate? Selgitada toimuvat nähtust.

B. Trükitud ja valge paberi flotatsioon.

Lõigata ajalehest tükikesed: ühed, mis oleksid mõlemalt poolt puhtad ja teised, mis oleksid ühelt poolt kaetud trüki-mustaga. Koonilisse kolbi võtta 30 ml vett ning asetada paberi-tükid vette. Loksutada ja jätta seisma, kuni paberitükikesed langevad põhja. Siis lisada 5 ml bensooli ning loksutada tugevasti. Kirjeldada ja selgitada toimuvat nähtust.

Töö nr. 12. KBr kontsentratsiooni määramine tiitrimisel adsorptsioon-indikaatoriga.

Mõõta kolme kolbi 20 ml KBr lahust, mille kontsentratsiooni me tahame määrata ($0,01n$). Lisada 5 tilka fluorestsiini lahust. Tiitrimist teostatakse $0,01 n$ $AgNO_3$ lahusega. Ekvivalentpunktis toimub lahuse kollakas-rohelise värvuse üleminek roosakaks. Eelnevalt määratakse $AgNO_3$ lahuse tiiter.

Kordamisküsimused.

1. Mida nimetatakse siserõhuks?
2. Mida nimetatakse eripinnaks?
3. Mida nimetatakse pindpinevuseks ja kuidas seda määrata?
4. Mida nimetatakse sorptsiooniks, sorbendiks, sorptiiviks?
5. Mille poolest erinevad mõisted adsorptsioon, absorptsioon ja kemisorptsioon?
6. Mida nimetatakse pindaktiivuseks?
7. Selgitada pinäkihtide ehitust piirpinnal pindaktiivse aine vesilahus-õhk.

8. Mida nimetatakse vahetusadsorptsiooniks?
9. Mida nimetatakse vahetuse suuruseks, vahetusmahtuvuseks?
10. Millist nähtust nimetatakse määrgumiseks?
11. Mida nimetatakse määrgumissoojuseks?
12. Mida nimetatakse flotatsiooniks?
13. Millele põhineb adsorptsioon-indikaatori kasutamine tiitrimisel?

Lisa.

Vee pindpinevuse sõltuvus temperatuurist.

t°	$\sigma/\text{erg.cm}^{-2}/$	t°	$\sigma/\text{erg.cm}^{-2}/$
		21	72,59
		22	72,44
		23	72,28
10	74,22	24	72,13
15	73,49	25	71,94
16	73,34	26	71,82
17	73,19		
18	73,05		
19	72,90		
20	72,75	30	71,18

Kasutatud kirjandus.

1. Ostwald, W.,
Kleines Praktikum der Kolloidchemie, Dresden
und Leipzig Verlag von Theodor Steinkopff, 1922.
2. Балезин С.А.,
Практикум по физической и коллоидной химии,
Учпедгиз 1959.
3. Балезин С.А., Парфенов Г.С.,
Основы физической и коллоидной химии,
Учпедгиз 1959.
4. Григоров О.Н., Карпова К.Ф., Козьмина З.П.,
Фридрихсберг Д.А.,
Руководство к практическим занятиям по коллоид-
ной химии, Изд. ЛГУ 1955.
5. Жуков И.И.,
Коллоидная химия, ч. I. Изд. ЛГУ 1949.
6. Наумов В.А.,
Химия коллоидов, Госхимиздат 1932.
7. Путилова И.Н.,
Руководство к практическим занятиям по коллоид-
ной химии, Госхимиздат 1952.

S i s u k o r d.

lk.

Eessõna

1. Molekulaarsed tungid pindkihis	4
2. Adsorptsiooni mõiste	5
3. Adsorptsioon piirpinnal vedelik-gaas ja vedelik- -vedelik	6
4. Adsorptsioon piirpinnal tahke aine-lahus. . . .	10
5. Vahetusadsorptsioon	12
6. Tiitrimine adsorptsioon-indikaatoriga	15
7. Märgumine. Flotatsioon	16
8. Pindpinevuse määramise meetodid	19
A. Tilgalugemise meetod	19
B. Mullikeste suurima rõhu meetod	21
9. Laboratoorsed tööd	22
Töö nr. 1. Lahusti mõju adsorptsioonile.	22
Töö nr. 2. Värvainete valiv adsorptsioon savil	22
Töö nr. 3. Villa värvumine	22
Töö nr. 4. Adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk	23
Töö nr. 5. Orgaanilise happe adsorptsioon sõel (mullal)	24
Töö nr. 6. Värvainete adsorptsiooni uurim- mine sõel (savil)	25
Töö nr. 7. Vahetusadsorptsiooni uurimine potentsiomeetriliselt	26
Töö nr. 8. Hüdrolüütiline adsorptsioon	28
Töö nr. 9. "Märg" parafiin	28
Töö nr. 10. Märgumissoojuse määramine	31
Töö nr. 11. Jämedispersse segu eraldamine flotatsioonil	33

Töö nr. 12. KBr kontsentratsiooni määramine tiitrimisel adsorptsioonindikaatoriga	33
Kordamisküsimused	33
Lisa	34
Vee pindpinevuse sõltuvus temperatuurist	34
Kasutatud kirjandus	35

RBL. 0.75

A-23236
1

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00329093 1