

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

K. Haldma, A. Koorits ja J. Raudsepp

KOLLOIDKEEMIA

TARTU 1961

Arch. - 2001

52 620

A-241035

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

ANORGAANILISE KEEMIA KATEEDER

K. Haldma, A. Koorits ja J. Raudsepp

3333

KOLLOIDKEEMIA

TARTU 1961

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18
К. Халдма, А. Кооритс и Ю. Раудсепи
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
На эстонском языке

2

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
52620

Vastutav toimetaja V. Loodmaa
Korrektor E. Võhandu

=====

TRÜ rotaprint 1961. Trükipoognaid 11,3.
Tiraaž 500 eks. Tell. nr. 554.

Hind 34 kop.

EESSÕNA.

Käesolev töö on mõeldud kasutamiseks abimaterjalina kolloidkeemia teoreetilise kursuse omandamisel ja praktiliste tööde teostamisel kõikide osakondade üliõpilastele, kelle õppeplaanis on kolloidkeemia. Esitatud materjal on liigendatud peatükkideks. Iga peatükk sisaldab praktiliste tööde teostamiseks vajaliku teoreetilise osa ning praktiliste tööde teostamise juhised.

VII ptk. koostas K. Haldma,

II, IV, V, VIII ja IX ptk. koostas A. Koorits,

III ja VI ptk. koostas J. Raudsepp,

I ptk. koostasid A. Koorits ja J. Raudsepp.

I p e a t ü k k .

KOLLOIDLAHUSTE VALMISTAMINE.

A. T e o r e e t i l i n e o s a .

1. Disperssete süsteemide klassifikatsioon.

Dispersseteks süsteemideks nimetatakse süsteeme, mis koosnevad kahest või enamast komponendist, kusjuures vähemalt üks komponentidest on jaotatud teises väikesteks osakesteks. Tavaliselt ülekaalus olevat komponenti nimetatakse dispersioonikeskkonnaks ja väiksemas hulgas olevat komponenti dispersseks faasiks.

Dispersseid süsteeme on väga palju ja nende klassifitseerimisel võib lähtuda mitmest seisukohast.

Klassifitseerides dispersseid süsteeme olenevalt dispersioonikeskkonna ja dispersse faasi agregaatolekust, on võimalik saada kaheksa erinevat dispersset süsteemi (suspensioonid, aerosoolid, emulsioonid jne.).

Arvestades dispersioonikeskkonna ja dispersse faasi osakeste vahelisi molekulaartunge, võib dispersseid süsteeme jaotada kahte rühma: 1) lüofiilsed ja 2) lüfoobsed süsteemid.

Lüofiilsete süsteemide juures dispersioonikeskkonna ja dispersse faasi osakeste vahelised molekulaartungid on suhteliselt suured. Selliseid süsteeme moodustavad näiteks zetaiinilahus vees, kautsükilahus bensoolis jne. Kui dispersioonikeskkonnaks on vesi, siis neid süsteeme nimetatakse

hüdrofiileeteks.

Lüfoobsete süsteemide juures eespool nimetatud osakeste vahelised molekulaartungid on suhteliselt nõrgad (näiteks hõbehalogeniidide osakesed vees jne.). Kui dispersioonikeskkonnaks on vesi, siis on tegemist hüdrofoobsete süsteemidega.

Dispersseid süsteeme võib veel klassifitseerida dispersse faasi osakeste mõõtmete järgi. Tõmmates kunstlikud piirid osakeste suuruse järgi, võib dispersseid süsteeme jaotada kolme rühma:

Osakeste läbimõõt	$>0,1 \mu$	$0,1 \mu - 1 \text{ m}\mu$	$<1 \text{ m}\mu$
Süsteemi nimetus	Jämedisperssed süsteemid. Suspensioonid ja emulsioonid	Keskmsed disperssed süsteemid. Kolloidsüsteemid	Kõrgdisperssed süsteemid. Molekulaarsed lahused

Peale nimetatud klassifikatsioonide esineb veel teisi klassifikatsioone.

2. Kolloidlahuste valmistamine.

Kolloidlahusteks ehk soolideks nimetatakse selliseid dispersseid süsteeme, kus dispersioonikeskkonnaks on vedelik ja dispersseks faasiks tahke aine osakesed mõõtmetega $0,1 \mu - 1 \text{ m}\mu$. Kolloidlahuses on vähe kolmandat komponenti - stabilisaatorit.

Lähtudes osakeste mõõtmetest, võib kolloidlahuseid saada kahel viisil.

a) disperseerimismeetodil, s. o. jämedamate osakeste pihustamisel väiksemateks osakesteks,

b) kondensatsioonimeetodil, s. o. väiksemate osakeste (ka molekulide või aatomite) liitmisel suuremateks osakesteks.

Disperseerimismeetodil võib kolloidlahuseid saada mitmel erineval teel:

1) mehaanilisel peenendamisel, kus nõutud suurusega osakeste saamiseks kasutatakse erilisi kolloid- ja vibratsioonveskeid. Aine pihustamine toimub veskis löögiga, mis ületab aine kohesioonjõu. Kolloidlahuste saamisel lisatakse juurde elektrolüüti, mis mõjub stabilisaatorina, kaitstes peenendatud osakeste omavahelist ühinemist. Kolloidveskeid kasutatakse peale kolloidlahuste valmistamise veel laialdaselt mitmesuguste pulbrite ja emulsioonide valmistamisel. Esimese kolloidveski konstrueeris vene insener Plausson 1920. a.;

2) elektrisädeme või -kaare toimel (elektriline pihustamine) on võimalik saada mitmesuguste metallide (Ag, Pt, Pb jne.) kolloidlahuseid. Vastavast metallist elektrodide vahel tekitatakse dispersioonikeskkonnas elektrikaar või -säde. Metall aurustub kaare või sädeme kõrge temperatuuri tõttu, mille järelle metalliaur kondenseerub suhteliselt madala temperatuuriga dispersioonikeskkonnas. Suurema dispersiooniastme saavutamiseks tuleb dispersioonikeskkonda pidevalt jahutada. Elektrilisel pihustamisel ei ole vaja lisada stabilisaatorit elektrolüüti. Selleks on vastava metalli oksüüd, mis tekib kaare kõrge temperatuuri tõttu ka isegi väärismetallide korral;

3) kolloidlahuste saamine ultraheli toimel.

Ultraheli oma suure energiaga võib pihustada mitmesuguseid aineid nii, et tekib kolloidsüsteem. Ultraheli kasutatakse peamiselt emulsioonide valmistamisel.

Ultraheli ei mõju üksnes disperseerivalt, vaid ta võib mõjuda kolloidsüsteemidele, eriti aerosoolidele ka koaguleerivalt.

Ultraheli saadakse eriliste generaatorite abil, kus võngeb kvartskristall või magnetostriksioonilisest materjalist varb sagedusega 100 000 kuni 1 miljon võnget sekundis. Need võnked kantakse edasi süsteemile, millest soovitakse saada emulsiooni;

4) dispersioonimeetodi hulka kuulub ka peptisatsioon, mis seisneb kolloidlahuse saamises sobiva elektrolüüdi ehk peptisaatori lisamises värskelt valmistatud sademele. Elekt-

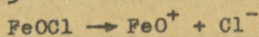
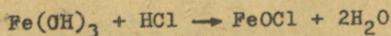
rolüüt tekitab ioonse kihi sademe väikeste osakeste ümber, andes osakestele teatud laengu (vt. I ptk. "Kolloidosakese ehitus" ja V ptk. "Elektrilise kaksikkihi ehitus"). Samanimeliselt laetud osakesed tõukuvad ja võivad lahuses iseseisvalt eksisteerida, moodustades kolloidlahuse.

Peab mainima, et kõik sademed ei peptiseeru. Kergesti peptiseeruvad näiteks $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja $\text{Al}(\text{OH})_3$ sademed peptisaatori FeCl_3 või HCl toimel.

Peptisatsioonil iseärasuseks on see, et peptisaatorit kulub palju kordi vähem kui vastava keemilise protsessi juures reaktiivi sademe lahustamiseks. Nii näiteks $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sademe peptiseerimiseks kulub 100 - 1000 korda vähem soolhapet kui $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lahustamisel, et tekiks FeCl_3 .

Peptisatsiooni jaotatakse otseseks ja kaudseks. Otsese peptisatsiooni korral adsorbeeruvad sademe osakeste pinnale juurdelisatud peptisaatori ioonid. Näiteks $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sademe peptiseerimisel FeCl_3 lahusega adsorbeeruvad $\text{Fe}(\text{OH})_3$ osakeste pinnale Fe^{+++} , andes osakestele positiivse laengu.

Kaudsel peptisatsioonil sademe osakese pinnale adsorbeeruvad peptisaatori ja disperseeritava aine vastastikuse reaktsiooni produkti ioonid. Nii näiteks $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sademe lahjendatud HCl lahusega peptiseerimisel toimuvad järgmised reaktsioonid:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ sademe osakestele adsorbeerunud FeO^+ annavad osakestele positiivse laengu.

Peptisatsiooni võib vaadelda vastassuunalise koagulatsiooniprotsessina (vt. VII ptk. "Koagulatsioon").

Peptisatsiooni kiirus sõltub peptiseeruva sademe ja peptiseeruva iooni iseloomust, nende hulkadest, temperatuurist jne.

Peptisatsioonil on suur tähtsus mitmesugustes tööstustes, eriti aga toiduainetetööstuses.

K o n d e n s a t s i o o n i m e e t o d on disperseerimismeetodile vastassuunaline protsess. Energeetilisest

seisukohast lähtudes on see disperseerimismeetodist sobivam ja enam kasutatav. Kondensatsioonil toimub osakeste eripinna ja seega ka vabaenergia vähenemine, mistõttu protsess kulgeb isevooluliselt ilma välisenergia kulutuseta. Disperseerimisel peab aga kulutama välisenergiat. Kondensatsiooni tuleb teostada nii, et molekulidest või aatomitest kondenseerunud osakesed ei kasvaks liiga suureks, mis põhjustab osakeste koagulatsiooni ja sadenemise.

Osakeste kondensatsiooniprotsess on äärmiselt keeruline protsess, mille üksikasjad ei ole veel täiesti selgitatud. Teatud määral on tahkete osakeste kondensatsioon lahustest analoogiline vedelikutilgakeste tekkimisega üleküllastatud aurust. Vedeliku aururõhu suurus sõltub pinna kumerusest. Väikese tilga pinnal on aururõhk suurem võrreldes vedeliku aururõhuga tasapinnal. Suurte tilkade korral on aururõhu erinevus kumera pinna ja tasapinna vahel väga väike.

Kui vedeliku tilga, mille tihedus on ρ , mass kasvab dm võrra, siis võib arvutada töö suurust, mis on kulutatud pinna S suurendamiseks dS võrra.

Tilga ruumala muutus

$$dV = 4\pi r^2 dr = \frac{dm}{\rho} \quad (I,1)$$

Tilga pindala muutus

$$dS = 8\pi r dr = \frac{2 dm}{\rho r} \quad (I,2)$$

Töö suurus tilga pinna suurenemisel vedelikuhulga ülekandmisel avaldub

$$dA_1 = \sigma \cdot dS = \frac{2\sigma \cdot dm}{\rho r} \quad (I,3)$$

Töö dA_1 on teostatud pindpinevustungide vastu ja on võrdne tööga, mis kulutatakse vedelikuhulga dm ülekandmisel tasapinnalt tilga pinnale. Antud vedelikuhulka dm võib ülekanda näiteks destillatsioonil. Kui aururõhu suurus vedelikutilga pinnal on p_1 ja aururõhu suurus tasapinnal on p_0 , siis destillatsioonil kulutatud töö avaldub

$$dA_2 = \frac{RT}{M} \ln \frac{p_1}{p_0} dm \quad (I,4)$$

Juhul, kui p_1 erineb p_0 -st väga vähe, siis

$$\ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{p_1}{p_0} - 1,$$

kuna $dA_1 = dA_2$, siis võib kirjutada

$$\frac{2\sigma}{r} dm = \frac{RT}{M} \left(\frac{p_1}{p_0} - 1 \right) dm. \quad (I,5)$$

Arvestades, et $RT = pV$ ja $M = V \cdot \rho_0$, kus V on auru ruumala ja ρ_0 on auru tihedus, võib teisendada võrrandit (I,5), kusjuures avaldatakse aururõhk tilga pinnal

$$p_1 = p_0 + \frac{2\sigma \rho_0}{r}. \quad (I,6)$$

Vedelikutilga aururõhu juurdekasvu protsentides, võrreldes aururõhu suurusega tasapinnal, iseloomustab järgmine tabel:

tilga raadius r	aururõhu juurdekasv %
1μ	0,1
$10 \text{ m}\mu$	10,0
$1 \text{ m}\mu$	100,0

Toodud näitest selgub, et kolloidsete mõõtmetega tilgakeste tekkimiseks on vajalik auru suur üleküllastus.

Kondensatsiooniprotsessil on tegemist kahe staadiumiga: 1) kondensatsioonikeskmete tekkimisega ja 2) nende keskmete kasvamisega.

Esimese staadiumi kiirus avaldub:

$$v_1 = \frac{dn}{dt} = k \frac{Q-L}{L}, \quad (I,7)$$

n - keskmete arv,

t - aeg,

k - võrdelisuse tegur,

Q - küllastatud lahuse kontsentratsioon,

L - aine lahustuvus.

Teise staadiumi kiirus:

$$v_2 = \frac{dm}{dt} = \frac{D \cdot s}{l} (Q-L), \quad (I,8)$$

m - lahusest kondenseeruvate molekulide või aatomite arv,

B - difusioonikoefitsient,

s - kristalli pind,

l - difusioonitee pikkus.

Keskmete tekkekiirus sõltub kahest vastassuunalisest protsessist: 1) aine sadenemisest, selle protsessi intensiivsust iseloomustab suurus Q-L, 2) aine lahustumisest, selle protsessi intensiivsuse määrab suurus L.

Aine kondensatsioonil katavad mõlema protsessi kiirused teineteist, mistõttu tekivad ebäühtlase disperseerimisastmega soolid. Et saada ühtlase disperseerimisastmega soole, peab olema keskmete tekkimise kiirus palju suurem nende kasvukiirusest ($v_1 \gg v_2$). Sellel juhul osakeste kasvamise algmomentideks on tekkinud palju keskmeid ja ülejäänud eralduv ainehulk peab jaotuma paljude keskmete vahel. Seega igale keskmele langeb kogu kondenseerunud aine hulgast vähe ja osake ei saa enam edasi suurened.

Kondensatsioonimeetodil võib saada kolloidlahuseid järgmiselt.

1. Disperseeritava aine auru kondenseerimisel. Teoreetiliselt on auru kondenseerimine väga lihtne, kuid tehniliselt on seda küllaltki raske teostada, sest enamik lüfoobseid kolloidlahuseid moodustavate ainete keemistapp on suhteliselt kõrge.

Nõukogude teadlased Roginski ja Šalnikov töötasid välja omapärase meetodi mõningate lüfoobsete kolloidlahuste valmistamiseks. Nad kondenseerisid samaaegaselt disperseeritava kui ka dispersioonikeskkonna aine aurused. Sellel teel on võimalik saada väga kõrge dispersioonistmega leelismetallide organosoolde. Kõrge dispersiooniate saavutatakse suure temperatuurigrandiendi tõttu, kusjuures jahutamiseks kasutatakse vedelat õhku.

2. Lahusti vahetamisel.

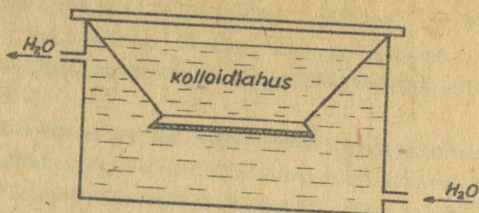
Kui asendame lahusti, milles dispergeeritav aine hästi lahustub, lahustiga, milles see aine ei lahustu, siis lahustumata aine liig moodustab kolloidsete mõõtmega osakesi. Sel viisil on võimalik saada mitmesuguste vaikude kolloidlahuseid.

3. Kondensatsioonimeetodil võib kolloidlahuseid saada ka mitmesuguste keemiliste reaktsioonide, nagu sadestamis-, taandamis-, redoks-, hüdrolüüsi-, dissotsiatsiooni- jne. reaktsioonidel. Kõigil juhtudel moodustab kolloidosakesi vees lahustamata reaktsiooniprodukt (näiteks $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 , AgCl jne.). Reaktsiooni tingimused valitakse sellised, et kondensatsioon peatuks siis, kui osakesed on saavutanud kolloidosakese mõõtmed, mis kindlustab süsteemile kineetilise püsivuse.

3. Kolloidlahuste puhastamine.

Paljude kolloidlahuste valmistamisel (eriti keemiliste reaktsioonide juures) tekib elektrolüüti rohkem kui on vaja sooli agregatiivse püsivuse säilitamiseks. Liigse elektrolüüdi, mis võib põhjustada kolloidlahuse koagulatsiooni, kõrvaldamiseks kasutatakse järgmisi puhastusmeetodeid: 1) dialüüsi, 2) elektrodialüüsi ja 3) ultrafiltrimist.

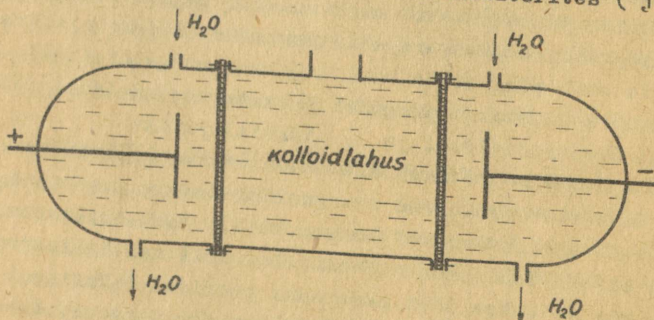
Dialüüs põhineb difusioonile, kus kolloidlahus on puhtast lahustist eraldatud nn. poolläbilaskva membraaniga (kolloodium, tsellofaan või loomne kile). Poolläbilaskev membraan ei ole takistuseks ioonidele, küll aga kolloidosakesetele, mis ei pääse läbi membraani pooride. Difusiooni tõttu toimub ioonide liikumine kolloidlahusest puhtasse lahustisse, kuni saabub nn. Donnani membraantasakaal (vt. VI ptk.) Vahetades pidevalt puhtast lahustit, võib kolloidlahusest eemaldada liigse elektrolüüdi. Dialüüsi kasutas esmakordselt kolloidlahuste puhastamiseks Graham ja vastavat seadeldist nimetatakse seepärast Grahami dialüsaatoriks (joon. 1). Kolloidlahuste puhastamine dialüüsi teel toimub suhteliselt



Joon. 1. Grahami dialüsaator.

aeglaselt. Seda võib kiirendada membraani pinna suurendamisega ja temperatuuri tõstmisega, kui see on võimalik. Vastamata kõigile täiendustele, võib dialüüs kesta päevi ja isegi nädalaid.

Elektrodialüüsiks nimetatakse dialüüsi, kus elektrolüüdi ionide kõrvaldamine kolloidlahusest toimub elektrivälja mõjul elektrodialüsaatorites (joon. 2).



Joon. 2. Elektrodialüsaator.

Dialüüsi teostamisel tuleb jälgida, et see lõpetataks õigel ajal, kuna elektrolüüdi täieliku kõrvaldamisega toimub osakese ionümbrise hävimine ja seetõttu algab osakeste koaguleatsioon.

U l t r a f i l t r i m i n e on mõnevõrra analoogi-
line tavalisele filtrimisele. Ultrafiltrimisel kasutatakse
väga väikeste pooridega filtreid, mille pooridest ei pääse
läbi kolloidosakesed, küll aga dispersioonikeskkond koos
ioonidega (nn. ultrafiltraat). Ultrafiltri valikult peab
arvestama ka filtri pooride laengut. Väikeste pooride tõttu
toimub ultrafiltrimine härmiselt aeglaselt. Filtrimise kii-
rendamiseks kasutatakse rõhkude vahet (kuni 100 atm.).
Kolloidlahuste puhastamiseks kasutatakse veel seadeldisi,
kus ultrafiltrimine on kombineeritud elektrodialüüsiga. Nen-
de seadeldiste abil toimub kolloidlahuste puhastamine küllalt
kiiresti ja efektiivselt.

4. Kolloidosakese ehitus.

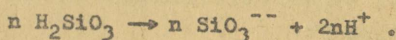
Kolloidosake koosneb tuumast, mille moodustab antud ai-
ne aatomite või molekulide kogum. Tuuma ümbritseb ionide
elektriline kaksikkiht (vt. IV ptk.). Tuum adsorbeerib en-
da pinnale kas positiivseid või negatiivseid ioone, need ioo-
nid annavad osakesele vastava laengu. Osakese pinnale liigu-
vad laengu tõttu veel ka vastasnimelised ioonid, mis koos
pinnale adsorbeerunud ionidega moodustavad elektrilise kak-
sikkihi adsorbse osa. Osa vastasnimelisi ioone moodustavad
tuuma ümber difuusse kihi. Tuum koos adsorbse ja difuusse
kihiga moodustab mitselli, ainult koos adsorbse kihiga nime-
tatakse tuuma graanuliks.

Mitselli struktuur on järgmine:

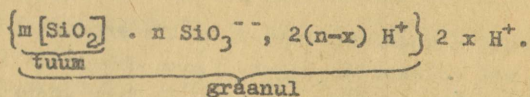
Aine molekulid või aatomid	Ionogeenne osa	
Kolloidosakese tuum	Adsorbne kiht. Tuumale adsorbee- runud ioonid ja osa vastasnimeli- si ioone.	Difuusne ionide kiht. Ülejäänud vastasnimelised ioonid.
graanul		
mitsell		

Dispersioonikeskkonda koos elektrolüüdiga, s. o. filt-
raadiga nimetatakse intermitsellaarseks vedelikuks. Seega
kolloidlahus koosneb mitsellidest ja intermitsellaarsest ve-
delikust.

Arvestades mitselli üldist struktuuri, võib konkreetse
kolloidlahuse korral anda osakese keemilise valemi. Näiteks
 SiO_2 hüdrosooli osakese keemilise valemi koostamine. Antud
juhul kolloidosakese tuuma moodustavad SiO_2 molekulid (mo-
lekulide arv tuumas - m). Ionogeense rühma moodustavad n mo-
lekuli H_2SiO_3 dissotsiatsioonil tekkinud ioonid.

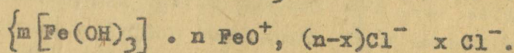


Ränihape tekib SiO_2 reageerimisel veega. Mitselli valem
on järgmine:



Mitselli valemist nähtub, et antud kolloidosakese laeng
on negatiivne, kuna adsorbses kihis on negatiivsete ionide
ülekaal.

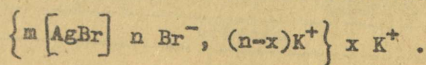
Analoogiline on ka $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hüdrosooli mitselli valem:



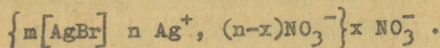
Antud mitsellis on kolloidosake laetud positiivselt.

Vaadeldes mitsellide valemeid, võib järeldada, et tuu-
male adsorbeerunud ionogeense rühma koostises on kolloidosaa-
kese tuumas esinev element. See üldise iseloomuga reegel aval-
dub ilmekalt hõbedahalogeniidide kolloidlahuste juures. Nii
näiteks AgBr hüdrosooli valmistamisel AgNO_3 ja KBr sadesta-
misreaktsioonil võib saada kas negatiivse või positiivse
laenguga osakesi.

Kui sadestamisreaktsioonis võtta KBr liig, siis kolloid-
osakeste laeng on negatiivne ja mitselli valem on



Teisel juhul AgNO_3 liia korral on osakesed positiivse laenguga ja mitselli valem on



Seda nähtust seletatakse kolloidosakese sarnasusega kristallide ehituse ja kasvamisega. Kui lahuses on KBr liig, siis AgBr kristallvõre ehitamiseks lahuses esinevatest ioonidest sobivad ainult Br^- , mida tuum oma pinnale adsorbeerib (osake on negatiivse laenguga).

Teisel juhul AgNO_3 liia puhul AgBr kristallvõre edasiseks ehitamiseks sobivad ainult Ag^+ , mistõttu osakesed on positiivse laenguga.

B. Eksperimentaalne osa .

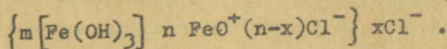
Töö nr. 1. Mastiksi kolloidlahuse valmistamine lahusti vahetamise meetodil.

Kolbi mõõdetakse 25 ml destilleeritud vett. Tugeval lokutamisel lisatakse 10 tilka 2 %-list mastiksi lahust alkoholis. Tekib piimvalge opalestseeruv kolloidlahus. Saadud kolloidlahuse mitselli ehitus pole teada.

Analoogiliselt võib valmistada ka kampoli ja väävli kolloidlahuseid.

Töö nr. 2. Raud(III)hüdroksüüdi kolloidlahuse valmistamine hüdrolüütilisel meetodil.

Kolvis soojendatakse kuni keemiseni 50 ml destilleeritud vett. Võtmata kolbi võrgult (eemaldatakse ainult põleti), lisatakse tilkhaaval 7 ml 2 %-list FeCl_3 lahust. Tekib punakaspruun $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kolloidlahus, mis säilitatakse edasisteks katseteks. Kirjutada hüdrolüüsi võrrand. Tekkinud kolloidlahuse mitselli ehitust võib väljendada järgmise skeemiga:

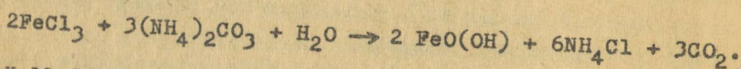


Kuna hüdrolüüsi reaktsioon on pöörduv, siis tuleb val-

mistatud kolloidlahus juba kuumalt dialüüsida.

Töö nr. 3. Raud(III)hüdroksüüdi kolloidlahuse valmistamine Grahami meetodil.

Saamine põhineb sellel, et raud(III)karbonaat on nõrga aluse ja nõrga happe sool ning hüdrolüüsib vesilahuses täielikult. Raud(III)hüdroksüüdi teke toimub järgmise reaktsiooni alusel:



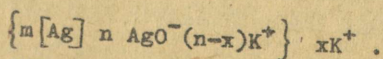
Kolloidlahuse valmistamiseks mõõdetakse kolbi 5 ml 1 N FeCl_3 lahust. Tugevalt loksutamisel lisatakse sellele tilkhaaval 2N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahust, niikaua kuni esialgselt tekkiv sade lahustub.

Tekib punakaspruun kõrge dispersiooniastmega kolloidlahus. Mitselli ehitus pole teada. Värskest valmistatud lahuses on osakesed laadunud negatiivselt või on neutraalsed, pärast dialüüsi omandavad aga positiivse laengu.

Töö nr. 4. Hõbeda kolloidlahuse valmistamine taandamisega tanniiniga.

10 ml 0,001 N AgNO_3 lahusele lisatakse 1-2 tilka 1% list K_2CO_3 (või Na_2CO_3) lahust. Seejärel lisatakse loksutamisel värskest valmistatud 1% list tanniinilahust. Kui kolloidlahus ei teki, tuleb soojendada.

Tekib pruunikas hõbeda kolloidlahus, mille mitselli ehitus on järgmine:



Töö nr. 5. Hõbeda mitmevärviliste kolloidlahuste valmistamine.

Katse teostamiseks valmistatakse järgmised lahused: 0,01 N AgNO_3 , 0,001 N $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (hüdrokinoon) ja 0,01 N $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ (naatriumtsitraat). Kõik lahused peavad olema neutraalsed ja hüdrokinoonilahus värskest valmistatud. Metalliooni taandumiseks on vajalik väikene leelise liig, mis määratakse eelkatsetes. Selleks lisatakse 2 ml AgNO_3

lahusele 2 ml hüdrokinoonilahust ja 4 ml naatriumtsitraadi-
lahust. Kui lahus 10 - 15 sek. möödudes ei muutu kollaseks,
lisatakse naatriumtsitraadi lahusele üks tilk lahjendatud
 NH_4OH lahust ja korratakse katsed. Seda tehakse niikaua, ku-
ni saadakse soovitud tulemused. Seejuures tuleb aga hoiduda
suurest leelise liiast, sest see mõjub tekkivate värvide
toonide puhtusele ning kutsub esile enneaegset koagulatsiooni.

Kümnesse väga hoolikalt pestud katseklaasi mõõdetakse
2 ml AgNO_3 lahust ja vastavalt alljärgnevale tabelile lisa-
takse hüdrokinooni ja naatriumtsitraadi lahused.

Katseklaasi nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hüdrokinoonilahus	5 tilka	7 tilka	10 tilka	14 tilka	1 ml	1,4 ml	2 ml	2,8 ml	4 ml	5,6 ml
Naatriumtsitraadi- lahus	16 ml	11 ml	8 ml	5,6 ml	4 ml	2,8 ml	2 ml	1,4 ml	1 ml	14 tilka

Kui esimestes katseklaasides (nr. 1, 2, 3) toimub
reaktsioon väga aeglaselt, siis võib neile lisada täiendavalt
ühe tilga lahjendatud NH_4OH lahust (kuid ainult neile!).

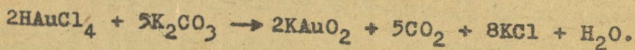
2-3 tunni möödudes on katseklaasides tekkinud kolloid-
lahustel järgmised värvused: 1 - helekollane, 2 - kollane,
3 - kollakasoranž, 4 - oranž, 5 - punakasoranž, 6 - punane,
7 - punakasvioletne, 8 - violetne, 9 - sinakasvioletne, 10 -
sinine. Et värvused oleksid selgemad, tuleb viimastes kat-
seklaasides kolloidlahuseid veega lahjendada.

Rohelise kolloidlahuse valmistamiseks toimitakse järg-
nevalt. Valmistatakse segu, mis vastab katseklaasile nr. 10.
Oodatakse, kuni see segu omandab nõrga punaka värvitooni,
ja siis kuumutatakse. Sel juhul tekib roheline värvitooniga
kolloidlahus. Kui tekkiv värvus on kollakasroheline, siis
on kuumutamist alustatud vara, kui aga sinakasroheline, siis
on oodatud liiga kaua. Seega võib saada katse alguse ja kuu-

mutamise alguse vahelise aja reguleerimisega erinevaid rohelisi toone.

Töö nr. 6. Kulla kolloidlahuse valmistamine taandamisel formaldehüüdiga.

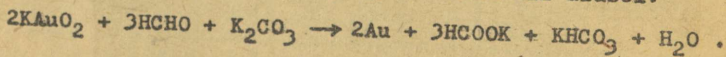
Hoolikalt pestud kolbi valatakse 60 ml bidestilleeritud vett ja lisatakse 1,25 ml 0,6 %-list HAuCl_4 lahust ning 1,75 ml 1 %-list K_2CO_3 lahust. Viimase toimel muutub kuldkloorve-sinikhape kaaliumaureaadiks vastavalt järgnevale reaktsioonile:



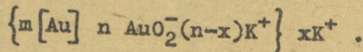
Segu kuumutatakse keemiseni ja energilise segamisega lisatakse 1,5 - 2,5 ml 0,3%-list formaldehüüdi lahust. Lahus muutub mõne minuti järel intensiivselt punaseks.

Juhul, kui reaktiivid ei ole küllalt puhtad, tekib violetse või sinise tooniga kolloidlahus.

KAuO_2 taandumine toimub järgneva võrrandi alusel:



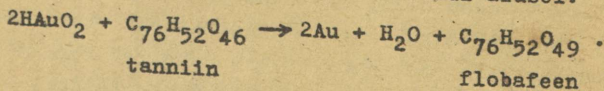
Mitsellide ehitus on järgmine:



Töö nr. 7. Kulla kolloidlahuse valmistamine taandamisel tanniiniga.

2,5 ml 0,6 %-list HAuCl_4 lahust neutraliseeritakse lakmuse järele 1 %-lise K_2CO_3 lahusega. Saadud neutraalsele või nõrgalt leeliselisele lahusele lisatakse vett kuni 50 ml-ni. Lahus kuumutatakse keemiseni ja lisatakse tilkhaaval pidevalt segades värskelt valmistatud 1 %-list tanniinilahust, kuni tekib intensiivne punane värvus.

Taandamine toimub järgmise võrrandi alusel:



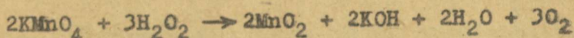
Mitselli ehitus on samasugune kui eelmises katses.

Töö nr. 8. Kulla kolloidlahuse valmistamine taandamisel etüülalkoholiga.

50 ml veele lisatakse 2,5 ml 0,6 %-list HAuCl_4 lahust ja neutraliseeritakse 1 %-lise K_2CO_3 lahusega. Lahus soojendatakse keemiseni. Seejärel lisatakse 5 - 10 ml alkoholi. Jätkatakse kuumutamist 15 - 20 min. jooksul kuni aeglaselt tekkiv värvus muutub kirsipunaseks.

Töö nr. 9. MnO_2 kolloidlahuse valmistamine.

50 ml 0,1 N KMnO_4 lahusele lisatakse hoolikal segamisel tilkhaaval 1 %-list H_2O_2 lahust, kuni filterpaberile asetatud kolloidlahuse tilk ei värvi viimast enam roosaks. Saadakse tumepruun negatiivselt laetud osakestega MnO_2 kolloidlahus. KMnO_4 taandumine toimub võrrandi

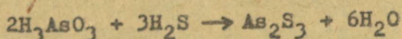


järele.

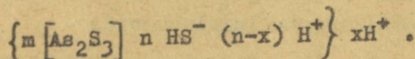
Töö nr. 10. As_2S_3 kolloidlahuse valmistamine.

Kolbi valatakse 5 ml destilleeritud vett ja juhitakse sellest läbi aeglane H_2S vool. Samaaegselt lisatakse pipetist tilkhaaval 15 ml arseenishappe lahust.

Võrrandi



järele tekkinud kollase As_2S_3 kolloidlahuse mitsellide ehitus on järgmine:

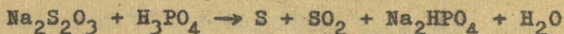


Töö nr. 11. Väävli kolloidlahuste mitmevärvilisus.

10 ml 1,30 %-lisele H_3PO_4 lahusele lisatakse 10 ml 0,4 %-list $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahust. Jälgitakse lahuse värvust nii hajutatud kui läbivas valguses. Mõne minuti möödudes muutub lahus läbivas valguses kollaseks, hajutatud valguses on ülekaalus sinine värvitoon. Edasi läbivas valguses oranžike, punaseks (hajutatud valguses sellest alati muutub lahus häguseks), siniseks, mõnel juhul ka rohekassiniseks ning koa-

guleerub lõpuks. Selline värvuse muutus lahuses on tingitud sellest, et kolloidlahuse osakese suurus pidevalt muutub (vt. ptk. II).

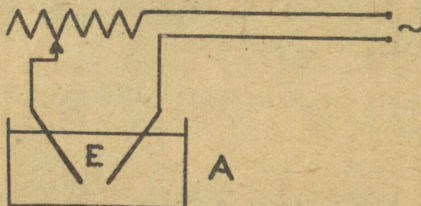
Väävli teke toimub võrrandi



järele.

Töö nr. 12. Pb kolloidlahuse valmistamine elektrilisel pihustamisel.

Katseks kasutatakse seadeldist, mille skeem on antud joonisel nr. 3. Anum A täidetakse destilleeritud veega ning



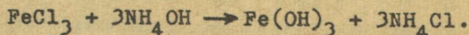
Joon. 3. Katseseadme skeem elektrilisel pihustamisel.

elektroodide E vahele tekitatakse elektrikaar. Elektrikaares toimub plii pihustumine ja tulemusena saadakse tema kolloidlahus vees.

Kasutades teistest metallidest elektroode, võib saada ka teiste metallide kolloidlahuseid.

Töö nr. 13. Raud(III)hüdrosüüdi kolloidlahuse valmistamine peptisatsioonil.

20ml 1,0 N FeCl_3 lahusele lisatakse loksutamisel 10 % list NH_4OH lahust kuni tekib ammoniaagi lõhn. Tekib jämedis-persne $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sade



Saadud sadet pestakse dekanteerides (prantsuse keeles de-

canter - nõrutama) selleks, et vabastada teda NH_4Cl ja NH_4OH liiast.

Pestud sademele lisatakse 50 ml destilleeritud vett ja loksutatakse hoolikalt. Vastavalt alljärgnevale tabelile mõõdetakse katseklaasidesse $\text{Fe}(\text{OH})_3$ suspensioon ja vesi ning lisatakse 1,0 N FeCl_3 ja 1,0 HCl lahused, loksutatakse ning jäetakse seisma.

Katseklaasi nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ suspensiooni ml	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Destilleeritud vett ml	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1,0 N FeCl_3	0	0,1	0,5	1,0	2,0	0	0	0	0
1,0 N HCl	0	0	0	0	0	0,1	0,5	1,0	2,0

Katse tulemused märgitakse pärast valmistamist 1 tunni möödudes, 2 tunni möödudes, 1 nädala möödudes.

Töö nr. 14. PbS kolloidlahuse valmistamine.

100 ml veele lisatakse 5 ml küllastatud PbCl_2 lahust. Saadud segu jagada võrdselt kahte koonilisse kolbi. Esimesse kolbi lisada 2 - 3 ml värskelt valmistatud 1 %-list želatiinilahust. Mõlemasse kolbi juhtida H_2S . Kolvis, kuhu oli lisatud želatiini, tekib tumepruun PbS kolloidlahus, teises kolvis tekib aga tumehall jämedispersne PbS suspensioon.

Millist osa etendab antud katses želatiin?

II p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE OPTILISED OMADUSED.

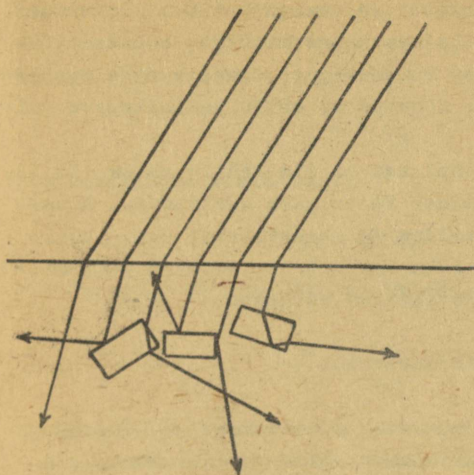
A. T e o r e e t i l i n e o s a .

1. Valguse hajumine disperssetes süsteemides.

Tüüpiliste kolloidlahuste iseloomulikud optilised omadused on tingitud nende mikroheterogeensusest. See omadus eraldab neid homogeensetest, s.o. tõelistest lahustest.

Läbivas valguses paistavad kolloidlahused täiesti ühtlastena, peegeldunud valguses paistavad aga suuremal või vähemal määral hägustena. Juhtides läbi kolloidlahuse valguskiirte kimbu, on viimase tee selles nähtav. See efekt muutub veelgi märgatavamaks kui paralleelne kiirtekimp asendada koonduva kiirtekimbuga. Koonduvad kiired moodustavad vaateväljas heleda koomuse. Nähtus kannab Faraday-Tyndalli efekti nimetust. See efekt on omane tervele reale disperssetele süsteemidele kindla dispersioonistme vahemikus. Nähtuse põhjuseks on asjaolu, et dispergeeritud aine osakesed paiskavad neile pealelangevast valgusest alati mingisuguse osa laiali igasse suunda, s.t. hajutavad pealelangevat valgust.

Valguse hajutamine sõltub osakeste mõõtmetest lahuses. Jämedisperssetes süsteemides (suspensioonides, emulsioonides), kus osakeste mõõtmed on suuremad kui pool pealelangeva valguse lainepikkusest, toimub peamiselt valguskiirte peegeldumine osakeste pinnalt. Läbipaistvate osakeste korral võib aset leida ka valguse murdumine ja täielik sisepeegeldus (joon. 4). Kuna hajutavaid osakesi on palju ning nad ase-



Joon. 4. Valguskiirte käik suspensioonis.

tuvad kaootiliselt, siis lõpptulemusena hajub valgus ühtlaselt kõikides suundades. Juhul, kui osakeste mõõtmed on aga väiksemad kui pool pealelangeva valguslaine pikkust, siis valguse hajumist põhjustab difraktsiooni nähtus (valguskiire paindumine osakese taha). Seda tüüpi hajumine on ka Faraday-Tyndalli efekti peamiseks põhjustajaks.

Valguse hajumise nähtust uuris Rayleigh, kes leidis hajutatud

valguse tugevuse jaoks järgmise seose:

$$I = 24 \pi^3 I_0 \left(\frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + 2r_2^2} \right) \frac{N v^2}{\lambda^4}, \quad (II,1)$$

kus I ja I_0 - hajutatud ja pealelangeva valguse tugevus,

N - hajutavate osakeste arv, ruumalaühikus,

v - osakese ruumala.

r_1 ja r_2 - dispergeeritud aine ja dispersioonikeskkonna murdumisnäitajad.

λ - pealelangeva valguslaine pikkus.

Valemist (II,1) näeme, et rohkem hajuvad lühemat lainepikkust omavad kiired. Seetõttu värvitute ainete kolloidlahused paistavad hajutatud valguses sinakasvioletsetena, läbivas valguses aga kollakasoranžidena. Seda nähtust nimetatakse opalestsensiks.

Nagu näitab valemi (II,1) eksperimentaalne kontroll,

sõltub hajutatud valguse tugevus lainepikkuse neljandast astmest ainult juhul, kui osakeste suurus on 5-100 $m\mu$ suuruse 100-150 $m\mu$ korral sõltub lainepikkuse kuubist, suuruse 150-250 $m\mu$ korral lainepikkuse ruudust jne., kuna suurte osakeste puhul hajutatud valguse tugevus ei sõltu pealelangeva valguse lainepikkusest.

Rea kolloidlahuste puhul aga ei ole kehtiv valem (II,1), kuna kõrvuti hajumisega esineb ka valguse neeldumine. Enamikel juhtudel on valguse neeldumine selektiivne, s.t. neelduvad ainult kindla lainepikkusega kiired. Viimane põhjustabki peamiselt lahuse värvuse läbivas valguses.

2. Nefelomeetria.

Valguse hajumine disperssetes süsteemides on aluseks ühele kolloidsüsteemide uurimismeetodile - nefelomeetriale. See uurimismeetod võimaldab hajutatud valguse tugevuse kaudu määrata kas osakeste kontsentratsiooni või dispersiooniaseme muutust.

Valemit (II,1) võib lihtsustada järgmiselt:

$$I = k \frac{N v^2}{\lambda^4}, \quad (\text{II},2)$$

kus k - vördetegur,

v - osakese ruumala,

N - hajutavate osakeste arv ruumalaühikus.

Osakeste arvu korrutis osakese ruumalaga on võrdeline osakeste kontsentratsiooniga c ning valemi (II,2) võime kõikide teiste tegurite konstantsuse korral kirjutada järgmiselt:

$$I = k'cv. \quad (\text{II},3)$$

Valemist (II,3) näeme, et hajutatud valguse tugevuse mõõtmist saab kasutada kaheks otstarbeks:

1) osakeste kontsentratsiooni määramiseks. Nimelt, nagu nähtub valemist (II,3), on hajutatud valguse tugevus võrdeline kontsentratsiooniga. Seega võrreldes antud disperse süs-

teemi poolt hajutatud valguse tugevust standardlahuse poolt hajutatud valguse tugevusega, võime leida uuritava lahuse kontsentratsioon. Lähtudes valemist (II,3), võime kirjutada, et uuritava lahuse puhul

$$I_x = k'c_x v . \quad (II,3a)$$

Standardlahuse korral aga

$$I_{st} = k'c_{st} v . \quad (II,3b)$$

Jagades nüüd valemi (II,3a) valemile (II,3b), saame

$$\frac{I_x}{I_{st}} = \frac{c_x}{c_{st}} . \quad (II,4)$$

Seosest (II,4) saame leida uuritava lahuse kontsentratsiooni;

2) dispersiooniastme muutuse määramiseks. Lähtudes valemist (II,3) näeme, et hajutatud valguse tugevus on võrdeline osakese ruumalaga, s. o. suurusega, mis iseloomustab dispersiooniastet. Seega jälgides mingi dispersse süsteemi puhul hajutatud valguse tugevuse ajalist muutust, saame otustada dispersiooniastme muutuse üle, kuna ühe süsteemi puhul $c = \text{konst.}$ ja

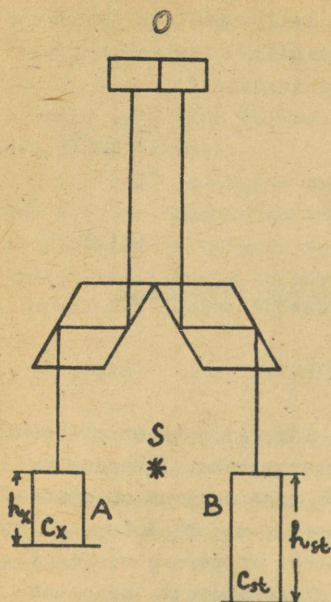
$$I = k''v . \quad (II,3c)$$

Sellisteks mõõtmisteks kasutatavaid seadeldisi nimetatakse nefelomeetriteks.

Visuaalse nefelomeetri ehitus sarnaneb visuaalse kolorimeetri ehitusega. Erinevus seisneb selles, et nefelomeetri puhul satub vaatleja silma ainult see osa pealelangeva valguse energiast, mis hajutatakse risti pealelangeva valguse suunale. Nefelomeetri skeem on antud joonisel 5.

Küvettidesse A ja B on asetatud uuritav lahus ja standardlahus. Valgusallika S poolt valgustatava lahuse samba kõrgus h on reguleeritav ning samba kõrguse lugemist teostatakse nooniuse abil täpsusega kuni 0,1 mm.

Reguleerides valgustatavate sammaste kõrgust, saavuta-



Joon. 5. Visuaalse nefelomeetri skeem.

lahused on oma kontsentratsioonilt vähe erinevad.

B. Eksperimentaalne osa.

Töö nr. 1. Sooli kontsentratsiooni määramine visuaalse nefelomeetriga.

1. Tööülesanne. Tutvuda visuaalse nefelomeetri ehitusega ja määrata uuritava sooli kontsentratsioon.
2. Töö käik. Katseks valmistatakse kindla kontsentratsiooniga mastiksi sool, nagu kirjeldatud ptk. I, töö nr. 1.

Valmistatud soolist saadakse lahjendamisel rida soole vähenevas kontsentratsioonis. Nimelt, võttes lähtelahuse kont-

take olukord, et okulaaris 0 on mõlemad väljad ühtlaselt valgustatud. Sel juhul valgustatavate sammaste kõrgus on pöördvõrdeline hajutatud valguse tugevusega

$$\frac{I_x}{I_{st}} = \frac{h_{st}}{h_x} \quad (\text{II,5})$$

Ühendades nüüd valemid (II,4) ja (II,5), saame

$$\frac{c_x}{c_{st}} = \frac{h_{st}}{h_x} \quad (\text{II,6})$$

Seega määrates nefelomeetri abil sammaste kõrgused ja teades standardlahuse kontsentratsiooni, saame leida uuritava lahuse kontsentratsiooni.

Täpsed tulemused saadakse sel juhul, kui lahus ei oma väga suurt hägusust ja võrreldavad

sentratsiooni võrdseks ühega, valmistatakse lahused, mille suhtelised kontsentratsioonid on 0,95 , 0,9 , 0,85 , 0,8 , 0,75 , 0,7 , 0,65 . Nefelomeetri abil võrreldakse neid lahusega, mille kontsentratsioon on 0,8.

Enne määramisi kontrollitakse nefelomeetri korrasolekut. Selleks täidetakse mõlemad katseklaasikesed sama kontsentratsiooniga lahusega ja võrreldakse hajutatud valguse intensiivsusi. Lugemite erinevused ei tohi ületada 0,2 mm. Erinevus lugemites võetakse arvesse.

Mõõtmiseks täidetakse üks katseklaasidest uuritava lahusega, teine standardlahusega. Valgustatavate sammaste kõrgused reguleeritakse nii, et vaatevälja mõlemad pooled oleksid ühtlaselt valgustatud. Määratakse suurused h_x ja h_{st} ning valemi (II,6) abil arvutatakse määratav kontsentratsioon.

Pärast kirjeldatud mõõtmiste teostamist saadakse juhendavalt õppejõult kontroll-lahus.

Töö nr. 2. Tyndalli efekti jälgimine.

Läbi paralleelsete seintega nõu, mis sisaldab mingit kolloidlahust, juhitakse ere koonduv kiirtekimp, näiteks projektsiooniaparaadist. Vaadeldes lahust küljelt, võib näha nõus helendavat koonust, mis viitab süsteemi heterogeensusele ja kolloidse dispersiooniga ainete olemasolule.

III p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE MOLEKULAAR-KINEETILISED OMADUSED.

A. Teoreetiline osa.

1. Molekulaar-kineetilised nähtused kolloidsüsteemides.

Süsteemi füüsikalised ja keemilised omadused sõltuvad teiste tegurite hulgas süsteemis olevate osakeste mõõtmetest. Ka kolloidsüsteemides osakeste kaootilisest soojusliikumisest tingitud molekulaar-kineetilised omadused nagu osakeste kaootiline (Browni) liikumine, osmoos, difusioon ja osakeste hüpsomeetiline jaotus raskustungi mõjul sõltuvad osakeste mõõtmetest. Kolloidosakeste suhteliselt suurte mõõtmete ($1 \text{ m}\mu - 100 \text{ m}\mu$) tõttu on kolloidsüsteemide molekulaar-kineetilised omadused nõrgemini väljendatud kui molekulaarsetel ehk tõelistel lahustel.

Osmoosiks nimetatakse lahusti ühesuunalist difusiooni läbi poorse membraani, kusjuures lahustatud aine molekulide läbipääs membraanist on takistatud. Sellise osakeste liikumise tõttu suureneb lahuse ruumala kuni hüdrostaatiline rõhk tasakaalustab osmootse rõhu. Osmootne rõhk arvutatakse vörrandiga: $\bar{\pi} = RT \frac{c}{M}$. Sellest vörrandist määratakse lahustatud aine molekulaal lahuse osmootse rõhu mõõtmisest. Molekulaarsete lahuste juures on selline molekulaalu määramine raskendatud, sest vastavat membraani, mis laseks läbi ainult lahusti molekulile on raske valmistada. Kolloidlahustes, kus

lahustunud osakesed on tunduvalt suuremad lahusti molekulidest, on nõutava poolläbilaskva membraani valmistamine lihtne, eriti polümeeride lahuste korral. Siiski esineb mõningaid raskusi kolloidlahuste osmootse rõhu määramisel. 1. Osmootne rõhk on väga väike, seetõttu suhteline viga rõhu määramisel kujuneb küllaltki suureks. Põhjuseks on kolloidlahuste väike kontsentratsioon, eriti lüfoobsetel kolloidlahustel. 2. Kolloidosakesed on laenguga, seega on vaja osmootse rõhu arvutamisel sisse viia isotooniline koefitsient, mida on aga raske määrata. 3. Kolloidlahus sisaldab alati teatud hulga elektrolüüti ja seepärast tuleb arvestada nn. Donnani membraantsakaalust (vt. ptk. V) tingitud kõrvalekaldeid. Kolloidlahuse molekulaalkaalu määramisel saadakse tegelikult osakese molekulaalkaal, mis on palju suurem kolloidaine tõelisest molekulaalkaalust $M_{\text{osake}} = M \cdot n$,

n - molekulide arv ühes kolloidosakeses.

Oletades, et kolloidosakesed on kerakujulised, võib arvutada osakese raadiust järgmisest seosest: $M_{\text{osake}} = \frac{4}{3} \pi r^3 N_A \cdot d$. Osmoos on tingitud isevoolulisest kontsentratsiooni ühtlustumisest ehk difusioonist. Difusioon esineb nii tõelistes kui ka kolloidlahustes. Viimastes on difusioon palju aeglasem, mis on seletatav osakeste suhteliselt suurte mõõtmetega. Difusiooni kiirust kolloidlahustes arvutatakse nii nagu gaaside ja tõeliste lahuste juures Ficki difusioonivõrrandist:

$$\frac{dm}{d\tau} = - Ds \frac{dc}{dx}, \quad (\text{III}, 1)$$

dm - aine hulk, mis difundeerub lõpmata väikese ajaühiku $d\tau$ jooksul läbi pinna s ,

$\frac{dc}{dx}$ - kontsentratsioonigradient ehk kontsentratsiooni langus difusioonitee lõpmatul väikesel lõigul dx ,

D - difusioonikoefitsient, mis iseloomustab antud dispersse süsteemi difusioonivõimet ja väljendab läbi ühe pinnaühiku, ühe ajaühiku jooksul difundeerunud aine hulka, kui kontsentratsioonigradient on võrdne ühega.

Difusioonikoefitsiendi dimensiooniks on $\text{cm}^2 \text{sek}^{-1}$.

Ficki võrrandi järgi difusiooni kiirus on võrdeline difusiooni pinna suurusega ja kontsentratsioonigradiendiga. Einstein seostas difusioonikoefitsiendi teiste füüsikaliste suurustega eeldusel, et kolloidosakesed on kerakujuulised.

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (\text{III},2)$$

Võrrandist (III,2) võib arvutada osakese keskmist raadiust, eelnevalt määratud difusioonikoefitsiendist. Einsteini võrrandist (III,2) selgub, et difusioonikoefitsient sõltub osakese raadiusest, mitte aga osakese massist.

Einstein seostas ka difusioonikoefitsiendi Browni liikumise keskmise nihkega $\bar{\Delta}$.

$$D = \frac{1}{2} \frac{\bar{\Delta}^2}{\bar{\tau}} \quad (\text{III},3)$$

$\bar{\tau}$ - keskmise nihke toimumise aeg.

Keskmiseks nihkeks $\bar{\Delta}$ nimetatakse osakese asendite kaugust kahel teineteisele järgneval vaatlusmomendil. Osakese tõeline tee selle vaatlusaja vahemikus on palju pikem, kujutades-korrapäratut sakilist joont.

Võrrandid (III,2) ja (III,3) võimaldavad määrata osakese raadiust Browni liikumisel osakese keskmise nihke mõõtmisest.

2. Disperssete süsteemide sedimentatsioon ja sedimentatsioonanalüüs.

Kolloidsüsteemide kineetilise püsivuse üheks teguriks on kahe vastassuunalise tungi - raskus- ja difusioonitungi mõju kolloidosakestele. Osakeste liikumist raskustungi mõjul nimetatakse sedimentatsiooniks. Mida suuremad on osakesed, seda enam nad alluvad raskustungi mõjule. Väiksematele osakestele mõjub aga difusioonitung intensiivsemalt. Küllalt kõrge dispersiooniastmega süsteemis püüab difusioonitung osakeste kontsentratsiooni ühtlustada. Kui lahuse samba kõrgus

on küllalt suur, siis selline ühtlustumine ei toimu, vaid lahuses püstitub tasakaaluolek, kus osakeste kontsentratsioon muutub pidevalt raskustungi mõjumise suunas. Selline nähtus ilmneb ka tõeliste lahuste ja gaaside juures, kuid kõrgused, kus esineb kontsentratsiooni muutus, on võrdlemisi suured. Sõltuvalt kõrgusest allub osakeste jaotus hüpsõhk baromeetrilisele seadusele: Kihhi suurenemisel aritmeetilises progressioonis muutub dispergeeritud aine kontsentratsioon geomeetrilises progressioonis.

Süsteemides, kus osakeste mõõtmed on küllalt suured ($>1\mu$) Browni liikumine ja difusioon on väga väike. Raskustung ületab tunduvalt difusioonitungi, mille tõttu toimub osakeste settimine. Disperssete süsteemide (suspensioonide) osakeste settimiskiiruse mõõtmine nn. sedimentatsioonanalüüsi võimaldab määrata osakeste mõõtmeid, erinevate mõõtmetega osakeste hulki süsteemis, osakeste eripinda jne. Kui dispergeeritud aine tihedus on suurem dispersioonikeskkonna tihedusest, siis dispergeeritud aine osakesed settivad põhja, ümberpöörduvad juhul liiguvad aga pinnale. Sedimentatsioonanalüüsi teostamine on piiratud kõrgdisperssete süsteemide juures, kus osakeste väikese läbimõõdu tõttu sedimentatsioon toimub liiga aeglaselt. Analüüsi kasutamise ala sõltub nii osakeste suurusest kui ka osakeste ja dispersioonikeskkonna tihedustest. Sedimentatsioonanalüüsi ulatuse suurendamiseks kasutatakse tsentrifuuge, kus settimine toimub Maa raskustungist palju suurema tungi - tsentrifugaaltungi toimel.

Sedimentatsioonanalüüsi põhineb Stokes'i seadusele:

$$f_s = 6\pi\eta r v, \quad (\text{III},4)$$

f_s - Stokes'i tung, mis avaldab takistavat mõju mingis keskkonnas kerakujulisele ühtlaselt liikuvale kehale,

$v = \frac{h}{t}$ - osakese liikumiskiirus,

h - settimise kõrgus (osakese liikumise tee pikkus).

Maakera raskustungi mõju osakesele avaldub:

$$f_l = mg = \frac{4}{3}\pi r^3 dg, \quad (\text{III},5)$$

d - osakese aine tihedus.

Vedelikus asuvale osakesele mõjub Archimedese tung, mis on vastupidine raskustungiga:

$$f_2 = \frac{4}{3} \pi r^3 d_1 g, \quad (\text{III},6)$$

d_1 - vedeliku tihedus.

Osakesele tegelikult mõjuv tung on võrdne nende kahe tungi vahega:

$$f = f_1 - f_2 = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_1) g. \quad (\text{III},7)$$

Osakese liikumine vedelikus on algul kiirendatud liikumine. Testud momendil kiirendus muutub nulliks, s. t. raskustung ja osakese takistustung muutuvad võrdseks. Sellest momendist alates toimub ühtlane liikumine

$$f_B = f$$

$$6 \pi \eta r v = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_1) g. \quad (\text{III},8)$$

Seosest (III,8) arvutatakse osakese raadius:

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta v}{2(d - d_1) g}}. \quad (\text{III},9)$$

Koondades antud süsteemile kõik konstantsed suurused üheks konstandiks, lihtsustub võrrand (III,9):

$$r = k \sqrt{v}. \quad (\text{III},10)$$

Stokes'i seaduse kasutamise eelduseks on kerakujulised osakesed. Tegelikult disperseerunud osakesed on väga erineva kujuga, seepärast opereeritakse osakese efektiivse raadiusega. Selle all mõistetakse kerakujulise osakese raadiust, mille settimiskiirus on sama suur kui tegelikul osakesel. Sedimentatsioonanalüüsi teostamisel arvestatakse veel järgmisi tegureid:

- 1) osakeste omavaheline mõju peab puuduma. Selle vähendamiseks suspensioonide (emulsioonide) kontsentratsioon ei või ületada 1 - 3 %;
- 2) seina mõju vähendamiseks osakestele valitakse küllalt lai settimissnum;

- 3) osakeste settimiskiirus ei või olla liiga suur ega ka liiga väike. Näiteks vee keskkonnas, kui dispergeeritud aine tihedus on $3 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, siis osakesed mõõtmega üle 50μ settivad liiga kiiresti, kuna aga alla 1μ settivad liiga aeglaselt;
- 4) mõõdetav süsteem ei tohi sisaldada õhumullikesi. Selle vältimiseks segatakse dispergeeritavat ainet hoolikalt vähesel hulgal vedelikuga;
- 5) katse vältel peab temperatuur olema konstantne. Sedimentatsiooni soovitatakse teostada Dewari anumal;
- 6) süsteem peab olema agregatiivselt püsiv. Koagulatsioon põhjustab sedimentatsioonanalüüsi tulemustes tunduvald kõrvalekaldeid. Koagulatsioon tekib kergemini süsteemides, kus osakesed on lüfoobsed dispersiooni-keskkonna suhtes.

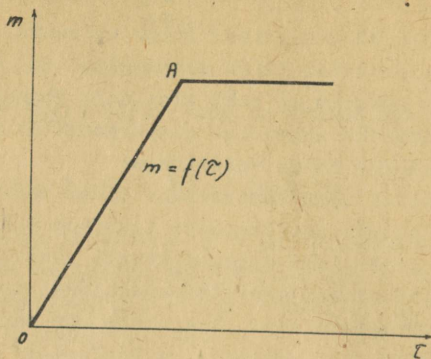
Sedimentatsioonanalüüsi meetodeid on mitmeid, kõige enam levinenud on settimise jälgimine rahulikult seisnevas süsteemis. Settimist võib jälgida erinevate meetoditega:

- 1) katkestamata kaalumismeetod. Siin toimub osakeste settimine uuritavasse süsteemi asetatud kaalukaasile;
- 2) hüdrostaatilise rõhu mõõtmine settimise vältel. Ühendatud anumates jälgitakse lahuse ja lahusti sammaste nivoode vahe muutust;
- 3) pipetimeetod, kus kindlalt kõrguselt võetakse teatud ajavahemiku järele proovid, milles määratakse ära tahke aine hulk.

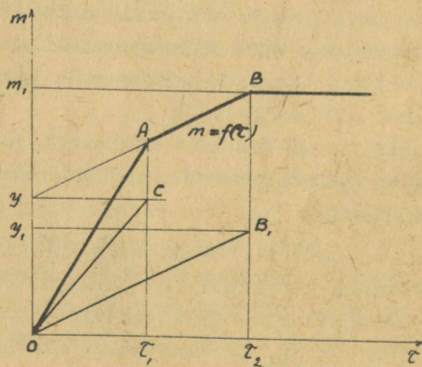
Sedimentatsioonanalüüsi tulemustest koostatakse graafik teljestikus - settinud aine hulk (m) ja aeg (τ).

Monodispersse süsteemi korral saadakse graafikul sirge, sest settimiskiirus $v = \frac{dm}{d\tau}$ on konstantne suurus (joon. 6). Alates punktist A, kulgeb sirge paralleelselt abtsisisteljega, see näitab, et kõik osakesed on settinud.

Kui on tegemist bidispersse süsteemiga (osakesed on kahe suguste mõõtmega), siis graafikul saadakse murdjoon (joon. 7). Algul settivad nii suuremad kui ka väiksemad



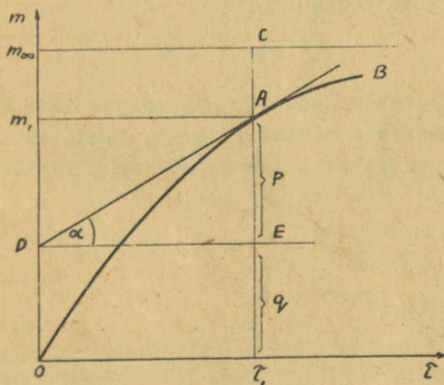
Joon. 6. Monodisperse süsteemi
settimisgraafik.



Joon. 7. Bidisperse süsteemi
settimisgraafik.

osakesed erineva kiirusega. Teatud momendil lõpeb suuremate osakeste settimine (joon. 7, punkt A) ja settivad ainult väiksemad osakesed. Murdjoont OB vaadeldakse summaarse joonena, mis koosneb kahest sirgest OC ja OB'. Sirge OC iseloomustab suuremate osakeste ja OB' väiksemate osakeste settimiskiirust. Lõik Om' ordinaatteljel vastab kogu settinud aine hulga, Oy annab suuremate osakeste hulga ja Oy' väiksemate osakeste hulga, seega: $Om' = Oy + ym$.

Polüdisperse süsteemi sedimentatsioonigraafikul esineks lõpmatu palju murdepunkte - murdjoon läheneb pidevale kõverale. Settimisprotsessi vältel vähenevad pidevalt süsteemis olevate osakeste raadiused ja osakeste kontsentratsioon. Polüdisperse süsteemi settimisgraafik on toodud joonisel 8. Kõver läheneb lõpmatult piirväärtusele m_{∞} , mis vastab kogu dispergeeritud aine hulga süsteemis. Ajamomendil \tilde{t} , on üldine settinud osakeste hulk m_1 (joon. 8, lõik A).



Joon. 8. Polüdisperse süsteemi settimisgraafik.

Lõik CA vastab veel settimata osakeste hulga.

Aeg \tilde{t}_1 , jagab kogu suspensiooni kahte ossa (fraktsiooni). Esimene osa koosneb suurematest osakestest, mis on täie-

likult settinud ajamomendil ζ . Teine osa sisaldab väiksema raadiusega osakesi, millest on ainult osa settinud ajamomendil ζ . Settinud fraktsioonide hulga määramiseks tõmmatakse punktist A (joon. 8) kõverale puutuja. Puutuja lõikepunktist ordinaatteljega tõmmatakse abstsissiteljega paralleelne joon kuni lõikumiseni vertikaaljoonega ζ, A . Lõik ζ, E vastab suuremate osakeste suhtelisele hulgale q ja lõik EA väiksemate osakeste suhtelisele hulgale p . Osakeste settimiskiirus ajamomendil ζ avaldub:

$$\frac{dm}{d\zeta} = \tan \alpha. \quad - (III, 11)$$

Ajamomendil ζ settinud väiksemate osakeste suhteline hulk on võrdne $\zeta \frac{dm}{d\zeta}$.

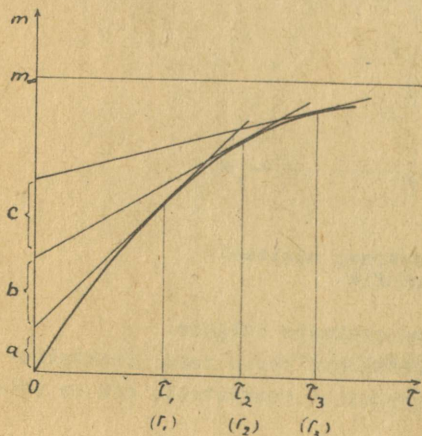
Järelikult ajamomendil ζ_1 settinud peenfraktsiooni suhteline hulk

$$p = \zeta_1 \frac{dm}{d\zeta}$$

ja jämefraktsiooni suhteline hulk

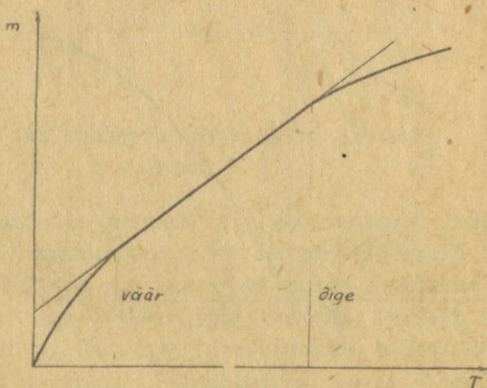
$$q = m_\infty - \zeta_1 \frac{dm}{d\zeta}.$$

Selleks, et jaotada kogu dispergeeritud aine üksikuteks fraktsioonideks osakeste mõõtmete järgi, tõmmatakse settimiskõverale puutujad erinevatel ajamomentidel (joon. 9). Tähe-



Joon. 9. Fraktsioonide määramine settimisgraafikult.

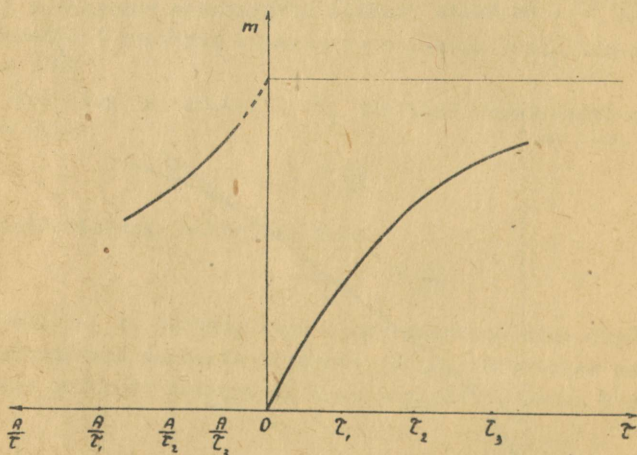
lepanu tuleb pöörata puutuja lõikepunkti õigele valikule. Juhul, kui settimiskõvera mõni osa on sirge, s. t. puutuja ja kõver ühtuvad (joon. 10), siis tõmmatakse abstsisssteljele vertikaaljoon sellest punktist, kus puutuja eraldub kõverast (suuremal aja väärtusel). Ordinaadi pikkus nullist kuni settimiskõvera piirväärtuseni vastab 100%. Lõigu pikkuse (nullist kuni puutuja lõikepunktini) suhe üldisesse ordinaadi pikkusesse määrab üksiku fraktsiooni suhtelise hulga. Määratud fraktsioonis osakeste mõõtmed on võrdsed ja suuremad osakese raadiusest, mis on täielikult settinud ajamomendil τ . Osakeste raadius arvutatakse võrrandist (III,10).



Joon. 10. Settimisgraafikul puutuja puutepunkti määramine.

Fraktsioone võib jaotada veel teisiti. Joonisel 9 lõik a vastab fraktsiooni suhtelisele hulgale, kus osakeste raadiused on võrdsed ja suuremad kui r_1 . Lõik b aga on fraktsiooni suhteline hulk, kus osakeste raadiused on vahemikus $r_2 - r_1$ ja lõik c on fraktsiooni suhteline hulk, kus osakeste raadiused on $r_3 - r_2$, kusjuures $r_1 > r_2 > r_3$ jne.

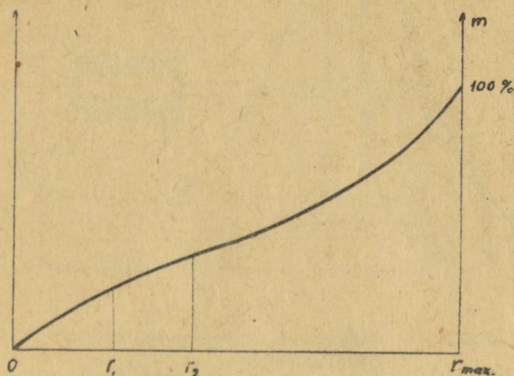
Tavaliselt sedimentatsioonanalüüsi ei teostata lõpuni, sest väikeste osakeste settimine toimub väga aeglaselt. Piirväärtuse leidmiseks joonistatakse settimiskõverale lisaks teine graafik teljestikus m ja $\frac{A}{\tau}$, kus A on meelevaldne täisarv (joon. 11). Saadud kõverat pikendatakse lõikumiseni or-



Joon. 11. Settimise piirväärtuse määramine graafiliselt.

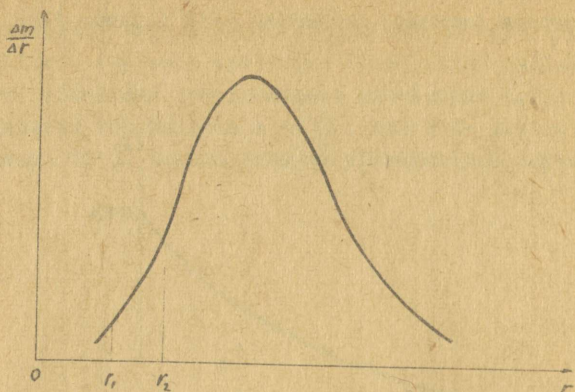
dinaatteljega. Lõikepunktis määrab ordinaadi väärtus sedimentatsiooni piirväärtuse. Sedimentatsioonanalüüsi tulemustest võib koostada veel integraalse (summaarne) ja diferentsiaalse osakeste jaotuskõvera. Nende kõverate kuju sõltub süsteemi iseloomust. Integraalse kõvera joonistamiseks kantakse abstsisssteljele osakeste mõõtmed r_1 , r_2 , r_3 jne. Ordi-

naatteljele kantakse aga antud raadiusega ja sellest väikse-
mate raadiustega osakeste suhteline hulk (joon. 12).



Joon. 12. Osakeste integraalne jaotus-
kõver.

Diferentsiaalse jaotuskõvera koostamiseks leitakse kas
integraalselt jaotuskõveralt või settimiskõveralt osakeste
raadiuste vahemikule Δr vastav osakeste suhteline hulk Δm .
Diferentsiaalne jaotuskõver joonistatakse teljestikus $\frac{\Delta m}{\Delta r}$
ja r (joon. 13). Üksikute fraktsioonide suhtelise hulga di-
ferentsiaalsel jaotuskõveral määrab pindala, mida piirab kõver
abstsisstelg ja raadiustele vastavad ordinaadid. Pindalale,
mida piirab kõver ja abstsisstelg, vastab kogu disperseeri-
tud aine hulk süsteemis. Jaotuskõvera maksimum vastab enam
tõenäolisemate osakeste mõõtmetele uuritavas süsteemis.



Joon. 13. Osakeste diferentsiaalne jaotuskõver.

B. Eksperimentaalne osa.

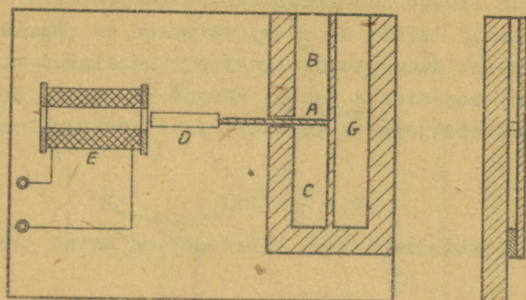
Töö nr. 1. Värvaine difusioonikoefitsiendi määramine lahuses.

1. Aparatuur ja meetodika.

Difusiooniprotsessi aeglase kulgemise tõttu kolloidlahustes on difusioonikoefitsiendi eksperimentaalne määramine seotud teatud raskustega. Katseks vajaliku küllalt pika aja vältel on raske kõiki segavaid mõjusid (temperatuuri kõikumine, juhuslikud põrutused jne.) vältida. Paremaid tulemusi annab difusiooniprotsessi jälgimine mikroskoobi abil, siin difusioonitee pikkus on väga väike ja seega lüheneb katse kestus tunduvalt. Puuduseks on, et sel teel on võimalik jälgida ainult värviliste lahuste difusiooni. Vahendeid, mille abil määratakse difusiooni kiirust, nimetatakse difusiomeetriks.

Difusioonikoefitsiendi määramiseks kasutatakse allpool

kirjeldatud seadeldist koos mikroskoobiga. Difusiooniküveti on valmistatud tselluloidist või pleksikleasist (joon. 14).



Joon. 14. Difusiooniküveti.

Küveti sisemised mõõtmed on järgmised: laius 1 - 1,5 mm, kõrgus 20 mm ja pikkus 7 mm. Küveti on jaotatud vaheseintega kolmeks osaks, üks vahesein A on liikuv. Liikuva vaheseina eemaldamisel ühendatakse küveti vasakpoolisel osal ülemine B ja alumine C ruum. Vaheseina kiireks eemaldamiseks on ta varustatud raudsüdamikuga D ja elektromagnetiga E.

2. Töö käik.

Katse teostamiseks valatakse mingi värvaine lahus kontsentratsiooniga c_0 küveti ruumi C nii, et vaheseina A sulgemisel ruumi C ei jääks õhumulle. Küvetiosa B täidetakse puhta lahustiga. Küvetiruumi G valatakse teatud kindla lahjendusega uuritav lahus, näiteks kui lahjendus $v = 4$, siis selle lahuse kontsentratsioon $c_1 = \frac{c_0}{4}$. Küveti asetatakse vertikaalselt keskmise suurendusega mikroskoobi ette nii, et oleks näha osa ruumist G ja osa ruumist B ülevalpool liikuvat vaheseina.

Voolu sisselülitamisega elektromagnetisse E eemaldatakse vahesein A, mille järel algab lahustatud aine difusioon

lahustisse. Samaaegselt käivitatakse sekundimõõtja. Difusiooni tõttu teatud kõrgusel ja teatud aja möödumisel ruumis B võrdsustub lahuse kontsentratsioon lahjendatud lahuse kontsentratsiooniga ruumis G, s. t. värvused on ruumis G ja B teatud kõrgusel ühesugused. Arvates vaheseinast A, mõõdetakse okulaarmikromeetriga vastav kõrgus ruumis B. Aeg määratakse sekundimõõtjaga ja arvutatakse difusioonikoefitsient seosest:

$$D = \frac{x^2}{t} f(v) .$$

Lahjenduse funktsiooni $f(v)$ väärtused on antud järgmises tabelis:

v	4	6	8	12	16	24	32
f(v)	1,099	0,532	0,379	0,262	0,212	0,166	0,143

Katse kestab umbes 15 - 20 minutit, sest difusioonitee pikkus on 0,3 - 1 mm. Määramise täpsus on 3 - 6 %. Katset korratakse mitu korda, kusjuures iga kord võrdluslahuse lahjendus valitakse erinev. Tulemustest arvutatakse difusioonikoefitsiendi keskmine väärtus.

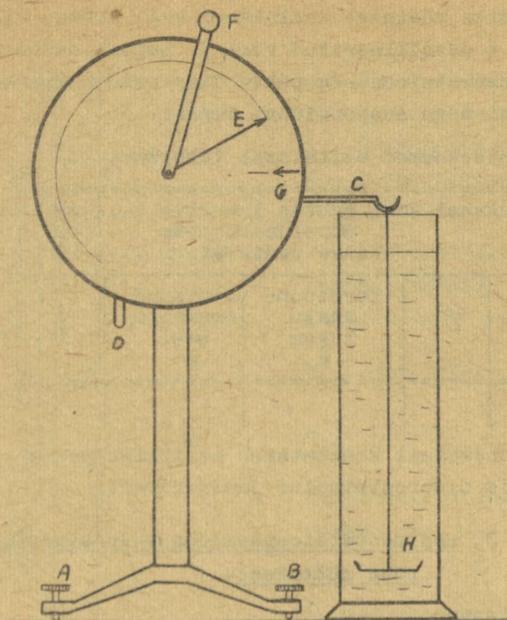
Töö nr. 2. Sedimentatsioonanalüüs kaalumismeetodil.

1. Tööülesanne.

Teostada antud suspensiooni sedimentatsioonanalüüs torsioonkaaludega pideval kaalumisel.

2. Aparatuur ja meetodika.

Analüüsiks kasutatakse torsioonkaale, mille tundlikkus on keskmiselt disperseeritud suspensioonide puhul küllaldane. Torsioonkaalude (joon. 15) töökorda seadmiseks reguleeritakse kaalud kruvide A ja B abil loodi. Kaalukang C vabastatakse arreteerija D abil ja kangi F pööramisega seatakse osuti E skaala nullasendisse. Osuti G peab jääma tasakaaluolekusse, mis on skaalal märgitud vastava joonega. Vasta-



Joon. 15. Torsioonkaalud koos settimisanumaga.

sel korral reguleeritakse kaalu tagaküljel asuva kruviga osuti G tasakaalu asendisse.

Järgnevalt kaalud arreteeritakse ja valmistatakse suspensioon mõõtmise teostamiseks. Enne mõõtmist segatakse suspensiooni intensiivselt õhumullikeste eemaldamiseks. Samaaegselt kaalukaasikese H kohale asetamisega käivitatakse sekundimõõtja ja vabastatakse kaalud. Esimene lugem võetakse 10 sekundi möödumisel. Lugemi võtmise vaheaegu suurendatakse pidevalt, katse lõpul on see 10 - 15 minutit. Mõõtmist teostatakse seni, kuni kaalukaasikese raskus muutub ajaliselt väga vähe (enamik osakesi on settinud).

Alglugemiks võetakse kaalukaasi kaal puhtas dispersioonikeskkonnas (destilleeritud vesi). Lugemi saamiseks täidetakse sedimentatsiooninõu puhta dispersioonikeskkonnaga sama kõrguseni nagu suspensiooni korral.

Katseandmed esitatakse tabelina:

Kaalukaasi kaal puhtas lahustis mg Sukeldussügavus cm Katse temperatuur °C				
Lugemi võtmise aeg	ζ	Torsioonkaalu lugem a	Settinud osakeste kaal m	$\frac{A}{\zeta}$

Tabeli andmetest koostatakse settimiskõver $m = f(\zeta)$, integraalne ja diferentsiaalne jaotuskõver.

Töö nr. 3. Sedimentatsioonanalüüs hüdrostaatilise rõhu mõõtmisel.

1. Tööülesanne.

Teostada antud suspensiooni sedimentatsioonanalüüs hüdrostaatilise rõhu mõõtmisest ühendatud anumates.

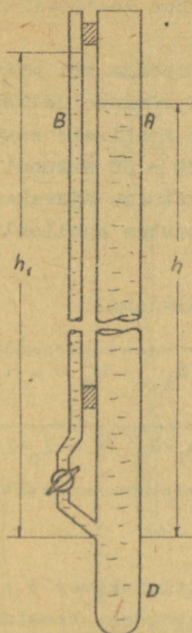
2. Aparatuur ja meetodika.

Analüüsi teostamiseks kasutatakse ühendatud anumate põhimõttel ehitatud lihtsat seadeldist nn. sedimentomeetrit (joon. 16). Ta koosneb kahest umbes 1 m pikkusest cmavahel kraaniga ühendatud klaastorust A ja B. Toru A läbimõõt ületab toru B läbimõõtu mitmekordselt. Settinud osakeste kogumiseks on toru A pikendus D. Toru A täidetakse uuritava suspensiooniga, külgtoru B aga puhta dispersioonikeskkonnaga. Avatud kraani korral on hüdrostaatilised rõhud mõlemates torudes võrdsed:

$$hdg = h_1 d_1 g \quad (\text{III, 14})$$

ehk

$$\frac{h}{h_1} = \frac{d_1}{d} \quad (\text{III, 15})$$



Joon. 16. Sedimentomeeter.

võib kirjutada:

$$h_1 - h = km,$$

kus k on võrdelisuse tegur.

Märkides nivoode vahe katse algmomendil $L_0 = h_{1,0} - h_0$ ja nivoode vahe katse vältel $L = h_1 - h$, siis $L_0 - L = l$, mis on võrdeline settinud aine hulgaga (m)

$$l = k'm.$$

Katse algmomendil $l = 0$, settimise lõpul l saavutab oma maksimaalse väärtuse.

h - suspensioonisamba kõrgus torus A,

h_1 - dispersioonikeskkonna samba kõrgus torus B,

d - suspensiooni tihedus,

d_1 - dispersioonikeskkonna tihedus.

Võrrandit (III,15) kasutades arvutatakse sammaste nivoode vahe:

$$\begin{aligned} h_1 - h &= \frac{h_1}{d}(d - d_1) = \\ &= \frac{h}{d_1}(d - d_1). \quad (\text{III,16}) \end{aligned}$$

Tavaliselt dispersioonikeskkonnaks on vesi ($d_1=1$),

siis $h_1 - h = h(d-1)$.

Arvestades, et settimise vältel jääb samba kõrgus torus A praktiliselt muutumatuks ja suspensiooni tihedus on võrdeline disperseerunud aine hulgaga (m),

3. Töö käik.

Peenemasse torru B valatakse puhas dispersioonikeskkond jämedasse torru A aga uuritav suspensioon kontsentratsiooniga 1 - 3 %.

Sammaste vahet mõõdetakse mikroskoobiga või katetomeetriga. Kraani avamisel märgitakse samba kõrguse nullseis ($\zeta = 0$) peenemas torus ja jälgitakse ajaliselt samba kõrguse muutust. Algul võetakse lugemid 20 - 30 sekundi järel, hiljem suurendatakse pidevalt lugemi võtmise ajavahemikku. Katse lõpetatakse, kui samba kõrguse muutus ajaliselt on vähega väike.

Katseandmed esitatakse tabelina.

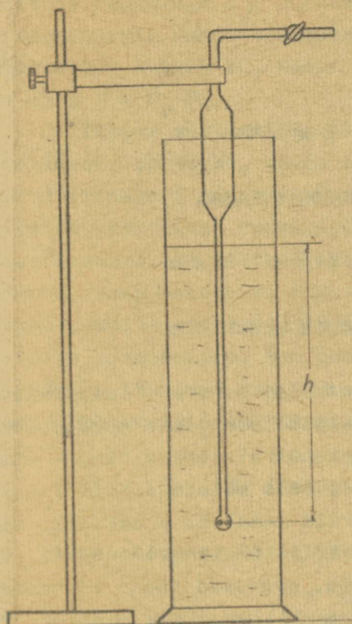
Nivoode vahe katse algul $L_0 = h_{1,0} - h_0 = \dots$			
Katse temperatuur ... °C			
Lugemi võtmise aeg	ζ	$L = h_1 - h$	$l = L_0 - L$

Tabeli andmetest koostatakse settimiskõver $l = f(\zeta)$. Arvutatakse osakeste suurused fraktsioonides, koostatakse integraalsed ja diferentsiaalsed jaotuskõverad.

Töö nr. 4. Sedimentatsioonanalüüs pipetimeetodil.

Settimise käigus võetakse suspensioonist kindlalt kõrguselt teatud ajavahemiku järele proovid. Proovi võtmise aeg arvutatakse eelnevalt võrrandist (III,10) osakeste mitmesuguste raadiuste väärtusel (näiteks 50, 30, 20, 10, 5, 3, 2, 1 μ). Võetud proovides määratakse dispergeerunud aine kaaluline hulk.

Analüüs teostatakse umbes 1 l mahuga silindris, millesse paigutatakse kindlale kõrgusele proovivõtmise pipett (joon. 17). Pipeti alumine ots on varustatud väljapuhutud klaaskuulikesega, mille külgedel on avad, pipeti ülemine toru ühendatakse kraani ja kummivooliku abil vaakuumseadeldi-



sega. Uuritav suspensioon (1 - 3 %) segatakse ja sellesse paigutatakse proovi võtmiseks eespool kirjeldatud pipett. Ettearvutatud aja möödumisel võetakse pipetiga ettevaatlikult proov, mis paigutatakse eelnevalt kaalutud portselankaussi. Pipett loputatakse destilleeritud veega, mis lisatakse võetud proovile. Kausi sisse aurutatakse vesivannil kuivaks, kuivatatakse termostaadis 105°C juures konstantse kaaluni ja arvutatakse kuivaine kaaluline hulk võetud proovis. Järgnevalt segatakse settimisnõus olevat suspensiooni hoolikalt ja võetakse ettearvutatud ajavahemiku möödumisel uus proov. Peale igakordse proovi (15 - 25 ml) võtmist tuleb korrigeerida pipeti kõrgust suspensioonis. Iga võetud proovis määratakse disperseeritud aine hulk,

oon. 17. Sedimentatsioon-
nalüüsi seadeldis pipeti-
meetodil.

mille põhjal koostatakse settimiskõver teljestikus - aeg ja settinud aine hulk. Järgnevalt arvutatakse üksikute fraktsioonide hulgad, koostatakse integraalne ja diferentsiaalne jaotuskõver.

IV peatükk .

PINDNÄHTUSED JA ADSORPTSIOON.

A. Teoreetiline osa .

1. Molekulaarsed tungid pindkihis.

Peendisperssetes süsteemides (s. o. suure dispersiooniastmega süsteemides) enamuse molekulidest, mis moodustavad dispersse faasi, asetseb piirpinnal dispersne faas - dispersioonikeskkond. Piirpinnana ei tule mõista ainult faase eraldavat geomeetrilist pinda, vaid reaalselt pindkihti, mille paksus (ρ) vastab mõnekordsele molekuli diameetrile. Molekulid, mis asetsevad pinnakihis, 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 molekulidele 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 pinnakihis 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 pinnakihti. Järelikult on vajalik teha tööd, mis on suunatud

molekulaartungide vastu. See töö läheb vabaenergia tagavara suurendamiseks. Võrreldes nüüd pinnakihi pinnaga $S \text{ cm}^2$ (järelikult ruumalaga $S\rho$) vabaenergiat F_S sama suure ruumala vabaenergia faasi sisemuses (F_V), näeme, et pinnal on vabaenergia suurem kui faasi sees. Pinnal on seega vabaenergia liig $F = F_S - F_V$.

Sellistes süsteemides, kus eripind, s. o. pinna suhe ruumalasse, on väike, võime selle osa vabaenergiast, mis on seotud pinnaga (pinna vabaenergia) jätta arvestamata, kuna ta on, võrreldes ruumalasisese vabaenergiaga, palju väiksem. Seevastu aga süsteemides, kus eripind on suur (kolloidlahused, suspensioonid, emulsioonid, poorsed ained jne.) langeb peamine osa vabaenergiast pinna vabaenergia arvele. Seetõttu süsteemides, kus faasidevaheline piirkond on suur, toimuvad protsessid kas suuremal või vähemal määral seotud pinna vabaenergia muutusega.

2. Adsorptsiooni mõiste.

Pinna vabaenergia liiga F võime väljendada seosega

$$F = \sigma \cdot S \quad (\text{IV}, 1),$$

kus σ - vabaenergia liig ühe pinnauhiku kohta,

S - piirpinna suurus.

Vabaenergia liiga pinnauhiku kohta σ nimetatakse ka pindpinevuseks. Kuna σ dimensiooniks on erg.cm^{-2} või dn.cm^{-1} , siis võime matemaatiliselt vabaenergia 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 vabaenergia muutusi, mis omavad üldist iseloomu ja on rakendatavad ka teiste piirpindade puhul.

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

- 1) pinna suurus (S) väheneb ja
- 2) pinnahüki kohta tulev pinna energia liig (\bar{G}) väheneb.

Nendest võimalustest on esimene iseloomulik puhtaile vedelikele, teine lahustele.

Puhastes vedelikes, mis koosnevad ühesugustest molekulidest, on molekulaarsete tungide väli püsiv ning \bar{G} 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 ainest, 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 pinnakihi koostis, võrreldes ruumalasisese koostisega. Molekulid, mille molekulaartungide väli on nõrgem (vähem polaarsed) jäävad pinnakihti, kuna aga tugevama molekulaartungide väljaga molekulid (suurema polaarsusega) asetuvad pinnakihist kaugemale. Selle tulemusena vähenebki pinna energia.

Selline komponentide kontsentratsiooni muutus kahte faasi eraldavas pinnakihis 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 absorptsiooniks. Kui sorbent keemiliselt reageerib sorptiiviga, nimetatakse nähtust keemosorptsiooniks. 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 sültavust adsorptsiooni suu-

ruse ja pindpinevuse vahel, sest pindpinevus on suurus, mida me saame küllalt täpselt mõõta. Selle sõltuvuse andis Gibbs järgmise võrrandiga:

$$\Gamma \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (\text{IV}, 2)$$

kus Γ - adsorptsiooni suurus mool.cm⁻²,

σ - pindpinevus erg.cm⁻²,

c - molaarne kontsentratsioon,

R - gaasi universaalkonstant,

T - absoluutne temperatuur.

Selles võrrandis nimetatakse suhet

$$- \frac{d\sigma}{dc} = G \quad (\text{IV}, 3)$$

P. A. Rehbinderi ettepanekul pindaktiivsuseks.

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

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

Aine koguneb sel juhul pinnakihti ja adsorptsiooni nimetatakse positiivseks.

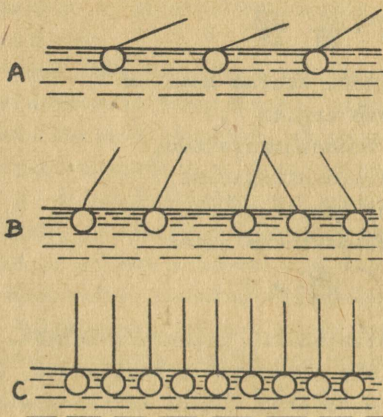
Selle vastu ained, mis ei muuda pindpinevust või isegi suurendavad viimast, nimetatakse pindinaktiivseteks ja siis

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

Siin on adsorptsioon negatiivne ja ainet on pinnakihis 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 pinnakihis, selliselt, et polaarne rühm asetseb vees, mittepolaarne aga vähempolaarses faasis - õhus. Molekulide asetust pinnakihis mõjutab suurel määral ka nende kontsentratsioon. Teatava pildi molekulide asetusest annab joonis nr. 18. Tinglikult on tä-

histatud polaarne osa ringiga, kuna mittepolaarne osa, s. o. süsivesinikahel, on tähistatud kriipsuga. Juhul, kui pinna-



Joon. 18. Pindaktiivse aine molekulide asetus adsorptsioonkihis.

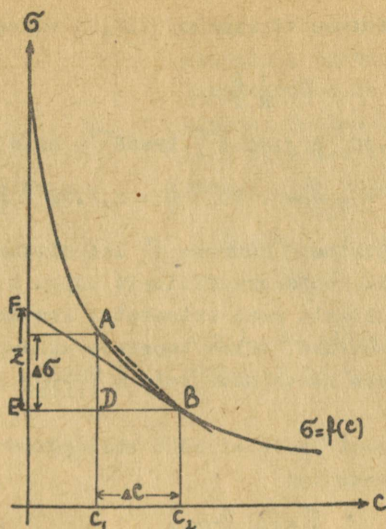
kiht pole küllastatud (A), on ka süsivesinikahel painutatud vedeliku pinnale, sest selline "lamav" asend vastab termodünaamiliselt väiksemale pinnaenergiale.

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

Adsorptsiooni suuruse määramiseks võib kasutada ligikaudset valemit

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{\Delta \sigma}{\Delta c} = -\frac{c}{RT} \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1} \quad (IV,4)$$

Koostades eksperimentaalsete andmete alusel graafiku $\sigma = f(c)$, võime sellelt leida Γ suuruse. Sõltuvust $\sigma = f(c)$, kui $T = \text{konst.}$, nimetatakse pindpinevuse isotermiks (joon. 19). Adsorptsiooni suuruse määramiseks valime abstsissiteljel va-



Joon. 19. Pindpinevuse isoterm.

balt kaks kontsentratsiooniväärtust c_1 ja c_2 . Neile kontsentratsioonidele vastavad punktid isotermil on A ja B, kusjuures $Ac_1 = \bar{p}_1$, ja $Bc_2 = \bar{p}_2$. Edasi näeme jooniselt, et $DB = c_2 - c_1 = \Delta c$ ning $AD = Ac_1 - Bc_2 = \bar{p}_1 - \bar{p}_2 = -(\bar{p}_2 - \bar{p}_1) = -\Delta \bar{p}$. Ühendades punktid A ja B sirgega, saame täisnurkse kolmnurga ABD, millest

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

Kerge on näidata, et

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

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

$$z = -c \frac{d\bar{p}}{dc}. \quad (\text{IV}, 5)$$

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

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

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

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

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

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

Adsorptsiooni isotermi võib väljendada ka Langmuiri poolt antud võrrandiga

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

kus Γ - adsorptsiooni suurus,

Γ_{∞} - adsorptsiooni suurus pinna täielikul küllastumisel,

c - tasakaalu kontsentratsioon,

k - konstant.

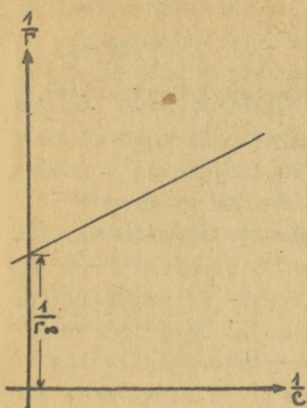
Γ_{∞} määramiseks kirjutame võrrandi (IV,8) ümber järgmiselt:

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

Kandes nüüd abstsissiteljele $\frac{1}{c}$ ja ordinaatteljele $\frac{1}{\Gamma}$, kujutab võrrand (IV,9) endast sirge võrrandi. Samuti järgneb võrrandist (IV,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, 20).

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

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



Joon. 20. Graafik piirilise adsorptsiooni määramiseks.

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

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

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

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 adsorptsiooni tahketel ainetel lahuse kontsentratsiooni erinevuse järgi enne adsorptsiooni ja pärast adsorptsiooni tasakaalu saabumist. Sellised mõõtmised on aga võimalikud ainult sel juhul, kui adsorptsioon toimub küllalt suu. el pinnal. Mõõtmiste teostamiseks peenestatakse tahke aine pulbriks või kasutatakse hästi poores 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 pinnaühiku kohta (mool/cm²), vaid moolides adsorbendi kaaluühiku kohta. Kuna tahketel adsorbentidel on adsorptsiooniprotsess teataval määral mittepõrduv ja tekkiv adsorptsioonikiht pole paljudel juhtudel monomolekulaarne, siis pole võrrandid (IV,2) ja (IV,8) sageli rakendatavad.

Paljudel juhtudel alluvad tulemused Freundlichi poolt antud empiirilisele võrrandile

$$x = a \cdot c^n, \quad (\text{IV}, 12)$$

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

Nende empiiriliste konstantide määramiseks logaritmime võrrandi (IV,12)

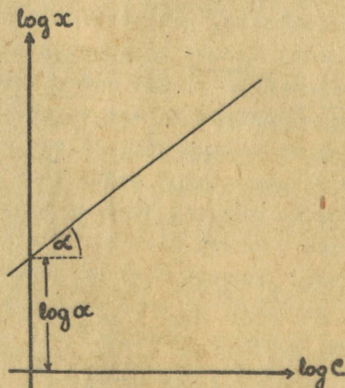
$$\log x = \log a + n \log c. \quad (\text{IV}, 13)$$

Kandes nüüd ordinaatteljele $\log x$ ja abstsissiteljele $\log c$ väärtuse, saame graafikul sirge (joon 21). Lõik, mida sirge lõikab ordinaatteljel, annab meile loetuna alguspunkti $\log a$. Teise konstandi saame leida sirge tõusnurga α järgi.

Nimelt

$$n = \tan \alpha.$$

Freundlichi võrrand on kehtiv ainult väikeste kontsentratsioonide puhul.



Joon. 21. Freundlichi võrrandi konstantide graafiline määramine.

Suurte kontsentratsioonide korral ei ühtu võrrand eksperimentaalsete andmetega.

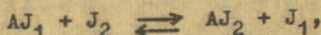
Käesoleval ajal on tahketel adsorbentidel võrdlemisi palju uuritud värvainete, eriti just metüleensinise adsorptsiooni. Viimase kaudu iseloomustatakse sageli eripinna suurst ja seda tööstustes, kus vajatakse andmeid materjalide võrdleva pinna suuruse kohta.

Täpsemate määramiste jaoks on aga selline võrdlev meetod ebasobiv, sest adsorptsioon võib, sõltuvalt adsorbendi ja värvi iseloomust, toimuda täiesti erinevalt. Samuti ei ole mikroporid 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 pehmemdamine ionitidega, 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 ekvivalentse hulga samamärgilise laenguga ioone. Üldjuhul võime vahetusprotsessi väljendada järgmise võrrandiga

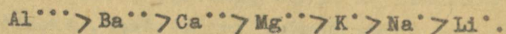


kus A tähistab tahket ainet (adsorbenti), J_1 ja J_2 ioone, mis võtavad osa vahetusprotsessist.

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 tõe-näosus 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.

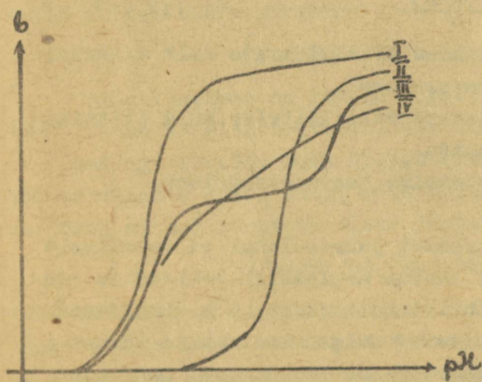


Vahetusadsorptsiooni uurimiseks kasutatakse kas analüütilisi või elektrokeemilisi meetodeid. Analüütilistel meetoditel töödeldakse adsorbendi kaalutist mingi soola lahusega püsiva kontsentratsiooni ja pH juures. Püsiva pH väärtuse saame, kui kasutame puhverlahuseid; vajalik on see selleks, et adsorptsiooni tasakaal ei nihkuks H^+ -iooni adsorptsiooni suunas. Nimeit võib pH muutumisel tekkida olukord, et adsorbeerub H^+ -ioon ja mitte metalli ion. Pärast tasakaalu saabumist tõrjutakse adsorbeeritud ion 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 potentsiomeetri-

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. 22).



Joon. 22. Vahetusadsorptsiooni suuruse sõltuvus pH-st.

tavad nõrgad happed. Dissotsiatsioon toimub siin suurte pH väärtuste puhul (karboksüülrühmad $\text{pH} \sim 8-9$ juures, fenoolid $\text{pH} \sim 10-11$ juures).

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

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

Vahetusvõime määramiseks potentsiomeetrilisel meetodil tiitritakse soolalahus 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 soolalahusega, millele ei ole lisatud adsorbenti, rohkem leelist, sest osa läheb nende H^+ -ioonide neutraliseerimiseks, mis on

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

Kõver II iseloomustab ioonite, millele ionogeense grupi moodus-

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

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

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.

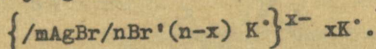
Otsene tiitrimine adsorbendi juuresolekul on tavaliselt raskendatud, sest tasakaal saabub aeglaselt. Selle tõttu võetakse rida adsorbendi kaalutisi kolbidesse, mis sisaldavad soolalahust, lisatakse erinevad hulgad leelist ja pärast tasakaalu saabumist mõõdetakse nende lahuste pH. Sool ning leelis lisatakse sellistes hulkaades, 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 sadestava iooniga, mis hästi adsorbeerub sademel. Kui lahused on küllalt lahjendatud, siis moodustab sadenev aine kolloidlahuse ning adsorbeeritava värvilise ühendi tõttu muutub lahuse värvus.

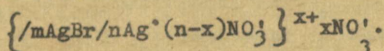
Vaatleme tiitrimise mehhanismi Br^- iooni määramisel KBr lahuses AgNO_3 abil. Värvainena lisatakse happelise värvaine fluorestsini Na soola, mida tähistame NaR . Siin tähistab R värvaine värvilist aniooni, mis annab Ag^+ iooniga teist värvi ühendi AgR .

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

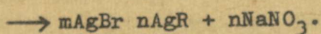
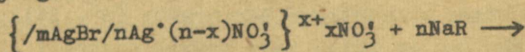


Kolloidosakene on laetud negatiivselt, mistõttu värvilise anioon R^- elektrostaatiliste tungide tõttu tõukub.

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 omavahel 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. 23).



Joon. 23.

Vedeliku tilga kaju märguval ja mittermärguval pinnal.

Kolme faasi puutepunktis mõjuvad faasidevahelised pindpinevused: $\sigma_{t,g}$, $\sigma_{t,v}$ ja $\sigma_{v,g}$. Nendest pindpinevus piiril mõjub tahkainegaas ($\sigma_{t,g}$) piki piirpinda ja püüab tilka laiali tõmmata.

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 kokkupuutepunkti tilga pinnale. Nurka, mis tekib puutuja ja tahke aine pinna vahele, loetuna vedeliku sees, nimetatakse äärnurgaks (θ). Selle nurga suuruse ja ühtlasi ka tilga kaju määrab tasakaal pindpinevustungide vahel

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

millest

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

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

$$\cos \theta = B. \quad (\text{IV}, 17)$$

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 mittermärgumise korral $\theta = 180^\circ$ ja $B = -1$.

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

sike on vesi, hüdrofiilsust või hüdrofoobsust. Kui tahke aine on hüdrofiilne, siis $0 < B < 1$, hüdrofoobsete pindade puhul $0 > B > -1$.

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

Pinna ebapuhtus või määrgavas vedelikus sisalduvad lisandid avaldavad suurt mõju määrgumistähtustele. Eriti suurt mõju avaldavad pindaktiivsed ained. Viimased moodustavad tahke aine pinnal adsorptsioonikihi, mille tulemusena toimub määrgumise pöörduvus, mida nimetatakse määrgumise 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 määrgumissoojuseks ning selle all mõistetakse soojuse hulka, mis eraldab 1 g peenestatud aine määrgumisel vedeliku liias. Määramisi võib läbi viia mitmesugust tüüpi kalorimeetrites.

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

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

kus s_0 - eripind,

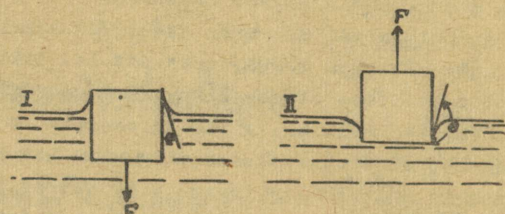
Q - määrgumissoojus /erg/,

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

Määrgumistähtustega on väga tihedalt seotud üks tehnikas laialt rakendatav protsess - flotatsioon. See nähtus põhineb sellel, et ühed tahke aine osakesed ei määrgu antud vedelikus, näiteks vees, kuna teised määrguvad. Et protsess oleks veelgi määrgatavam, lisatakse juurde nn. flotoreagente, mis veelgi suuren-

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. 24). Osakesele



Joon. 24. Märguva (I) ja mittemärguva (II) osakese asend vedeliku pinnal.

mõjuva tungi F määrab seos

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

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.

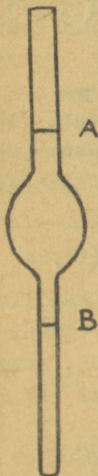
8. Pindpinevuse määramise meetodid.

Pindpinevuse määramise meetoditest on kasutatavamad tilgalugemise (stalagmomeetrliline) 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. 25). 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. 25.
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. Pindpinevustung, mis tilka ülal hoiab, on võrdne tilga düünides väljendatud kaaluga

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

kus r on kapillaari raadius.

Sellest seosest vee jaoks võime kirjutada

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

Analoogselt mõne teise vedeliku jaoks

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

Jagades võrrandi (IV, 21) võrrandile (IV, 22) saame

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

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

$$\sigma_x = \sigma_{H_2O} \frac{n_{H_2O}}{n_x} . \quad (IV,24)$$

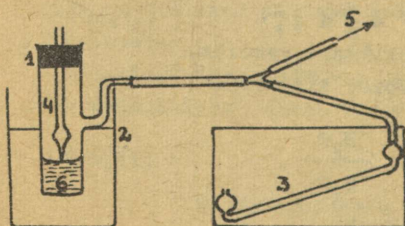
B. Mullikeste suurima rõhu meetod.

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

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

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 (IV,25) abil leida pindpinevuse.

Seadeldis pindpinevuse määramiseks (joon.26) koosneb



Joon. 26. 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 uuritavasse vedelikku (6) nii, et ta ainult puudutab vedeliku pinda. Ühtlase hõrenduse saamiseks katseklaasis on veejoa pumba 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 ± 1 mm. Saadu põhjal arvutatakse seadeldise konstant. Viimast teades võib leida uuritava lahuse pindpinevuse, kui on teada mullikese eraldumiseks vajalik rõhk.

B. Eksperimentaalne osa.

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 laksutada. Pärast 15 min. mõõdumist 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. mõõdudes 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.

1. Tööülesanne.

Uurida pindpinevuse ja adsorptsiooni vahelist seost piirpinnal pindaktiivse aine vesilahuse-õhk. Määrata söe eripind.

2. Töö käik.

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 σ ning koostada pindpinevuse isotherm $\sigma = f(c)$. Saadud andmetest arvutada valemi (IV,7) abil adsorptsiooni suurus Γ ning koostada adsorptsiooni isotherm $\Gamma = f(c)$. Tulemused märkida tabelisse järgmise skeemi kohaselt:

c	σ	z	Γ
0,000			
0,005			
.....			

Edasi määrata graafiliselt Γ_{∞} ning valemite (IV,10) ja (IV,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), loksutada 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 $\sigma = f(c)$ leida lahuse tasakaalu kontsentratsiooni. Sellest lähtudes saame arvutada 1 g söel adsorbeerunud pindaktiivse aine hulga

$$\Gamma' = (c_0 - c) v = \Delta c \cdot v, \quad (\text{IV}, 26)$$

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:

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

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 sõe pinna

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

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

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

1. Tööülesanne.

Uruida Freundlichi võrrandi rakendatavust orgaaniliste hapete adsorptsioonil.

2. Töö käik.

Kuude kolbi 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 kolbidest nr. 1 ja nr. 2 25 ml lahust, kolbidest 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 1 g aktiivsütt ning loksutada. Pärast 30-minutilist seismist la-

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

Kelvi nr.	Algkontsentratsioon c_0	Tasakaalukontsentr. c	Adsorbeerunud aine hulk $x \frac{\text{mg.ekv}}{\text{g}}$	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 konstandid, nagu on kirjeldatud § 4.

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

1. Töö ülesanne.

Uurida metüleensinise adsorptsiooni söel (savi) ning kontrollida Freundlichi võrrandi rakendatavust värvaine adsorptsioonil.

2. Töö käik.

Värvainete adsorptsiooni uurimiseks kasutada fotoelektrilist kolorimeetrit, mille abil saab määrata tasakaalukontsentratsiooni. Töö algul tuleb koostada fotoelektrilise kolorimeetri kalibrimiskõver. Selleks valmistada rida erineva kontsentratsiooniga lahuseid (10 - 22 lahust) ning koostada graafik kontsentratsioon (c) - fotoelektrilise kolorimeetri lugem (a). Töö algul valmistada 8 - 10 erineva kontsentratsiooniga metüleensinise lahust. Igasse 50 ml-sse värvainelahusesse lisada kindel kaalutis sütt (savi) ning loksutada. Lisatava söe (savi) kaalutise määrab juhendav õppejõud. ~ 30 minuti möödudes lahus tsentrifuugida¹ või filtreerida, kusjuures esinevad filtraadi hulgad tuleb ära visata. Seejärel määrata lahuse kontsentratsioon fotoelektrilise kolorimeetri ja

¹ Tsentrifugimisel tuleb klaasid tasakaalustada tehnilistel kaaludel

kaliibrimiskõvera abil. Saadud Andmed kanda tabelisse järgmise vormi kohaselt:

Valmistatud värvaine lahhus		Fotoelektrilise kolorimeetri lugem		Lahuse kontsentratsioon		Adsorbeerunud värvaine hulka x	Ads. värvaine %
Värvaine alglahus ml	Vesi ml	Enne adsorptsiooni a ₀	Pärast adsorptsiooni a	Enne adsorptsiooni c ₀	Pärast adsorptsiooni C		

Nende andmete alusel kontrollida Freundlichi võrrandi kehtivust värvainete adsorptsioonil.

Töö nr. 7. Vaetusadsorptsiooni uurimine potentsiomeetriliselt.

1. Tööülesanne.

Uurida ühe kationiidi omadusi potentsiomeetriliselt.

2. Töö käik.

Kationiit viia eelnevalt üle H⁺ vormi. Selleks töödelda teda kolonnis happega (näiteks 0,05 N HCl) kuni tasakaalu saabumiseni, s. o. kuni lähtelahuse ja filtraadi kontsentratsioonid on võrdsed (kontrollida tiitrimisega). Pärast tasakaalu saabumist pesta kationiiti veega kuni happelise reaktsiooni 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⁺ ionidest, mis vastab lisatud leelisele, läheb adsorptsioonikihti. Kõik kolvid sulgeda korkiga. Kolbe aeg-ajalt 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.

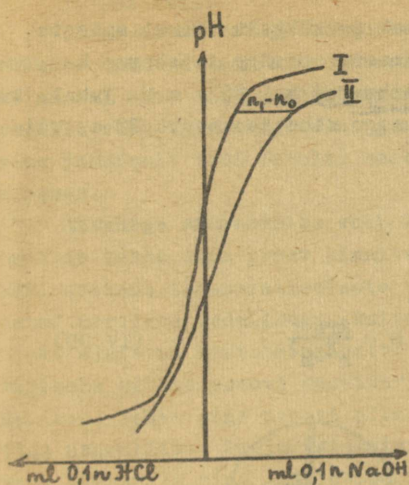
Kolvi nr.	NaOH ml	NaCl ml	H ₂ O ml	pH	pH keskmine

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 tilkhaaval 0,1 N NaOH lahust. Kõvera saamiseks happelises osas tiitrida 0,1 N HCl lahusega.

Graafikult (joon. 27) määrata suurused n_1 ja n_0 ning valemi (IV,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 $b = f(\text{pH})$.



Joon. 27. Potentsiomeet-
rilise tiitrimise kõverad:
I ilma kationiidita,
II kationiidi juuresole-
kul.

Töö nr. 8. Hüdrolüütiline adsorptsioon.

Kolbi, mis sisaldab 50 ml 2 %-list naatrium-bensoaadi 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 CO₂-te, mis on õhust absorbeerunud, tuleb tiitritavat lahust enne tiitrimist keeta. Filtrilt pesta süsi vähe- se hulga veega koonilisse kol-
bi (~100 ml) ja lisada 20 ml bensooli. Kolb sulgeda tihedalt korgiga (mitte kummikorgiga) ja loksutada seni, kuni kogu süsi koguneb ülemisse kihti. Siis lisada mõni tilk fenool-
-ftaleiini ning 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.

1. Tööülesanne.

Tutvuda äärnurga määramise meetoditega ning uurida pind-
aktiivse aine mõju määramisele.

2. Teoreetilised alused.

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 28 a, võime kirjutada

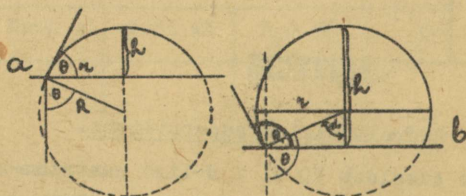
$$r^2 + (R-h)^2 = R^2$$

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

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

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

(IV,30)



Joon. 28. 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 28 b), võime kirjutada

$$\alpha = \tilde{\pi} - \theta$$

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

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

Sellest

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{2hr - h^2}}{r-h}$$

(IV,31)

Nagu me näeme valemitest (IV,30) ja (IV,31), saab tilga diameetrist ja kõrgusest lähtudes välja arvutada äärnurga tangensi. Kasutades trigonomeetrilisi tabeleid, saame leida θ ja $B = \cos \theta$.

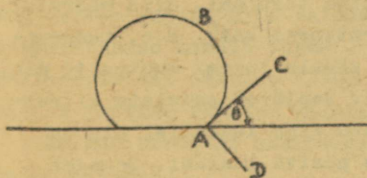
3. Töö käik.

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 mikropipe-tiga 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, ongiäärnurk.

Puutuja konstrueerimisel võib kasutada "peegli meetodit". Asetades väikese õukese 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. 29). Sirge AD moodustab kontuuri normaali. Ristjoon sirgele AD läbi punkti A ongi puutuja, mis määrabäärnurga.

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



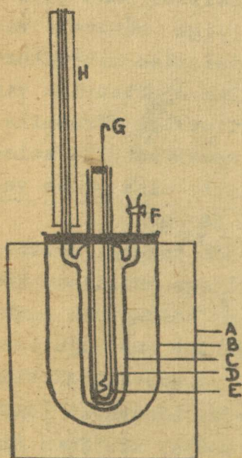
Joon. 29. Puutuja konstrueerimine kontuurile.

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

Töö nr. 10. Mürgumissoojuse määramine.

Töö ülesanne. Kalibreerida kalorimeetri skaala ning määrata mürgumissoojus.

Mürgumissoojuse määramiseks võib kasutada väga mitmesu-
guse konstruktsiooniga kalorimeetreid. Üks lihtsamaid on
skemaatiliselt kujutatud joonisel nr. 30. Ta koosneb ümbri-
sest B, mis asetseb termostaadis A. Ümbrisesse on asetatud



Joonis 30. Kalorimeeter mürgumissoojuse määramiseks.

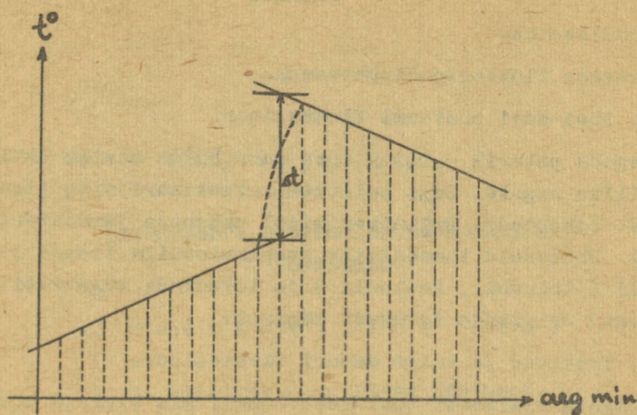
teine nõu c koos kapillaariga H ja külgharuga F. Nõu C keskmisesse ossa on sisse joodetud katseklaas D, mille sees asetseb teine katseklaas E. Nõu C on täidetud külgtoru F abil suure termilise paisumiskoeffitsiendiga vedelikuga (toluool, kloroform), mille peal asetseb värviline veekiht lugemise hõlbustamiseks kapillaarskaalal. Skaala kalibreeritakse neutraliseerimis-soojuse järgi.

Sisemisse katseklaasi E asetada 10 ml vedelikku, mille suhtes tahame määrata tahke aine mürguvust. 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 langetama.

Graafiku temperatuur-aeg abil leitakse Δt , nagu näida-

tud joonisel 31.



Joon. 31. Temperatuuri ajaline sõltuvus kalorimeet-
rilistel määramistel.

Katse andmete põhjal arvutada määrgumissoojus kalorites grammi kohta. Teades määrgumissoojust, arvutada määrguva aine eripind valemil (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. Jämedispersee segu eraldamine flotatsioonis.

Tööülesanne.

Tutvuda flotatsioonisnähtusega.

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 trükimustaga. Koonilisse kolbi võtta 30 ml vett ning asetada paberitükid vette. Loksutada ja jätta seisama, 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 (~0,01 N). Lisada 5 tilka fluoretsiinilahust. Tiitrimist teostatakse 0,01 N AgNO₃ lahusega. Ekvivalentpunktis toimub lahuse kollakasroheline värvuse üleminek roosakaks. Kelnevalt määratakse AgNO₃ lahuse tiiter.

V p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE ELEKTRILISED OMADUSED.

A. T e o r e e t i l i n e o s a .

1. Elektrokineetilised nähtused.

Uurimuste tulemusena on leitud, et tahket ja vedelat faasi eraldaval piirpinnal tekib paljudel juhtudel elektriline kaksikkiht. Tema tekkimise põhjuseks on kas pindmiste molekulide dissotsiatsioon (aatomite ionisatsioon) või ioonide ehk polaarsete molekulide (dipoolide) valikadsorptsioon.

Pindmiste molekulide dissotsiatsioonil üksioonidest läheb vedelasse faasi (lahusesse), kuna teine jääb tahkesse faasi. Vedelas faasis olevad ioonid, mis oma märgilt on vastupidised tahkes faasis olevatele, hoitakse elektrostaatilis- te tungide abil tahke faasi pinna lähiskihtides. Selline elektrilise kaksikkihi tekke mehhanism esineb enamike lüo- fiilsete kolloidide korral.

Valikadsorptsiooni korral adsorbeeritakse juba tahkes faasis sisalduvat või temaga isomorfset iooni. Adsorbeeritava ioonile vastasmärgilised ioonid tõmmatakse elektrostaatilis- te tungidega tahke faasi pinnaga kokkupuutuvatesse kih- tidesse. Selliselt tekib elektriline kaksikkiht enamike lüo- foobsete kolloidide korral.

Seega omandab üks faasidest positiivse laengu, teine negatiivse. Rakendades nüüd välist elektrivälja, võime faa-

sid panna üksteise suhtes liikuma. Pannes aga faasid liikuma mehhaanilise mõju tagajärjel, tekib meil potentsiaaligradi-ent liikumise suunas.

Nähtusi, kus väljastpoolt rakendatud elektrivälja toimel faasid hakkavad liikuma või kus faaside liikumisel tekib potentsiaalide vahe, nimetatakse elektrokineetilisteks nähtusteks. Neid jagatakse käesoleval ajal järgnevalt:

1) e l e k t r o f o r e e s - osakeste liikumine välise elektrivälja mõjul dispersioonikeskkonnas;

2) e l e k t r o - o s m o o s - dispersioonikeskkonna liikumine välise elektrivälja mõjul liikumatu tahke faasi suhtes;

3) v o o l a m i s e p o t e n t s i a a l (voolamise efekt). Vedeliku liikumine tahke faasi suhtes, mille tulemusena tekib potentsiaalide vahe;

4) s e d i m e n t a t s i o o n i p o t e n t s i a a l (sedimentatsiooni efekt) - tahke faasi osakeste liikumine vedeliku suhtes, mille tagajärjel tekib potentsiaalide vahe.

Elektroforeesi ja elektro-osmoosi avastas Moskva ülikooli professor Reiss 1808. a., voolamise efekti Quinke 1859. a. ja sedimentatsiooni efekti Dorn 1878. a.

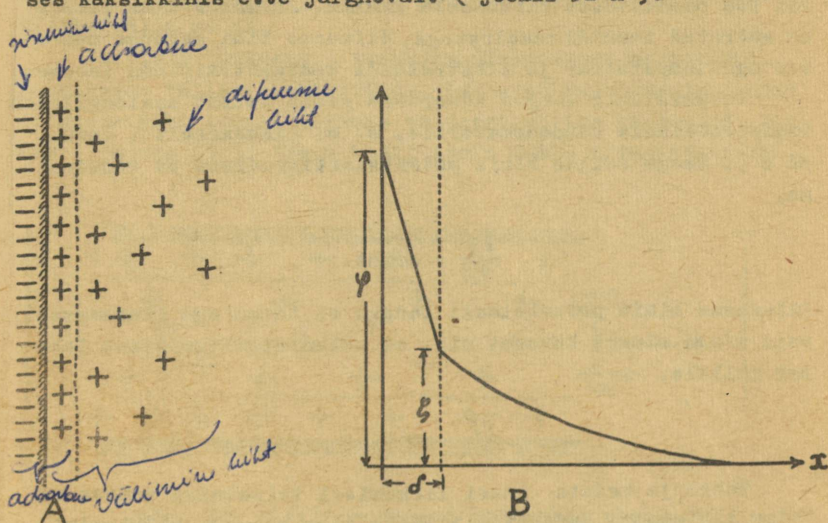
2. Elektrilise kaksikkihi ehitus. ζ -potentsiaal.

Elektrokineetiliste nähtuste mõistmiseks on vaja teada elektrilise kaksikkihi ehitust, s. o. kaksikkihti moodustavate laetud osakeste lokaliseerumist, laengute jaotust ja potentsiaali langust sellises kaksikkihis.

Esialgelt kujutati elektrilist kaksikkihti tasapinnalise kondensaatorina (Helmholtz 1879.a.). Kuid täpsemad mõõtmised elektroforeesi kiiruse ja elektro-osmoosil ülekan- tud vedeliku hulga kohta näitasid, et selline seisukoht pole õige. Kaksikkihti moodustavad ioonid peaksid asetuma palju "kohevamalt" kui tasapinnalises kondensaatoris. Nimetatud

seisukohta arendasid edasi oma töödes Gouy, Chapman, Frumkin jt.

Käesoleval ajal kujutatakse laengute jaotust elektrilises kaksikkihis ette järgnevalt (joonis 32 A).



Joon. 32. Elektrilise kaksikkihi ehituse skeem.

Ioonid, mis on vahenditult seotud tahke faasiga, moodustavad kaksikkihi sisemise kihi (antud skeemil negatiivsed). Neile vastanimelised ioonid, mis asetsevad vedelas faasis moodustavad välise kihi (antud skeemil positiivsed). Välise kihi võib omakorda jagada kahte ossa. Üks osa sellest kihist on elektrostaatiliste tõmbetungide tõttu tugevasti seotud sisemise kihiga (adsorbne kiht) ning tema paksust määratakse ionide raadiustega. Teisele osale, kus asetsevad ülejäänud väliskihi ioonid, (difuusne kiht) avaldavad suuremat mõju dispersioonikeskkonna molekulid ning molekulaarne soojuslik liikumine. Seepärast asetsevad selles osas kaksikkihi ioonid hajutatult kas kaugemal või lähemal

tahke faasi pinnale.

Sisemist kihti koos temaga vahenditult seotud väliski-
hi loonidega nimetatakse adsorbseks kihiks. Kaugemal asetse-
vat osa nimetatakse difuusseks kihiks. Adsorbse kihi paksus
on määratud loonide raadiustega, difuusse kihi paksuse määra-
vad aga temperatuur ja elektrolüüdi kontsentratsioon lahuses.

Potentsiaali langus adsorbse kihis toimub analoogiliselt
tasapinnalisele kondensaatorile, s. o. lineaarselt (joon.
32 B). Seega selles kihis potentsiaaligradient on konstant-
ne,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \text{const.}$$

Difuusses kihis potentsiaali langus ei toimu aga lineaarselt,
vaid mööda mingit kõverat nii, et potentsiaaligradient lähe-
neb nullile,

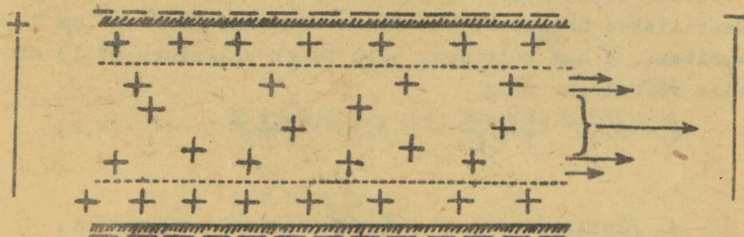
$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} \rightarrow 0.$$

Tahke ja vedela faasi liikumisel teineteise suhtes ei
toimu libisemine vahenditult tahke aine pinnal, kaksikkihi
sisemise ja välimise kihi vahel, vaid mingisugusel kaugusel
 δ tahke faasi pinnast. Väliskihi loonid, mis asetsevad tah-
ke faasi pinna lähedal (adsorbne kiht) liiguvad koos tah-
ke faasiga, kaugemal asetsev osa (difuusne kiht) liigub
aga koos vedelikuga. Sellel piiril pole potentsiaali hüpe aga
mitte φ , vaid väiksem. Tähistame selle suuruse ξ , kusjuu-
res $\xi < \varphi$. Elektrokineetiliste nähtuste kiirust ei määra
seega mitte kogu potentsiaali hüpe φ , vaid potentsiaali hü-
pe ξ . Seda potentsiaali nimetataksegi elektrokineetiliseks
ehk ξ -potentsiaaliks. Teiste sõnadega ξ -potentsiaal on
potentsiaali hüppeks adsorbse ja difuusse kihi piiril ehk
potentsiaali languseks difuusses kihis.

3. Elektro-osmoos ja ζ -potentsiaali määramine.

Elektro-osmoosiks me nimetame vedeliku liikumist läbi kapillaari või kapillaarse süsteemi (diafragma) välise elektrivälja mõjul.

Vaatleme järgevalt vedeliku ülekandmise mehhanismi. Rakendades välist elektrivälja, hakkavad kapillaaris olevad difuusse kihi ioonid liikuma vastasmärgilise elektroodi suunas (joonis 33). Seega kapillaaris tekib liikuvaatest di-



Joon. 33. Elektro-osmoosi toimumise skeem.

fuusse kihi ionidest nagu liikuv silinder, mis liigub ühe kindla pooluse suunas. Liikuvad ioonid haaravad molekulaarsete tõmbetungide ning hõõrdumise tõttu kaasa kogu kapillaaris oleva vedeliku massi. Eelnevast järeldub, et vedeliku hulk, mis kandub läbi kapillaari, sõltub ionide hulgast difuusses kihis, s. o. ζ -potentsiaalidest. Seega võib öelda, et läbivoolanud vedeliku hulk on võrdeline ζ -potentsiaaliga.

ζ -potentsiaali suuruse võib leida seosest

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v \kappa}{J \epsilon \epsilon_0}, \quad (V,1)$$

kus η - vedeliku viskoossus,

κ - vedeliku erijuhtivus,

v - vedeliku hulk milliliitrites, mis on üle kantud aja jooksul,

- τ - voolu läbimise aeg,
 I - voolutugevus,
 ε - vedeliku dielektriline konstant.

ξ -potentsiaali leidmiseks tuleb eksperimentaalselt määrata ülekantud vedeliku hulk, vedeliku erijuhtivus, voolutugevus ning katse aeg. Ülejäänud suurused on antud tabelites, kusjuures kasutatavate lahuaste puhul võib viskoossuse ja dielektrilise konstandi lugeda võrdseks vastavate väärtustega vee puhul. ξ -potentsiaali arvulise väärtuse leidmiseks tuleb valemis (V,1) kõik suurused väljendada absoluutsetes elektrostaatilistes ühikutes. Kui α on väljendatud $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ja I amprites, ξ aga voltides, siis tuleb valemisse (V,1) sisse viia võrdetegur ning

$$\xi = 9 \cdot 10^4 \frac{4\pi q v \alpha}{I \varepsilon \varepsilon} = 3,6 \cdot 10^5 \frac{\pi q v \alpha}{I \varepsilon \varepsilon}. \quad (\text{V},2)$$

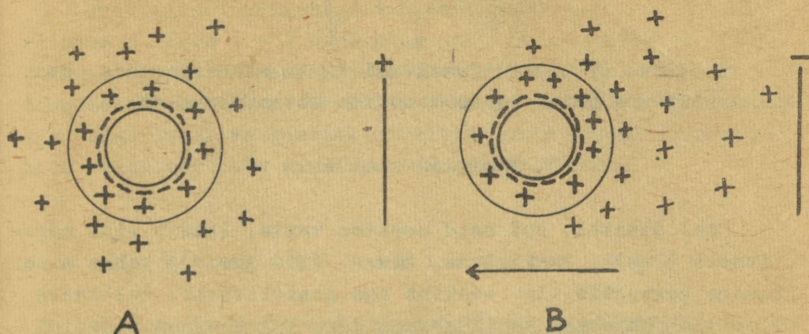
4. Elektroforees ja ξ -potentsiaali määramine.

Elektroforeesiks nimetatakse osakeste liikumist vedelikus välise elektrivälja mõjul. Sõltuvalt laengu märgist võivad osakesed liikuda kas katoodile või anoodile. Vastavalt sellele nimetataksegi nähtust kas kataforeesiks või anaforeesiks. Jälgides osakeste liikumist, võime määrata esiteks osakeste laengu märgi. Osakese liikumise mehhanismi võime ette kujutada järgmiselt: osakene on lahuses ümbritsetud elektrilise kaksikkihiga (joon. 34 A). Rakendades välist elektrivälja, hakkavad difuusse kihi ioonid liikuma ühele elektroodile ja osake ise osa vastasioonidega liigub teisele elektroodile (joon. 34 B).

Teades osakese liikumise kiirust, saame arvutada ξ -potentsiaali. Selleks mõõdame painduva traadi abil kauguse l elektroodide vahel (või agar-agaril sillakeste otste vahel) ning teades pinget U , leiame potentsiaaligradiendi χ

$$\chi = \frac{U}{300 l} \quad \text{a.e.s.ü.} \quad (\text{V},3)$$

Lähtudes sellest, võime arvutada elektroforeetilise liikumiskiiruse - u .



Joon. 34. Elektroforeesi toimumise skeem.

$$u = \frac{s\varepsilon}{\tau\chi}, \quad (V,4)$$

kus $s\varepsilon$ - värvilise piirjoone liikumise tee cm-tes,
 τ - aeg sekundites.

Edasi võib leida ζ -potentsiaali

$$\zeta = \frac{4\sqrt{\eta} \cdot u}{\varepsilon}, \quad (V,5),$$

kus η - vedeliku viskoossus,
 ε - vedeliku dielektriline konstant.

Lahjendatud vesilahuste korral võime η ja ε võtta ar-
 vuliselt võrdseks vastavate väärtustega vee jaoks.

Väljendades nüüd ζ -potentsiaali voltides, saame

$$\zeta = 300 \cdot \frac{4\sqrt{\eta} \cdot u}{\varepsilon} = 1,2 \cdot 10^2 \frac{\sqrt{\eta} u}{\varepsilon}. \quad (V,6)$$

See valem on aga õige ainult juhul, kui kolloidlahuse ja
 külgedeliku elektrijuhtivused on ligikaudu võrdsed. Kui aga
 külgedeliku elektrijuhtivus κ_0 erineb märgatavalt kolloid-
 lahuse elektrijuhtivusest κ , siis tuleb mõtta ka (paindu-
 va traadi abil) kaugus kolloidlahuse piirpindade vahel l_g .
 Potentsiaali gradient χ on määratud siis seosega

$$\chi = \frac{u}{300 \left[\frac{\rho}{\rho_0} (1 - I_s) + 1 \right]} \quad (V, 7)$$

Selleks, et elektrijuhtivusi ei tuleks arvestada, on külgedelikuna kõige parem kasutada ultrafiltraati.

5. Kapillaaranalüüs.

Real ainetel, kui neid asetada vette, laadub pind negatiivselt (näit. tselluloos, klaas, liiv jne.), tahke aine pinnaga kontaktis olev veekiht aga positiivselt. Sellisele asjaolule põhinebki kapillaaranalüüs. Kui asetada otsapidi vette filterpaberi riba, siis pindpinevuse tõttu tõuseb vesi filterpaberi kapillaarides üles ning kapillaari tselluloosseina laaduvad seejuures negatiivselt. Juhul, kui vees on kolloidosakesed, siis nende liikumine koos veega mööda filterpaberi riba üles osutub võimalikuks ainult siis, kui nad on laetud negatiivselt, sest siis ei jää nad peatuma kapillaari seinte külge. Positiivselt laetud osakeste korral on tõus aga võimatu, sest elektrostaatiliste tõmbejõudude tõttu sadestuvad osakesed kapillaaride seintele.

Sellisel meetodil võime määrata värviliste soolide osakeste laengu märki. Mõnel juhul on aga võimalik määrata ka värvitute osakeste laengu märki. Nimelt, mõjutades filterpaberi riba sobiva reaktiiviga, võib värvitud osakesi muuta nähtavateks.

Eriti mugavaks osutub see meetod värvaine osakeste laengu määramisel nende soolides. Happeliste värvainete värvilised ioonid, mis on negatiivse laenguga, tõusevad filterpaberil küllalt kõrgele. Aluseliste värvainete ioonid, olles positiivselt laetud, praegu ei tõuse mööda filterpaberit.

Lisaks laengu määramisele võib kapillaaranalüüsi meetodit kasutada ka värviliste segude analüüsimisel (näiteks värvainete segu analüüsimiseks).

Kapillaarse tõusu kõrgus ja kiirus sõltuvad suurel määral filterpaberi omadustest. Soovitav on kasutada paksu mit-

tetihedat filterpaberit.

Praktilisel määramisel asetatakse lahusesse filterpaberi riba (laius 1 - 2 cm) ning jälgitakse värvilise piiritõusu kõrgust. Määramist võib teostada ka selliselt, et filterpaberile kantakse värvilise lahuse tilk ning jälgitakse, kas tilga laialivalgumisel värviline piir liigub enam-vähem koos veega või jääb viimasest märgatavalt maha.

B. Eksperimentaalne osa .

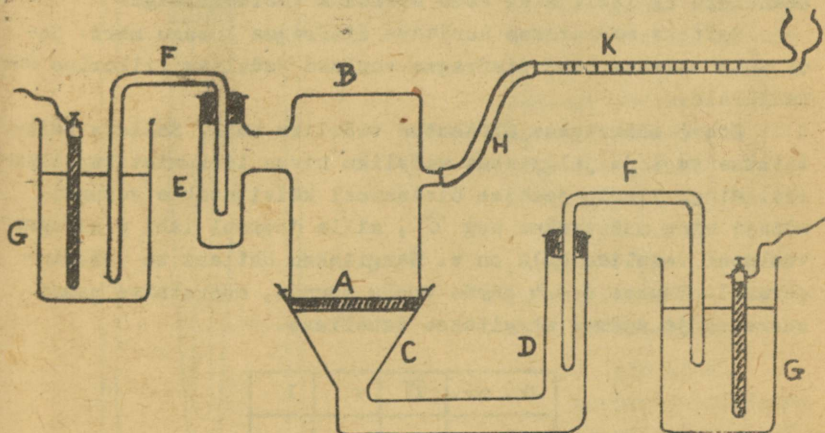
Töö nr. 1. Membraani ζ -potentsiaali määramine.

1. Tööülesanne.

Elektro-osmoosil ülekantud vedeliku hulga järele määrata membraani ζ -potentsiaali suurus ja märk.

2. Aparatuur.

Kui uuritav proov on küllaldase mehhaanilise vastupidavusega ning väikese läbivoolavusega, siis võib elektro-osmoosi uurimiseks kasutada järgmist seadeldist (joon. 35).



Joon. 35. Seadeldis elektro-osmoosi uurimiseks poorsetes plaatides.

Poorne vahesein A on kinnitatud määrde abil nõu B külge. Teine osa seadeldisest koosneb lehrisest C koos toruga D. Harunõusse E ja torusse D asetatakse korkidega elektrolüütilised sillad F. Nõudesse G valatakse CuSO_4 lahus, millesse asetatakse Cu-elektroodid. Viimased ühendatakse alalisvoolu allikaga 80-120 V. Ahelasse lülitatakse ka milliampermeeter voolutugevuse registreerimiseks. Külgtoru H kaudu ühendatakse nõu B mõõtekapillaariga K. Selle abil mõõdetakse elektroosmootse vedeliku ülekandmise tagajärjel tekkiva vedeliku ruumala muutust. Kapillaarile on kantud jaotised ruumale ühikutes.

3. Töö käik.

Kogu seadeldis täidetakse praktikumi juhendaja poolt antud uuritava lahusega ning paigaldatakse elektrolüütilised sillad F. Seejuures tuleb jälgida, et vedelik ei voolaks läbi elektrolüütiliste sildade või korkide ja seda eriti just nõus B. Samuti tuleb jälgida, et täitmisel ei jääks nõusse B ühtegi õhumulli. Märgitakse vedeliku nivoo asend mõõtekapillaaris. Kui nivoo asend aja jooksul märgatavalt ei muutu, siis seadeldis ei leki, ning võib ühendada vooluallikaga.

Esiteks määratakse uuritava diafragma laengu märk. Seda saab määrata läbi diafragma voolava vedeliku liikumise suuna järele.

Edasi määratakse ülekantud vedeliku hulk. Selleks lülitatakse vool ja jälgitakse vedeliku nivoo liikumist kapillaaris. Mingi kindla jaotise ületamisel käivitatakse sekundimõõtja ning määratakse aeg τ , mille jooksul läbi diafragma voolanud vedeliku hulk on v . Märgitakse ühtlasi ka voolutugevus I . Muutes 4 - 5 korda voolu suunda, määratakse samad suurused ja andmed märgitakse tabelisse.

Jk. nr.	τ	v	I
1.			
2.			
⋮			
.			

Eraldi määratakse uuritava lahuse erijuhtivus κ . Seejärel valemi (V,2) abil arvutatakse ζ -potentsiaal.

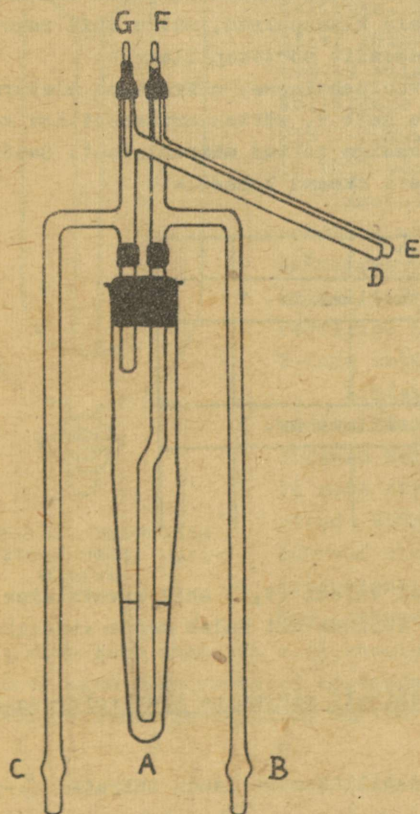
Töö nr. 2. Pulbrilise aine ζ -potentsiaali määramine.

1. Tööülesanne.

Elektro-osmoosil ülekantud vedeliku hulga järgi määrata pulbrilise aine ζ -potentsiaal ja märk.

2. Aparatuur.

Kui on tegemist pulbriliste ainetega, siis kasutatakse ζ -potentsiaali määramiseks järgmist seadeldist (joon. 36).



Tsentrifuugiklaasi A põhja asetatakse kiht uuritavat pulbrit. Torud B ja C täidetakse KCl küllastatud agar-agaritardega. Viimased on klaasikestes, mis sisaldavad KCl lahust ning kuhu on asetatud ka Cu elektrootid, mida saab ühendada alalisvooluallikaga (80 - 120 V). Elektroosmoosi mõõtmiseks ühendatakse harudega D ja E mõõtekapillaarid näit. mikropipetid (joonisel pole näidatud). Klaaspulkade G ja F abil reguleeritakse vedeliku niivood kapillaaris.

3. Töö käik.

Tsentrifuugiklaasi täitmiseks uuritav pulbriline aine (3 - 5 g) loksutatakse lahusega, mille suhtes tuleb mää-

Joon. 36. Seadeldis elektro-osmoosi uurimiseks pulbrilistes ainetes.

rata ζ -potentsiaal. Pärast tasakaalu saabumist täidetakse sellega vähemalt kaks tsentrifuugiklaasi ja suletakse kummi-korkidega, mida läbivad klaastorud (nagu näidatud joonisel) ning asetatakse tsentrifuugi. Küllalt tiheda membraani saamiseks on vajalik tsentrifuugida 15 - 20 min. vältel kiirusega 3000 - 3500 pööret minutis.

Korki läbivate torude külge ühendatakse agar-agari tardega täidetud torud, mille külge kinnitatakse mõõtekapillaarid. Ülemiste avade kaudu täidetakse seadeldis tsentrifugaadiga, kusjuures jälgitakse, et seadeldisse ei jääks õhumulle. Pärast seda asetatakse kohale klaaspulgad, mille abil reguleeritakse vedelike nivoo asendit mõõtekapillaaris.

Lülitades seadeldise vooluahelasse, määratakse elektroosmoosil ülekantud vedeliku hulk v , võttes aritmeetilise keskmise reast kümme katseklaasiga tehtud määramistest. Saadud tulemused esitatakse järgneva skeemi kohaselt:

Jk. nr.	ζ	v	I
katseklaas nr. 1			
1.			
2.			
3.			
katseklaas nr. 2			
1.			
2.			
3.			

Saadud tulemuste põhjal valemi (V,2) abil arvutatakse ζ -potentsiaal, kusjuures täiendavalt tuleb mõõta vedeliku erijuhtivus κ .

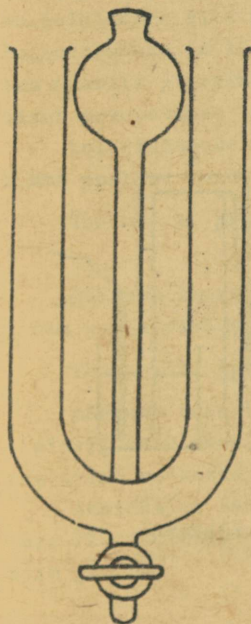
Töö nr. 3. ζ -potentsiaali määramine elektroforeesil.

1. Tööülesanne.

Värvilise piirpinna edasiliikumise kaudu määrata ζ -potentsiaali suurus ja märk.

2. Aparatuur.

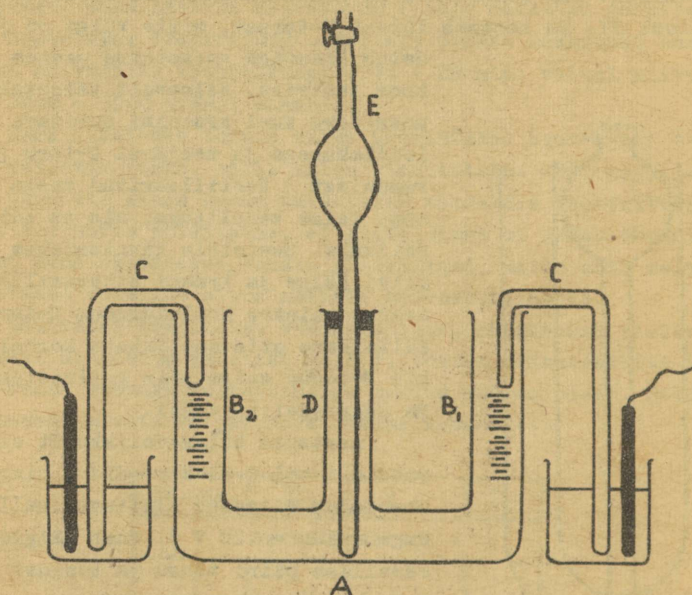
Elektroforeesi läbiviimiseks võib kasutada mitmesuguseid seadeldisi. Üks lihtsamaid ja kasutatavamaid on kujutatud joonisel 37. Ta koosneb laiast U-torust, mille külge on joodetud kraaniga varustatud peenem toru koos lehtriga. Eelnevalt täidetakse peen toru kuni kraanini uuritava kolloidlahusega ja seejärel U-toru ($\sim \frac{1}{2}$ ruumalast) destilleeritud veega või mõne teise vedelikuga, mis on külgedelikuks. Seadeldis kinnitatakse statiivi külge ja kraani ettevaatlikult avades viiakse kolloidlahus U-torru. Küllaldase ettevaatlikkuse korral tekib U-torus selge piir kolloidlahuse ja külgedeliku vahel.



Joon. 37. Seadeldis elektroforeesi uurimiseks.

Asetades külgedelikku Pt elektrodid (või C elektrodid) ning ühendades viimased alalisvooluallikaga (100 - 120 V), saab jälgida värvilise piiri tõusu ja langust U-toru erinevates harudes.

Lihtsa seadeldise on konstrueerinud ka Tšaikovski (joon. 38). See koosneb kolmeharulisest torust A, mille kaks äärmist B_1 ja B_2 on gradueeritud. Viimaste ülemistest otstest lähevad elektrolüütilised sillad C keeduklaasidesse, milles on CuSO_4 lahendus. Lahuses asetsevad ka Cu-elektrodid, mida saab ühendada alalisvooluallikaga 100 - 120 V. Keskmisesse ossa D on asetatud kraaniga varustatud pipett E, mille abil viiakse seadeldisse uuritav kolloidlahus.



Joon. 38. Tšaikovski seadeldis elektroforeesi uurimiseks.

2. Töö käik.

Seadeldis täidetakse poolenisti külgedelikuga. Seejärel viiakse pipeti E või külgharu abil seadeldisse uuritav lahus. Viimase sissejuhtimist tuleb seostada küllalt ettevaatlikult selleks, et tekiks terav piir külgedeliku ja kolloidlahuse vahel. Siis ühendatakse elektrodid alalisvoolu allikaga ja määratakse aja τ jooksul piirpinna kolloidlahus - külgedeliku edasinihkumine kummaski harus ning elektrodidevaheline kaugus (elektrolüütiliste sildade otste vaheline kaugus). Andmed esitatakse järgneva skeemi kohaselt:

ξ	$S\xi$	U

Saadud tulemuste põhjal arvutatakse valemite (V,3), (V,4) ja (V,6) abil ξ -potentsiaal. Kui külgedeliku ja kolloidlahuse elektrijuhtivused erinevad, siis tuleb määrata kolloidlahuse ja külgedeliku elektrijuhtivused. Samuti tuleb määrata piirpindadevaheline kaugus l_p . Potentsiaaligradient arvutatakse valemi (V,7) abil.

Kolloidlahuse osakeste laengu märk määratakse sellest, kumma pooluse suunas kolloidosakesed liiguvad.

Töö nr. 4. Kolloidosakeste laengu määramine kapillaaranalüüsil.

Määrata kapillaaranalüüsil ptk. I. valmistatud värviliste kolloidlahuste osakeste laengu märk.

Töö nr. 5. Värvainete osakeste laengu määramine.

Määrata fuksiini, kongopunase, briljantrohelise, metüülvioleti, metüleensinise, Na-eosiini, indigokarmiini ja fluorestiini osakeste laengu märk kapillaaranalüüsil.

Analüüseida samal meetodil mõnda värvainete segu (näiteks fluorestiin + metüleensinine, metüleensinine + Na-eosiin jt.).

IV peatükk.

KAPILLAARSED SÜSTEEMID. MEMBRAANID.

A. Teoreetiline osa.

1. Kapillaarsete süsteemide üldine iseloomustus.

Kapillaarseteks süsteemideks nimetatakse pooridega läbistatud tahkeid aineid. Kui kapillaarne süsteem moodustab suurepinnalise suhteliselt õhukese kihi, siis neid nimetatakse diafragmadeks või membraanideks. Sageli mõistetakse membraanide all elastseid ja diafragmade all jäikaseid kapillaarseid süsteeme. Seega membraanideks oleksid kolloodium- või želatiinkile, diafragmaks aga keraamilisest või mõnest muust materjalist valmistatud poorne vahesein. Kapillaarseid süsteeme moodustavad kapeenendatud (pulbrilised) ained, kus üksikute osakeste vahele jäävad teatud suurusega poorid. Sellised süsteemid on näiteks looduslikud mullad.

Kapillaarsete süsteemide mitmesuguste erivormide kasutusala suureneb tänapäeva teaduses ja tehnikas pidevalt. Kapillaarseid süsteeme kasutatakse mitmesugustes filtrites, dialüsaatorites, elektrodialüsaatorites jne. Ka poorised adsorbendid on kapillaarsed süsteemid. Seoses kapillaarsete süsteemide laialdase kasutamisega on vaja teada nende süsteemide omadusi.

Kapillaarsete süsteemide omadused sõltuvad süsteemi struktuurist, s. o. pooride suurusest ja paigutusest. Nii on vaja filtrite kasutamisel teada pooride läbimõõtu, samuti

pooride suurus adsorbendis annab ettekujutuse adsorbendi tõelise pinnast.

Kapillaarsete süsteemide struktuuri iseloomustamiseks kasutatakse pooride keskmise ja maksimaalse raadiuse väärtust, pooride jaotust raadiuse mõõtmete järgi, üldist poorust jne.

Pooride keskmist raadiust võib arvutada Poiseuille'i võrrandist, mis on tuletatud üksiku kapillaari jaoks:

$$v = \frac{\pi r^4 p \zeta}{8 \eta l}, \quad (\text{VI}, 1)$$

- v - kapillaarist väljavoolanud vedeliku või gaasi ruumala,
- η - vedeliku või gaasi viskoossus,
- p - vedelikule või gaasile avaldatud rõhk,
- ζ - läbivoolamise aeg,
- r - kapillaari raadius,
- l - kapillaari pikkus.

Pooride iseloomustamiseks vajalike suuruste arvutamisel oletatakse, et membraani poorid on ühesuguse ristlõikepinnaga, poorid on silindrilised, asuvad pinnaga risti ja on avatud mõlemast otsast. Reaalsed membraanid erinevad sellisest lihtsustatud pooridega membraanidest, mistõttu kasutatakse pooride efektiivse raadiuse mõistet. Viimane on sirgete ja silindriliste pooride raadius, mille juures membraan on sama üldise poorsuse ja teiste omadustega nagu tegelik membraan.

Pooride jaotust raadiuse mõõtmete järgi võib määrata näiteks vee läbivoolamise kiirusega membraanist erinevatel rõhkudel, kusjuures membraan on eelnevalt immutatud veega mitteseguneva vedelikuga.

Paljudel juhtudel membraani valikul tuleb arvestada, peale poorsuse, veel tema laengut, mille tekkimist põhjustavad väga erinevad tegurid. Membraani laeng tekib näiteks membraani või membraanile adsorbeerunud aine dissootsiatsioonist. Nii on tselluloosist membraani laeng negatiivne, kuna ta dissootseerudes annab positiivseid vesinikioone, laadudes ise

sealjuures negatiivselt. Valkainest membraanid võivad olla nii negatiivse kui ka positiivse laenguga, olenevalt valgu isoelektrilisest täpist ja vesinikioonide kontsentratsioonist. Membraani laeng tekib ka ionide ebaühtlasest jaotusest mõlemal pool membraani. Membraani laeng on eriti suure tähtsusega kolloidlahuste elektrodialüüsil, sest ionide difusiooni kiirus läbi membraani sõltub membraani laengust. Membraani laeng põhjustab ka ionide ülekandearvu muutust. Mõju järgi ionide ülekandearvu muutusele jaotatakse membraane: 1) elektrokeemiliselt mitteaktiivsed membraanid, mis ei põhjusta ionide ülekandearvu muutust. Sellised on tavaliselt suurepoorilised membraanid (pooride raadiuse mõõtmed ületavad elektrilise kaksikkihi paksuse); 2) elektrokeemiliselt aktiivsed membraanid, mis muudavad ionide ülekandearvu. Anioonide kui ka katioonide ülekandearvu muutus sõltub membraani laengu märgist, pooride mõõtmetest ja elektrolüüdi kontsentratsioonist.

Membraani negatiivse laengu suurenemisega kasvab katioonide ülekandearv, positiivse laengu suurenemisega aga anioonide ülekandearv.

Elektrokeemiliselt ideaalselt aktiivne on membraan siis, kui ta pooride raadius on võrdne elektrilise kaksikkihi paksusega. Niisugusel membraanil võrdub mingi iooni ülekandearv ühega, vastasnimelise iooni ülekandearv võrdub aga nulliga.

Ioniitide lisamisega membraanile võib viimaste omadusi tunduvalt muuta. Sel teel saadakse nn. selektiivseid ehk valivmembraane. Neid kasutatakse edukalt membraanelektroodidena ionide aktiivsuse määramisel, elektromeetrilisel tiitrimisel jne.

Membraanelektroodi potentsiaal on tingitud ionide difusioonist ja arvutatakse järgmisest võrrandist:

$$\varphi = \frac{t_k - t_a}{t_k + t_a} \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}, \quad (\text{VI}, 2)$$

t_k, t_a - katiooni ja aniooni ülekandearvud,
 c_1, c_2 - vastava iooni kontsentratsioonid,
 ühel kui ka teisel pool membraani.

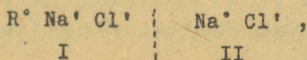
Ideaalselt aktiivsel negatiivse laenguga membraanil $t_k = 1$
 $t_a = 0$, seega eelmine võrrand muutub lihtsamaks:

$$\psi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} . \quad (\text{VI}, 3)$$

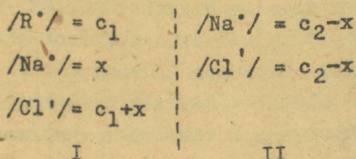
Valivmembraane kasutatakse ka lahuse puhastamiseks elektro-
 lüütidest. Membraani pooride seintel on ionogeensed rühmad
 ja neid rühmi kompenseerivad ioonid, seetõttu töötab mem-
 braanioonvahetajana. Küllalt väikeste pooridega membraani ei
 läbi membraani laenguga samamärgilised ioonid. Arvestades la-
 huse elektroneutraalsust, ei pääse ka vastasnimelised ioonid
 läbi membraani. Lõpptulemusena läbib membraani peaaegu puhas
 vesi. Sel teel võib näiteks merevee soolade kontsentratsiooni
 vähendada.

2. Membraantasakaal.

Membraantasakaal tekib elektrolüüdi kontsentratsiooni
 erinevusest mõlemal pool membraani. Ioonide ebavõrdne jaotus
 tekib juhul, kui ühel pool membraani on elektrolüüt, mille
 ühe iooni mõõtmed ületavad membraani poori raadiust. Memb-
 raantasakaalu selgitab järgmine süsteem:



mis koosneb NaCl ja RCl lahustest ja poolläbilaskvast membraanist. Viimast võivad läbida kõik ioonid väljaarvatud R-
 ioon. Naatrium- ja kloorioonide difusiooni tõttu läbi membraani tekib tasakaal:



c_1 - RCl algkontsentratsioon,

c_2 - NaCl " "

x - läbi membraani I ruumiossa difundeerunud Na-ioonide kontsentratsioon.

Lähtudes termodünaamilistest kaalutlustest, arvutas
Donnan ioonide jaotuse antud süsteemis.

Kui lahuste eralduspinna potentsiaal on ψ , siis naatriumioonide väga väikese hulga dn üleminekul ühest lahusest teise vajalik maksimaalne töö

$$A_1 = \psi_F \quad dn = RT \, dn \ln \frac{[Na^+]_I}{[Na^+]_{II}}.$$

Samadel tingimustel kloorioonide üleminekutöö:

$$A_2 = -\psi_F \, dn = RT \, dn \ln \frac{[Cl^-]_I}{[Cl^-]_{II}}.$$

Mõlemate ioonide summaarne ülekandetöö on võrdne nulliga.

$$A_1 + A_2 = 0.$$

Viimasest seosest, asendades vastavad tööväärtused, saadakse naatriumioonide ja kloorioonide kontsentratsioonide suhted kummalgi pool membraani

$$\frac{[Na^+]_I}{[Na^+]_{II}} = \frac{[Cl^-]_{II}}{[Cl^-]_I}. \quad (VI,4)$$

Asendades võrdesse (VI,4) elektrolüütide tasakaalukontsentratsioonide väärtused, arvutatakse NaCl jaotuskoefitsient kummalgi pool membraani

$$K_{NaCl} = \frac{[NaCl]_{II}}{[NaCl]_I} = \frac{c_2 - x}{x} = 1 + \frac{c_1}{c_2}. \quad (VI,5)$$

Võrrandist (VI,5) võib teha järgmised järeldused: 1) kui membraani mitteläbiva iooniga elektrolüüdi RCl kontsentratsioon c_1 on väga väike võrreldes NaCl kontsentratsiooniga c_2 , siis jaotuskoefitsiendi k väärtus läheneb 1-le; 2) kui aga RCl kontsentratsioon ületab tunduvalt NaCl kontsentratsiooni, siis jaotuskoefitsiendi k väärtus on suurem kui 1, s. t. esineb elektrolüüdi ebavõrdne jaotus kummalgi pool membraani.

NaCl jaotust sõltuvalt RCl kontsentratsioonist selgitab järgmine tabel:

RCl alkkontsentratsioon c_1	NaCl alkkontsentratsioon c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	k
0,01	1,0	0,01	1,01
0,1	1,0	0,1	1,1
1,0	1,0	1,0	2,0
1,0	0,1	10,0	11,0
1,0	0,01	100,0	101,0

Donnani jaotusseadus ehk membraantasakaal on üldise ise-loomuga seadus. Ta selgitab hälbeid kolloidlahuste osmootse rõhu määramisel, bioloogiliste protsesside mehhanismi, membraanpotentsiaali teket jne.

B. Eksperimentaalne osa.

Töö nr. 1. Membraanpotentsiaali mõõtmine.

1. Tööülesanne.

Valmistada poolläbilaskev membraan ja mõõta selle membraanpotentsiaal.

2. Töö käik.

a. Poolläbilaskvate membraanide valmistamine.

Kolloidkeemias kasutatakse laialdaselt kolloodiumist valmistatud membraane. Kolloodiummembraanide valmistamine on lihtne, kusjuures teatud piirides pooride suurus sõltub kolloodiumi kontsentratsioonist. Kolloodiumi saadakse nitrotselluloosi lahustamisel eetri ja alkoholi segus.

Väiksemate pooridega membraani valmistamiseks kasutatakse umbes 5 % nitrotselluloosilahust eetri ja alkoholi segus (eetri ja alkoholi ruumalade suhe 3 : 1). Suuremate pooridega membraan saadakse umbes 2 % nitrotselluloosi alkohol-eetrilahuses (alkoholi ja eetri ruumalade suhe 1 : 1).

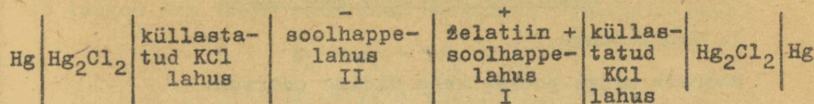
Membraani poorsus sõltub veel membraani kuivatamise tingimustest. Membraani valmistamisel enne täielikku kuivamist loputatakse membraani veega. Kuivamisel aurustub eeter kiiremini kui alkohol ja loputades membraani veega, asendatakse pooridesse jäänud alkohol viimasega. Vee toimel nitrotselluloosi pundumine põhjustab pooride mõõtmete muutumist. Seetõttu veega loputamise aeg peale membraani valmistamist on määrava tähtsusega pooride suurusele.

Kollooidiummembraanide kasutamiseks mittevesilahustes denitreeritakse neid 1 - 2 tundi lahuses, mis koosneb 1 osast 25 % NH_4OH , 1,5 osast etüülalkoholist ja küllastatakse väevelvesinikuga. Denitreeritud membraanid on vastupidavad ka mitmesugustele orgaanilistele lahustitele.

Tasapinnalisest membraanist erineva kujuga membraanide valmistamiseks kasutatakse vastava kujuga klaasnõu, mille sisemine või välimine pind kaetakse ühtlase kollooidiumkihiga. Peale kile kuivamist ja veega loputamist tilgutatakse lahtivõetud kile serva ja klaasnõu vahele mõned tilgad vett, mille tõttu kile eemaldub klaasist kergesti. Paksemate membraanide valmistamisel teostatakse kollooidiumilahusega katmist korduvalt. Ka želatiinist valmistatud membraane kasutatakse kolloidkeemias sageli. Membraani valmistamiseks valmistatakse želatiinilahus klaasile, mis on eelnevalt kaetud õhukese kollooidiumkihiga. Kollooidium eemaldatakse želatiinilt eetri ja alkoholi seguga või atsetooniga. Vastupidavuse tõstmiseks pundumisele pargitakse želatiinmembraani 3 - 4 % formaliinilahuses 10 - 15 minutit.

b. Kollooidiumkile membraanpotentsiaali mõõtmise süsteemis želatiinkloriid-soolhape.

Suletud põhjaga silindrikujuline kollooidiummembraan kinnitatakse lehtriga varustatud kummikorgi külge (joon.39). Membraan täidetakse 1 % želatiinilahusega 0,0005 N soolhappes. Membraan lahusega paigutatakse klaasi, milles on 0,0005N soolhappelahus ja jäetakse seisma 1 - 2 päevaks osmootse tasakaalu saabumiseni. Membraanpotentsiaali mõõtmiseks koostatakse kalomelektroodide abil järgmine element:



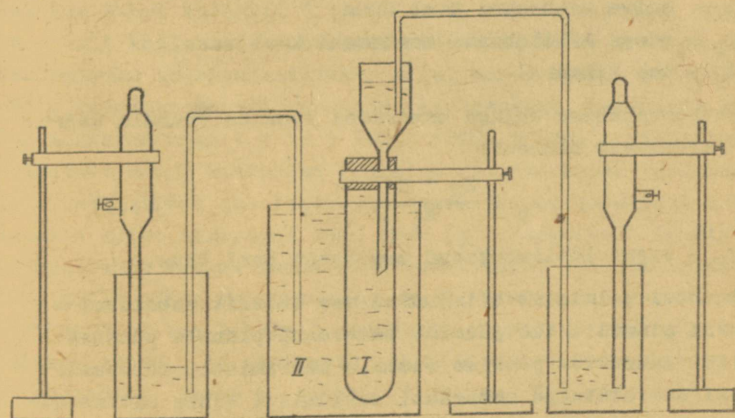
ja mõõdetakse elektromotoorne jõud kompensatsioonimeetodil. Kui difusioonipotentsiaale mitte arvestada, siis mõõdetud elektromotoorne jõud on võrdne membraanpotentsiaaliga, sest kalomelektroodide potentsiaalid kompenseeruvad vastastikku.

Membraanpotentsiaali arvutatakse ka võrrandist (VI,3), kus c_1 on vesinikioonide kontsentratsioon membraani ümbritsevas lahuses (II) ja c_2 on vesinikioonide kontsentratsioon membraani täitvas lahuses (I). Asendades võrrandis (VI,3) vesinikioonide kontsentratsiooni logaritmid vesinikeksponendiga, kujuneb võrrand (VI,3) järgmiseks:

$$\varphi = 2,303 \frac{RT}{nF} (pH_1 - pH_{II}) . \quad (VI,6)$$

pH väärtused kummaski lahuses määratakse kinhüdروonelektroodiga.

Võrrandist (VI,6) arvutatud membraanpotentsiaali suurus võrreldakse mõõdetud potentsiaali väärtusega.



Joon. 39. Element membraanpotentsiaali määramiseks.

Töö nr. 2. Membraani poorsuse määramine.

1. Tööülesanne.

Määrata mingi poorse keha üldine poorsus.

2. Teoreetilised alused.

Membraani üldine poorsus (w) arvutatakse kõikide pooride ruumala (v_p) suhtest üldisesse membraani ruumalasse (v). Seega üldine poorsus on pooride ruumala membraani ühes ruumalaühikus

$$w = \frac{v_p}{v} = \frac{v - v_1}{v}, \quad (\text{VI},7)$$

v_1 - membraani aine (skeleti) ruumala.

Sageli avaldatakse üldine poorsus protsentides. Korrapärase geomeetrilise kujuga keha üldine membraani ruumala arvutatakse tema mõõtmetest. Skeleti ruumala on lihtne arvutada membraani kaalust, kui on teada membraani aine erikaal. Skeleti ruumala võib arvutada ka tema kaalust õhus ja vees, kusjuures membraan peab olema veega täiesti läbi imunud.

$$v_1 = \frac{g - g_1}{d_1}, \quad (\text{VI},8)$$

g - kuiva membraani kaal õhus,

g_1 - veega läbiimunud membraani kaal vees,

d_1 - vee tihedus.

Ekorrapärase kujuga membraani pooride ruumala määratakse järgmisest seosest:

$$v_p = \frac{g_2 - g}{d_1}, \quad (\text{VI},9)$$

g_2 - veega läbiimbutatud membraani kaal õhus.

Raskusi valmistab siinjuures vee täielik eemaldamine membraani pinnalt. Vee jäämine membraani pinnale põhjustab küllaltki suure vea pooride ruumala määramisel. Täpsemaid tulemusi saavutatakse membraani kaalumisel kahes mittesegevastastikku küllastunud vedelikus (näit. vesi ja mõni orgaaniline lahusti). Kaalumisel kahes erinevas vedeli-

kus langeb ära veega immutatud membraani kaalumise õhus.

$$g_2 = g_1 + v d_1 ,$$

$$g_2 = g_3 + v d_2 ,$$

g_3 - veega küllastatud membraani kaal orgaanilises vedelikus.

Neist kahest võrrandist avaldatakse

$$v = \frac{g_1 - g_3}{d_2 - d_1} . \quad (\text{VI},10)$$

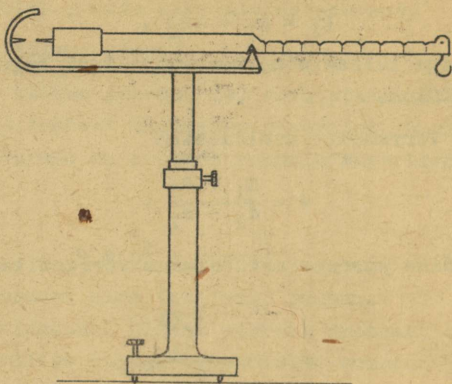
Membraani üldine poorsus arvutatakse võrranditest (VI,7) ja (VI,8).

$$w = \frac{v - \frac{g - g_1}{d_1}}{v} ,$$

kuna $d_1 = 1$, siis $w = \frac{v - g - g_1}{v} . \quad (\text{VI},11)$

3. Tõs kõik.

Membraanid kuivatatakse enne kaalumist temperatuuril 105°C konstantse kaaluni. Kolloidseid membraane kuivatatakse vaakuumeksikaatoris temperatuuril 70°C . Kaalumiseks kasutatakse Mohri kaalusid (joon. 40), mis võimaldavad määrata ainult kaalutiste suhtelisi väärtusi. Kuiva membraani kaalumiseks tasakaalustatakse algul Mohri kaalud ratsurite abil, vajaduse korral kasutades lisaraskust. Ratsurite kaalud suhtuvad nagu 1 : 10 : 100 : 1000. Membraan riputatakse eelnevalt Mohri kaaludega kaalutud traatkonksuga kaalukan-gile ja leitakse uus tasakaaluasend. Saadud andmetest arvutatakse kuiva membraani kaal õhus (g). Järgnevalt immutatatakse membraani veega. Immutamine teostatakse vaakuumeksikaatoris, mille põhja valatakse soe vesi. Membraan riputatakse eksikaatoris vee kohale (suuremate pooridega membraan asetatakse vette) ja eksikaator ühendatakse vaakumpumbaga (veejoapump). Umbes 10 minuti vältel on õhk pooridest eemaldunud ja võib teostada kaalumist vees ja orgaanilises vedelikus (kloroformis või tetrakloorsüsinikus). Eelnevalt



Joon. 40. Mohri kaalud.

kaalutakse traatkonks eraldi vees, hiljem koos membraaniga. Kaalutiste vahest leitakse membraani kaal vees (g_1).

Analoogiliselt teostatakse kaalumise orgaanilises vedelikus. Kergete membraanide (membraan ujub vedeliku pinnal) kaalumisel kasutatakse membraani alumise serva külge kinnitatud väikest lisaraskust. Lisaraskus kaalutakse eelnevalt koos kinnitustraadiga vees ja orgaanilises vedelikus.

Poorsuse määramisi teostatakse 3 - 4 erinevate geomeetriliste mõõtmega membraanidega, arvutades iga üksiku membraani üldine poorsus võrrandist (VI,11). Mõõtmistulemused esitatakse tabelina.

Membraani nr.	Kaalumine vees			Kaalumine org.vedelikus			v	w
	Traat-kaal	Membraa-ni kaal koos traadiga	Membraa-ni kaal g_1	Traat-kaal	Membraa-ni kaal koos traadiga	Membraa-ni kaal g_3		

Tulemustest arvutatakse aritmeetiline keskmine.

Töö nr. 3. Membraani pooride maksimaalse raadiuse
määramine.

1. Tööülesanne.

Määrata membraani pooride maksimaalne raadius õhumullikeste või vedelikutilgakeste läbimisel rõhu toimel.

2. Teoreetilised alused.

Poori maksimaalset raadiust määratakse Laplace'i võrrandiga, kusjuures arvestatakse eespool toodud lihtsustusi pooride asetusel membraanis. Laplace'i võrrand seostab kapillaari raadiuse r , vedeliku pindpinevuse σ ja pinna kõverusest tingitud vedeliku rõhu p

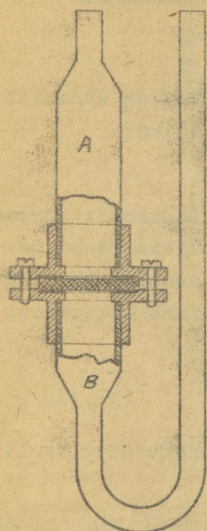
$$r = \frac{2\sigma}{p}. \quad (\text{VI}, 12)$$

Võrrand (VI,12) kehtib juhul, kui vedelik märgab täielikult kapillaari seinu.

3. Aparatuur ja meetodika.

Pooride maksimaalse raadiuse määramiseks kasutatakse joonisel 41 kujutatud seadeldist koos suruõhu mahuti ja elavhõbeda manomeetriga. Eelnevalt mingi hästi märguva vedelikuga immutatud membraan kinnitatakse seadeldise äärikute vahele. Mehhaaniliselt nõrkadele membraanidele asetatakse hõre, kuid tugev võrk. Membraanile valatakse sama vedelik, millega teda eelnevalt immutati. Katse teostatakse õhu või mõne teise vedeliku läbisurumisega eelnevalt immutatud membraanist. Kahe vedeliku kasutamisel peavad vedelikud olema teineteises lahustumatud. Membraanist läbisurutav vedelik valatakse membraani all asuvasse toru ossa B (joon. 41) nii, et membraani alla ei jääks õhumullikesi.

Teatud suurusega rõhu rakendamisel ilmuvad membraani pinnale õhumullikesed või teise vedeliku tilgakused. Esimene mullike või tilgake ilmub kõige suurema poori kohal. Edasine rõhu tõstmine põhjustab mullikeste tekkimise ka väiksemates poorides. Märkides esimese mullikese tekkimise rõhu,



Joon. 41. Seadeldis membraani pooride maksimaalse raadiuse määramiseks.

arvutatakse võrrandist (VI,12) vastav raadius, mis on reaalse membraani maksimaalse läbimõõduga poori raadius selle kõige kitsas kohas.

Membraani veega immutades ja õhu läbi surudes võib määrata 760-torrise rõhu rakendamisel poore raadiusega kuni $1,5 \mu$. Orgaanilise vedeliku kasutamisel, mille pindpinevus vedeliku ja õhu piirpinnal on $16 - 29 \frac{dn}{cm}$ on võimalik sama rõhu korral määrata poori raadiusi $0,33 - 0,57 \mu$. Väiksemate raadiuste määramiseks suurendatakse rõhku (ebasoovitav) või kasutatakse kahte vedelikku, mille piirpinnal on pindpinevus eespool toodust veelgi väiksem. Näiteks isobutüülalkoholi ja vee piirpinnal $\sigma = 1,8 \frac{dn}{cm}$ ja butüülalkoholi ja vee piirpinnal $\sigma = 1,58 \frac{dn}{cm}$.

Rõhu tõstmine peab toimuma aeglaselt, sest vedeliku liikumiseks kapillaaris ja nähtava tilga või mullikese moodustamiseks kulub teatud ajavahemik. Seda ajavahemikku võib arvutada Poiseuille'i võrrandist (VI,1). Sellest tingitult soovitatakse rõhku tõsta järk-järgult ja võrdlemisi aeglaselt. Katse käiku võib kiirendada vahelduva rõhu rakendamisega. Algu suurendatakse rõhku kuni mullikese (tilgakese) tekkimiseni ja siis vähendatakse rõhku kuni mullikese (tilgakese) kadumiseni. Nii toimatakse korduvalt, kuni lugemite erinevused 400 - 700-torrisel rõhul ei ületa 2 - 3 mm. Rõhul alla 100-torri peavad mullikese tekke ja kadumise rõhu väärtused ühtima.

4. Töö käik.

Uuritav, eelnevalt vedelikuga immutatud membraan paigutatakse soonisel kujutatud seadeldisse ja valatakse membraanile (toru A) sama vedeliku kiht, millega ta immutati. Membraani alla (toru B) jääb kas õhk või valatakse teine vedelik. Seadeldis ühendatakse manomeetri, rõhu reguleerimise ventiili ja suruõhu mahutiga. Mullikeste või tilgakeste tekkimist jälgitakse luubiga. Mullikeste, tekkimisel ja kadumisel vastavad rõhud kantakse tabelisse.

Katse nr.	Rõhk mullikese tekkel P_1	Rõhk mullikese kadumisel P_2	$\frac{P_1 + P_2}{2}$	r

Katse teostamisel võetakse rida lugemeid, kusjuures püütakse saada lähedasi rõhu väärtusi mullikeste (tilgakeste) ilmumise ja kadumise momendil. Põori maksimaalse raadiuse arvutamiseks kasutatakse mullikese ilmumisel ja kadumisel vastavate rõhkude aritmeetilist keskmist. Saadud maksimaalsete raadiuste väärtustest arvutatakse aritmeetiline keskmine, mis on kõige tõenäolisem maksimaalse raadiuse väärtus antud membraanis.

VII p e a t ü k k .

KOAGULATSIOON.

A. Teoreetiline osa.

1. Disperssete süsteemide püsivusest. Koagulatsiooni mõiste.

Disperssete süsteemide püsivuse all mõistetakse dispersse faasi võimet säilitada oma ühtlaselt jaotatud olekut dispergeerimiskeskkonnas. Dispergeerunud aine osakeste jaotus kolloidlahustes, suspensioonides ja emulsioonides määratakse Browni liikumisega, raskustungi mõjuga, osakestevahelise toimega ja lahusti osakeste liikumisega. Võrreldes molekulaarsete lahustega on kolloidsed süsteemid väiksema püsivusega. See on tingitud süsteemi heterogeensusest ning suhteliselt suurest pinnaenergiast. N. P. Peskovi ettepanekul eristatakse kolloidlahustel kineetilist ja agregatiivset püsivust.

Kineetiline püsivus määratakse peamiselt Browni liikumise intensiivsusega ja osakeste raskustungiga. Kvantitatiivselt iseloomustatakse teda Laplace-Perrini osakeste hüpsomeetrilise jaotuvuse valemiga

$$2,303 \log \frac{n_1}{n_2} = \frac{g \cdot N_A \cdot m}{RT} \frac{(d - d_0)}{d} (h_1 - h_2), \quad (\text{VII}, 1)$$

kus n_1 ja n_2 on osakeste arv ruumala ühikus erinevatel kõrgustel h_1 ja h_2 ,

- g - raskuskiirendus,
 N_A - Avogadro arv,

- m - osakese kaal,
 d ja d_0 - vastavalt disperseerunud aine ja keskkonna tihedus,
 R - gaasi universaalkonstant,
 T - absoluutne temperatuur.

Raskustungi mõju on tavalistele kolloidosakestele nende väiksuse tõttu minimaalne ning intensiivse Browni liikumise tõttu jaotuvad osakesed lahuses ühtlaselt. Disperse faasi osakeste ühtlane jaotus väljendab süsteemis kolloidlahusele iseloomulikku kineetilist püsivust.

Agregatiivne püsivus väljendub süsteemi võimes säilitada disperseerimisastet, s.o. disperse faasi osakeste mõõtmeid mitmesuguste mõjutuste puhul. Suure faasidevahelise eralduspinna ja pinnaenergia tõttu on kolloidlahustel suhteliselt väike agregatiivne püsivus. Pinnaenergia suurus sõltub oluliselt pinna suurusest, mida väljendab seos

$$F = \sigma \cdot S, \quad \text{(VII,2)}$$

intensiivsusefaktor

- F on pinna vabaenergia liig,
 σ - vabaenergia liig ühe pinnaühiku kohta,
 S - piirpinna suurus.

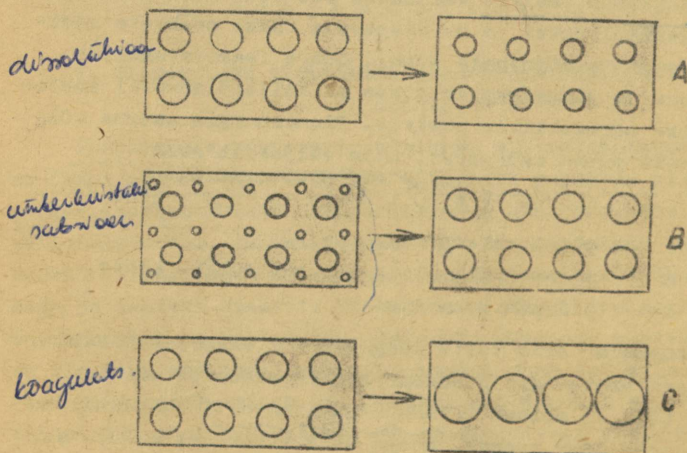
Vabaenergia liia tõttu kulgevad kolloidsetes lahustes mitmesugused protsessid pinnaenergia vähendamise suunas. Võrrandis (VII,2) esinev intensiivsusefaktor σ on antud süsteemi jaoks jääv suurus. Seega võib vabaenergia (F) vähenemine toimuda ainult disperse faasi ja disperseerimiskeskkonna vahelise eralduspinna vähenemise kaudu. Eralduspinna vähenemine võib toimuda kas üksikute osakeste pinna või osakeste arvu vähenemise kaudu.

Temperatuuri tõustes, või teiste ainete, eriti hapete ja aluste lisamisel võivad disperse faasi osakesed osaliselt lahustuda. Seda nähtu nimetatakse dissolutsiooniks. Dissolutsioonil jääb osakeste arv endiseks, kuid üksikosa-kese pinna vähenedes väheneb ka üldine pind. Dissolutsiooni-protsessis kasvab süsteemi kineetiline püsivus.

Iseloomulikum on faasidevahelise üldise eralduspinna

vähenevise osakeste arvu vähenevise kaudu, mis võib toimuda kahel teel: 1) polüdispersaates süsteemides toimub pidev aine ümberkristallisatsioon, kus suuremad osakesed kasvavad väiksemate osakeste täieliku dissolutsiooni tõttu; 2) faasidevahelise eralduspinna vähenevise saavutatakse koagulatsioonikaudu. Koagulatsiooniks nimetatakse kolloidosakeste liitumist agregaatideks. Seejuures väheneb osakeste arv ja üldine eralduspind.

Skemaatilisel on nimetatud kolm protsessi kujutatud joonisel 42.



Joon. 42. Faasidevahelise eralduspinna vähenevise suunas kulgevad protsessid.

Nimetatud kolmest süsteemi agregatiivse püsivuse vähenemisega seotud protsessist esineb sagedamini ning on suurema tähtsusega koagulatsioon. Suuremate osakeste-agregaatide tekkimine koagulatsioonil vähendab ka süsteemi kineetilist püsivust, mis põhjustab dispersse faasi mitteühtlase jaotuse ja lõpuks sedimentatsiooni.

Vaatamata eespool nimetatud termodünaamilisele printsiibile

bile (VII,2), säilivad kolloidlahused väliste mõjutuste puudumisel tänu osakeste agregatiivsele püsivusele kaua (kuni kümneid aastaid). Millega põhjendada soolide sellist püsivust, kuna lüfofoobsetel osakestel peaks olema kalduvus liitumiseks?

Lüfofoobsete soolide kõige olulisemaks püsivusteguriks on stabilisaatori olemasolu nende koostises. Stabilisaatorist - elektrolüüdist moodustub tuumale ioonide kaksikkiht, mis põhjustab elektrokineetilise (ζ) potentsiaali tekke (vt. I ja V ptk.). Kolloidlahuses on erinevate graanulite potentsiaal samamärgiline. Seetõttu esineb osakestevaheline elektrostaatiline tõuketung, mis takistabki koagulatsiooni.

Teiseks soodustab ka hüdrofoobsete soolide püsivust küllaltki oluliselt hüdratatsioon. Kuid siin võib arvestada peamiselt difuusses kihis olevate vastasioonide, mitte äga dispergeerunud aine, hüdratatsiooni (solvatatsiooni). Mida paksem on difuusne kiht, seda rohkem on selles hüdratiseerunud vastasioone ning seda tihedam on ka osakest kaitsev hüdraatne kate.

Koagulatsiooni võivad soolides põhjustada väga mitmesugused faktorid. Kolloidosakesed võivad ületada nendevahelisi tõuketunge ning ühineda temperatuuri tõstmisel, mehaanilisel mõjutusel, kontsentratsiooni suurendamisel, kõrvaliste ainete, eriti elektrolüütide või vastasnimelise sooli lisamisel.

2. Hüdrofoobsete kolloidide koagulatsioon elektrolüütide toimel.

Praktika seisukohast on kõige tähtsam koagulatsioon elektrolüütide toimel. Kuigi elektrokineetiline (ζ) potentsiaal ei ole ainukeseks püsivuse teguriks, vaadeldakse temale kui hüdrofoobsete (lüfofoobsete) soolide püsivuse suhtelisele mõõdupuule. Vaatamata lahkuminevaile seisukohtadele koagulatsiooni teoorias, on üldiselt lepitud kokku selles, et elektrolüütide lisamisel väheneb elektrokineetilise potentsiaali väärtus. Seejuures toimub difuusse kihi kokkusurumine ning seetõttu väheneb ka hüdratiseerunud vastasioonide kihi

"mehhaaniline kiiltoime".

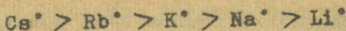
On tehtud kindlaks, et kõik elektrolüüdid, kui neid li-
sada sobivas kontsentratsioonis, võivad põhjustada koagulat-
siooni. Sageli on koagulatsiooniks vajalik elektrolüüdi kont-
sentratsioon tühiselt väikene. Seejuures ei ole elektrolüüdi
erinevate laengutega ioonid ühesuguse tähtsusega. Olulisem
on graanuli laengule vastasmärgilise laengugaioon, mida lühi-
dalt nimetatakse vastasiooniks. Peamiselt tema põhjustab
elektrokineetilise potentsiaali vähenemise ning samuti difuus-
se kihi kokkusurumise tõttu ka hüdraatkatte õhenemise.

Koagulatsioonil on kaks staadiumi. Esialgu elektrolüüdi
väga väikeste hulkade lisamisel esineb nn. varjatud staadium.
Siin toimub küll disperseerimisastme vähenemine, kuid süstee-
mis ei esine silmaga nähtavaid muutusi. Teine, koagulatsi-
ooni nähtav staadium saavutatakse elektrolüüdi edasisel lisa-
misel, kui elektrokineetiline potentsiaal on muutunud teatud
kriitilisest väärtusest väiksemaks. Elektrokineetilise potent-
siaali kriitiline väärtus (E_{kr}) on tavaliselt 25 - 30 mil-
livolti. Koagulatsiooni selles staadiumis toimuvad kolloidla-
huses nähtavad muutused: hägustumine, sademe tekkimine, vahel
ka värvuse muutus. Nähtava koagulatsiooni saavutamiseks
vajalikku elektrolüüdi hulka, mis on arvatatud millimoolides
1 liitri sooli kohta, nimetatakse koagulatsiooniläveks (L).
Koagulatsiooniläve pöördväärtust nimetatakse elektrolüüdi
koaguleerimisvõimeks. Seega väljendatakse elektrolüüdi koa-
guleerimisvõimet sooli liitrite arvuga, milles toimub koagu-
latsioon ühe millimooli elektrolüüdi lisamisel.

Elektrolüüdi koaguleerimisvõime kasvab tugevasti vastas-
iooni valentsiga. Nii on tehtud kindlaks, et katioonide K^+ ,
 Ba^{++} ja Al^{+++} lisamisel kloriididena, on negatiivsel $As_2 S_3$
soolil koagulatsiooniläve väärtused järgmised: $L_{KCl} : L_{BaCl_2} :$
 $: L_{AlCl_3} = 49,5 : 0,093$ (millimooli/l).

Mainitud seaduspärasust, et elektrolüüdi koaguleerimis-
võime kasvab oluliselt vastasiooni valentsi suurenemisega,
nimetatakse valentside reegliks või autorite nimede järgi
Schulze-Hardy reegliks. Ühesugune ei ole ka sarnane valentsi-

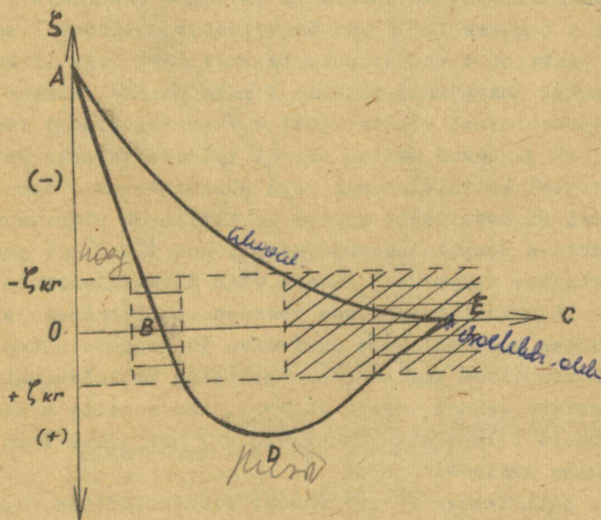
ga erinevate katioonide (samuti anioonide) koaguleerimis-
 võime. Näiteks leelismetallide katioonid paigutuvad koagulee-
 rimisvõime alusel järgmisesse, nn. lüdrotroopsesse ritta.



Erinev toime on tingitud ionide erinevast solvatsioonist.
 Kõige tugevamini hüdratiseerunud Li^+ iooni koaguleerumisvõi-
 me on kõige väiksem, sest lahusti osakeste sidumine vähen-
 dab teatud määral iooni efektiivset laengut.

Orgaaniliste ühendite ionidel on väga suur, sageli va-
 lentsist sõltumatu koaguleerimisvõime.

Koagulatsioonini esinemine on otseses seoses ζ -potentsi-
 aali vähenemisega, mitte aga elektrolüüdi kontsentratsiooni
 suurenemisega. See väljendub selgesti nn. koagulatsioonini eba-
 korrapärastes ridades, mis on kujutatud joonisel 43.



Joon. 43. Elektrokiineetilise potentsiaali ja kolloid-
 lahuste püsivuse muutus ühe- ja kolmevalentsete kati-
 onide lisamisel.

Graafikul on horisontaalteljele kantud lisatud elektrolüüdi kontsentratsioon (C), vertikaalteljele elektrokineetilise potentsiaali (ζ) väärtused.

Kõver AE iseloomustab difususe kihi paksuse ning koos sellega ζ -potentsiaali vähenemist ühevalentsete katioonide lisamisel. Punktis E on saavutatud isoelektriline olek ($\zeta = 0$). Kaldjoontega viirutatud ala on nähtava koagulatsiooniga ühevalentsete katioonide lisamisel. Siin on $\zeta < \zeta_{00}$

Kolme- ja neljavalentsete katioonide lisamine põhjustab juba tühistes hulkades (näit. 0,0005 g.-iooni Al^{+++} liitris As_2S_3 soolis) mitte ainult ζ -potentsiaali alanemise nullini, vaid ka kolloidosakese laengumärgi muutuse -- ümberlaadumise. Kuna mitmevalentsed vastasioonid on suure adsorbeerumisevõimega, siis seotakse neid kaksikkihti suuremas hulgas, kui on vajalik adsorbse kihi laengu neutraliseerimiseks. Elektrokineetilise potentsiaali esialgne vähenemine toimub järsemalt (kõver AB), kui ühevalentse katiooni lisamisel. Alates punktist B muutub potentsiaali märk negatiivsest positiivseks. Saavutanud punktis D maksimaalse väärtuse, langeb ζ -potentsiaal elektrolüüdi kontsentratsiooni tõstmisel (kõver DE). Antud näites esineb kolmevalentsete katioonide lisamisel kolloidlahusel kaks püsimistsooni, kus ζ -potentsiaal on arvuliselt suurem kriitilisest väärtusest, ning kaks nähtava koagulatsioonitsooni, kus $\zeta < \zeta_{cr}$ (joonisel horisontaalne viirutus). Seega võib mitmevalentsete vastasioonide lisamisel erinevates kontsentratsioonides järgneda vaheldumisi kolloidlahuse püsivalad ja koagulatsioonialad.

Tõstuslikes kui ka bioloogilistes kolloidkeemilistes protsessides esineb sageli olukord, kus soolile avaldavad samaaegselt toimet mitu elektrolüüti. Seejuures võib täheldada kolme nähtu.

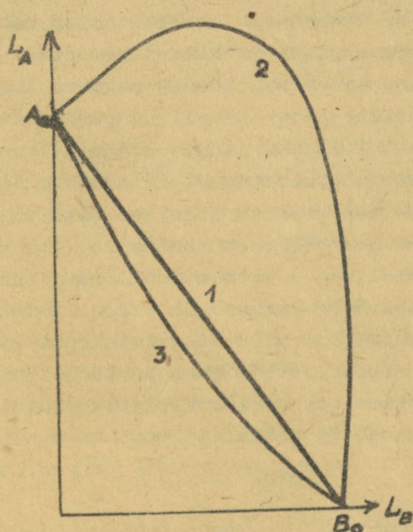
1. Aditiivsuse korral võrdub elektrolüütide segu üldine koaguleeriv toime üksikute elektrolüütide koaguleerimisvõimete summaga. Selline lihtne, võiks öelda seaduspärane olukord, esineb suhteliselt harva ühesuguse valentsiga ning lähedase hüdratsioonistmega ioonide korral. Selline on näi-

teks NaCl ja KCl segu toime negatiivsetes soolides.

2. Kõige sagedamini esineva ioonide antagonismi korral on üksiku vastasiooni toime segus väiksem kui elektrolüüdi eraldi lisamisel. Näiteks väheneb negatiivses As_2S_3 soolis Mg^{++} iooni koaguleerimisvõime Li^+ iooni juuresolekul 2 - 3 korda.

3. Harvemini esineb antagonismile sisuliselt vastupidine sensibilisatsiooninäht. Siin suureneb elektrolüütide segu lisamisel igaiooni koaguleerimisvõime.

Nimetatud kolme nähtu selgitab joonis 44.

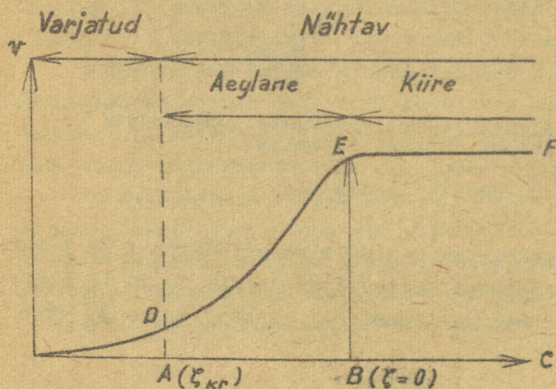


Joon. 44. Skemaatilised koagulatsioonikõverad elektrolüütide segu lisamisel.
1. Aditiivsus; 2. Antagonism;
3. Sensibilisatsioon.

Koordinaattelgedele on kantud elektrolüütide A ja B koagulatsioonilävele vastavad kontsentratsioonid L_A ja L_B elektrolüütide erinevate segude lisamisel. Punktid A_0 ja B_0 väl-

jendavad koagulatsiooniläve väärtusi vastavate elektrolüütide eraldi lisamisel soolile. Kõverad 1, 2 ja 3 väljendavad koagulatsiooniläve väärtusi elektrolüütide segude lisamisel. Koagulatsioonialad jäävad kõveratest paremale.

Koagulatsioon on ajaliselt arenev protsess. Tema mehhanismi selgitamisel on olulise tähtsusega protsessi kineetika uurimine. Kineetikaalased uurimised tõestasid, et koagulatsiooni kiiruse määravad põhiliselt kaks faktorit: 1) osakeste lähenemise tõenäosus Browni liikumise kaudu kauguseni, kus mõjuvad van der Waalsi tõmbejõud; 2) üksteise läheduses asuvate osakeste agregaatideks ühinemise tõenäosus. Sellepärast saab elektrolüütide lisamisega esilekutsutud nähtaval koagulatsioonil eraldada aeglast ja kiiret perioodi. Väikeste elektrolüüdihulkade lisamisel toimub aeglane koagulatsioon, kus elektrokineetilise potentsiaali langusest tingitud tõuketungide vähenemisel liituvad ainult kõige kiiremini liikuvad osakesed. Kiire koagulatsiooniperiood saavutatakse lisatava elektrolüüdi suure kontsentratsiooniga. Siis on elektrokineetiline potentsiaal praktiliselt võrdne nulliga ning puuduvad kolloidosakestevahelised elektrostaatiliselt tõuketungid. Iga-le osakeste kokkupõrkele järgneb ka nende liitumine. Elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju koagulatsiooni kiirusele selgitab joonis 45. Abstsissiteljele on kantud lisatud elektrolüüdi kontsentratsioon c , ordinaatteljele koagulatsiooni kiirus v . Tuleb märkida, et koagulatsiooni toimumiseks on lisa-



Joon. 45. Koagulatsiooni kiiruse sõltuvus elektrolüüdi kontsentratsioonist.

tava elektrolüüdi kontsentratsiooni kõrval tähtis ka tema manustamise kiirus. Elektrolüüdi kogus, mis korruga lisamisel põhjustab koagulatsiooni, võib aeglasel osade kaupa lisamisel, jääda soolile nähtava mõjuta. Seda nähtu nimetatakse elektrolüüdiga harjumiseks.

3. Kolloidide vastastikune koagulatsioon.

Kahe vastupidiselt laetud osakestega sooli segunemisel võib toimuda nende vastastikune koagulatsioon. Kolloidosa-kest võib vaadelda kui elektrolüüti, mille üks "ioonidest" - graanul - on tohtu massi ja suure laenguga. Teised, difuus-ees kihis paigutuvad ioonid on tavalised. Sellest järeldub, et lisades positiivselt laetud graanulitega kolloidi negatiivsele soolile, võib toimuda koagulatsioon. Kuna koagulatsiooni põhjustav "ioon" - graanul - on suure laenguga, esi-neb sageli ümberlaadumise näht. Sellepärast saab täielik vastastikune koagulatsioon toimuda ainult kolloidlahuste hulkade teatud suhte korral. Kui vastasnimelisi kolloide ei ole võetud vajalikus optimaalses suhtes, on koagulatsioon kas osaline või puudub täiesti.

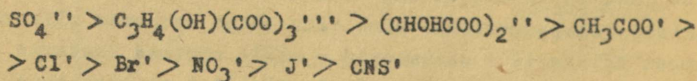
Vastastikune koagulatsioon on näiteks olulise tähtsusega muldade struktuuri kujunemisel. Muldade kolloidne osa moodustub suurel määral positiivsete $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja $\text{Al}(\text{OH})_3$ ning negatiivsete ränihappe või huumusaine soolide vastastikusel koagulatsioonil. Samuti rakendatakse vastastikust koagulatsiooni looduslike vete puhastamisel orgaanilistest ainetest.

4. Lüüfiilsete kolloidide püsivusest.

Kõrgmolekulaarsete ühendite - valkude, tärklise jt. lahuseid iseloomustab tunduvalt suurem agregatiivne püsivus kui hüdrofoobsete ainete soolidel. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahused lähenevad oma omadustelt molekulaarsetele lahustele. Dispergeerunud aine osakestena esinevad siin väga suured molekulid - polümeerid -, mille mõõtmed vastavad kolloidosakese suurusjärgule. Neil põhjustab elektrokinetiili-

se potentsiaali tekke makromolekuli pindmiste aktiivsete rühmade dissotsiatsioon. Tänu aine lüofiilsele (hüdrofiilsele) iseloomule on osakesed tugevasti solvatiseerunud ning neil puudub terav faasidevaheline piir. Seetõttu iseloomustab lüofiilseid kolloidlahuseid suur agregatiivne püsivus. Nad on vähetundlikud elektrolüütide lisamisele. Isegi ζ -potentsiaali alanemisel nullini ei toimu alati nähtavat koagulatsiooni, sest solvaatümbri kaitseb osakesi ühinemise eest. Laias varjatud koagulatsioonialas toimuvaid muutusi võib kindlaks teha ainult täpsete füüsikalise-keemiliste meetodite, nagu viskoossuse, osmootse rõhu jt. mõõtmise kaudu. Nähtava koagulatsiooni saavutamiseks on vajalik lõhkuda eelkõige osakeste solvaatne kest. Seda saavutatakse disperseerimiskeskonnas hästi lahustuvate ainete lisamisega, mille osakeste ümber moodustuvad uned solvaatümbrised. Lisatavad orgaanilised vedelikud või anorgaanilised elektrolüüdid ei reageeri disperseerunud aine osakestega keemiliselt, vaid alandavad nende suhtes disperseerimiskeskonna kontsentratsiooni. Lahustuvuse vähenemise tõttu eraldub osa ainet lahusest, sooldub välja. Nimetus "soolutamine" on tuletatud kasutatavate elektrolüütide, tavaliselt soolade, suurest kontsentratsioonist. Kui lüfoobsete osakeste koagulatsiooniks piisas elektrolüüdi millimoolidest liitri sooli kohta, siis lüofiilsetes kolloidlahustes mõõdetakse osakeste koaguleerimiseks vajalikku elektrolüütide hulka moolides. Hüdrofiilsete ainete soolutamisel elektrolüütide abil ei ole määrava tähtsusega ζ -potentsiaali vähenemine, vaid osakeste desolvatatsioon.

Elektrolüüdi soolutatav toime sõltub peamiselt anioonidest. Kuid siinjuures ei ole tähtis nende valents, laengu suurus, nagu tavalise koagulatsiooni korral, vaid hüdratatsioon (vesilahustes). Seoses hüdratatsiooniga langeb anioonide soolutatav toime vesilahustes järgmises lütroopses reas:

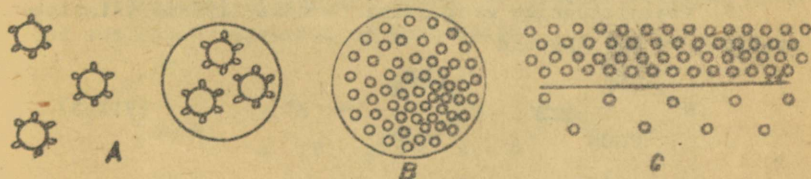


Katioonide toime on väiksem. Leelismetallide ioonid paigutu-

vad siin järgmiselt: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$.

Ioonide soolutatav toime langeb nende raadiuse suurenemisega, sest erilaengu vähenemine põhjustab ka hüdratatsioonilangu-
se.

Elektrolüütide lisamine kõrgmolekulaarsete ühendite lahustele võib põhjustada ka teise nähtava koagulatsiooninähu - koatservatsiooni. Soolutamisel tekivad aine osakeste vabanemisel solvaatkattest esialgu tahke aine helbed, mis tihenedes moodustavad lõpuks sademe. Koatservatsioonil ühinevad hüdratiseerunud osakesed esialgu palja silmaga nähtamatuteks vedelikutilgakesteks, mis järk-järgult ühinevad suuremateks, silmaga nähtavateks tilkadeks. Protsessi arenedes ühinevad viimased ja moodustavad vedelikus eri kihi. Mii jaguneb lahus lõpuks kahte silmaga eraldatavasse kihti. Ühe kihi moodustab makromolekulaarse ühendi suure kontsentratsiooniga (näiteks kuni 20 %) lahus. Seda kihti nimetatakse koatservaadiks. Teises kihis on sama aine lahjendatud lahus. Tavaliselt on koatservaat ülemiseks kihiks. Koatservatsiooni selgitav skeem on antud joonisel 46.



Joon. 46. Koatservatsiooni skeem.

- A - Hüdrofiilsete osakeste liitumine tilgakeseks.
- B - Esialgsete tilgakeste liitumine teist järku tilgaks.
- C - Lahuse jagunemine kahte kihti. Koatservaat on üleval.

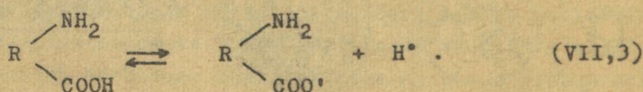
Markomolekulid, ühinedes tilgakeseks, ei kaota oma iseseisvust, sest nende hüdraatkest põhiliselt säilib. See takistab täielikku ühinemist. Kuid tilgakest, samuti koatservaadi kihti iseloomustab veel kõikidele osakestele ühine hüdraatne kate.

Tavalise, elektrolüüti lisamisel toimuva koatservatsiooni kõrval on erilise tähtsusega kompleksne koatservatsioon, mis toimub vastasnimeliste makromolekulaarsete lahuste segunemisel. Kompleksne koatservatsioon etendab tähtsat osa rakkude protoplasmas toimuvates protsessides.

5. Isoelektriline olek. Isoelektriline täpp.

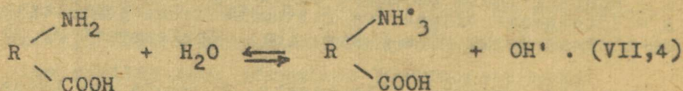
Kõrgmolekulaarsete ühendite ühe tähtsama rühma moodustavad valgud. Valkude molekulid koosnevad mitmesugustest α -amiinohapetest või nende derivaatidest. Aminoahapete molekulide aluselised amiinorühmad $-NH_2$ ning happelised karboksüülrühmad $-COOH$ määravad ka polümeeri, valgu molekuli amfoteerse iseloomu. Amfoteersetes metallihüdroksüüdides (näiteks $Al/OH/3$) täidab molekul tervikuna kord happelisi, kord aluselisi funktsioone. Aminoahapetes, samuti ka valgu molekulides, täidavad mainitud funktsioone kaks iseseisvat, ruumiliselt eraldatud rühma. Amfoteersed amiinohapped, samuti ka valgu makromolekulid võivad vesilahustes dissotsieeruda kahes suunas.

1. Vesinikioonide eraldumine karboksüülrühmast iseloomustab neid kui happed



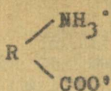
R kujutab siin süsivesiniku radikaali.

2. Hüdroksüülioonide eraldumine annab neile aluselised omadused



Hilisemad G. Bredigi, N. Bjerrumi jt. uurimised näitavad, et alifaatsete aminoahapete kondensatsioonil ei teki valgu molekul enamikul juhtumel neutraalsetest molekulidest,

vaid amfoteersetestioonidest.

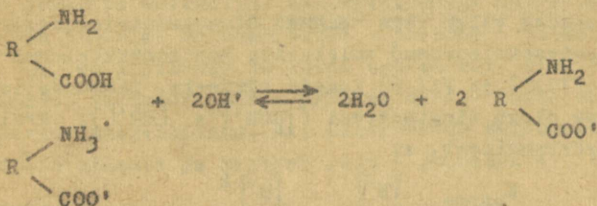


Aromaatsete amiinohapete korral on molekulid ja amfoteersedioonid testud tasakaalus

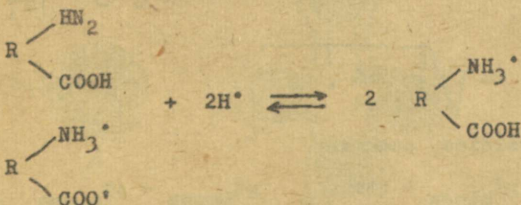


Laeslises keskkonnas käitub valgu kolloidsake nii molekul kui amfoteerneioonhappena.

Eraldades vesinikioone, muutuvad nad aniooniks



Happelises keskkonnas käitub valguosake alusena. Sidudes vesinikioone, muutub ta kationiks.



Enamikul valkudel (albumiin, globuliin, kaseiin, želatiin jt.) on happelised omadused ülekaalus võrreldes aluselistelega.

Tähistades amfoteerse valguosakese kokkuleppeliselt HROH-ga, saadakse võrrandite (VII,3) ja (VII,4) alusel järgmised dissotsiatsioonikonstantide avaldised

$$K_{\text{happe}} = \frac{[\text{H}^+][\text{ROH}^-]}{[\text{HROH}]}, \quad (\text{VII},5)$$

$$K_{\text{aluse}} = \frac{[\text{HR}^{\circ}] \cdot [\text{OH}^{\circ}]}{[\text{HROH}]} \quad (\text{VII},6)$$

Võrranditest (VII,5) ja (VII,6) on näha, et muutes H° ja OH° kontsentratsioone, peavad muutuma, arvestades dissotsiatsioonikonstandi püsivust, ka vastavalt $[\text{ROH}^{\circ}]$ ja $[\text{HR}^{\circ}]$. Seega, valides sobiva keskkonna pH ($[\text{H}^{\circ}]$), on võimalik saavutada olukord, kus osakese negatiivsete ja positiivsete laengute arv on võrdne $[\text{ROH}^{\circ}] = [\text{HR}^{\circ}]$. Sellisel tingimusel on valguosake isoelektrilises olekus, ta on ilma laenguta.

Vastavat keskkonna pH-d, mille toimel saavutatakse valguosakese isoelektriline olek, nimetatakse isoelektriliseks täpiks.

Arvestades valgu väga väikest dissotsiatsiooniastet, võib mittedissotsieerunud molekulide kontsentratsiooni võrrandites (VII,5) ja (VII,6) lugeda võrdseks. Lähtudes isoelektrilise oleku tingimustest ($[\text{ROH}^{\circ}] = [\text{HR}^{\circ}]$), järeldub samadest võrranditest, et

$$\frac{K_{\text{happe}}}{K_{\text{aluse}}} = \frac{[\text{H}^{\circ}]}{[\text{OH}^{\circ}]} = \frac{[\text{H}^{\circ}]^2}{K_w} \quad (\text{VII},7)$$

Vee ionisatsioonikorrutise alusel on $[\text{OH}^{\circ}] = \frac{K_w}{[\text{H}^{\circ}]}$ ($K_w = 10^{-14}$).

$$\text{Seega } \text{H}^{\circ} = \sqrt{\frac{K_{\text{happe}}}{K_{\text{aluse}}} \cdot K_w} \quad (\text{VII},8)$$

Logaritmidest avaldise, saadakse

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{happe}} - \text{p}K_{\text{aluse}} + \text{p}K_w}{2} = 7 + \frac{\text{p}K_{\text{happe}} - \text{p}K_{\text{aluse}}}{2} \quad (\text{VII},9)$$

See L. Michaelise poolt tuletatud võrrand on õige 1:1 valentsete amfolüütide korral.

Kuigi valgu molekulis on mitmeid happelisi ja aluselisi rühmi, on võrrand ligikaudselt õige, kui arvestada kõige tugevamini dissotsieerunud rühmade dissotsiatsioonikonstantide - K_{happe} ja K_{aluse} väärtusi.

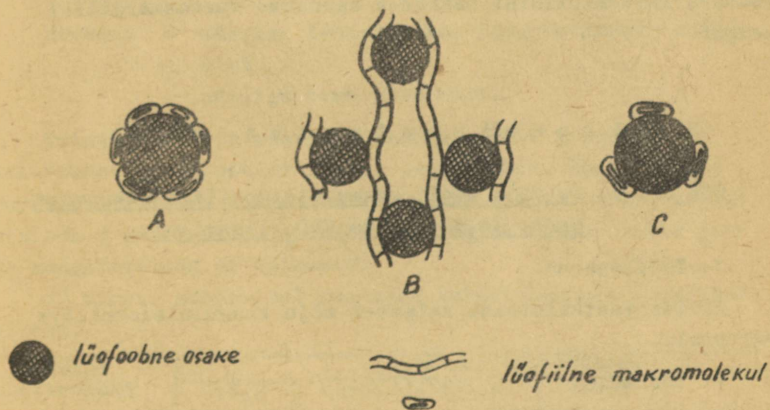
Võrrandist (VII,9) nähtub, et valkudel, millel on happe-

lised omadused ülekaalus, s. o. $pK_{\text{happe}} < pK_{\text{aluse}}$, on vastavalt ka isoelektriline täpp happelises keskkonnas.

6. Kaitsetoime.

Kõrgmolekulaarsete ühendite kolloidlahuste agregatiivset püsivust võib kasutada hüdrofoobsete ainete soolide stabiilsuse tõstmiseks. Lisades soolidele kõrgmolekulaarseid ühendeid, tõuseb tunduvalt ka esimeste agregatiivne püsivus. Kõrgmolekulaarsete ühendite omadust, tõsta hüdrofoobsete soolide püsivust, nimetatakse kaitsetoimeks. Selle tõttu kannavad hüdrofiilsed kolloidid ka kaitsekolloidi nime.

Kaitsetoimet seletatakse hüdrofiilsete kõrgmolekulaarsete ühendite molekulide adsorptsiooniga hüdrofoobse kolloid-osakese pinnale. Makromolekuli - polümeeri pikkus (näit. 400 $m\mu$) on ligikaudu 10 korda suurem kui tavalise mitselli läbimõõt. Polümeeri ahela üksikud osad - lülid on kontaktis erinevate mitsellidega. Nii adsorbeerub makromolekul mitme mitselli pinnale ja kaitseb neid - joonisel 47, (B). Ühtlasi



Joon. 47. Kaitsetoime skeem.

on igale mitsellile adsorbeerunud mitu polümeeriahelat. Ristlõikes on seda kujutatud joonisel 47 (A). Sellise makromolekulide adsorptsiooni tulemusena seotakse mitsellid ahelasarnasteks agregaatideks. Viimased moodustavad võrgusarnase struktuuri kogu lahuses. Sellega kaotavad mitsellid oma liikumise iseseisvuse. Nad ei saa läheneda teineteisele ja ühineda agregaatideks.

Kaitsetoime on spetsiifilise iseloomuga, ja sõltub kaitsja ja kaitsetava kolloidid aimest, nende dispergeerimisastmest, soolis leiduvatest lisanditest, keskkonna pH-st. Samuti tuleb arvestada, et kõrgmolekulaarse ühendite liiga väikeste hulkade lisamine ei vähenda sooli tundlikkust elektroliitide suhtes, vaid vastupidi koguni alandab koagulatsiooniläve suurust. Seda nähtu nimetatakse sensibilisatsiooniks. N. P. Peskovi teooria järgi ei suuda kõrgmolekulaarne aine väga väikeses kontsentratsiooniga anda sooli osakestele hüdrofiilseid omadusi. Kuid makromolekulid adsorbeerivad mitsellist stabiliseerivaid ioone. Skemaatilisel sensibilisatsioon kujutatud joonisel 47, (C).

Sensibilisatsioon toimub kergemini, kui graanulid ja lisatava kaitsekolloidid osakesed kannavad vastasmärgilist laengut.

B. Eksperimentaalne osa.

Töö nr. 1. Fe(OH)₃ sooli koagulatsiooniläve määramine NaCl, Na₂SO₄ ja Na₂HPO₄ lisamisega.

1. Tööülesanne.

Urvida vastasioonide valentsi mõju koagulatsiooniläve väärtusele.

2. Töö käik.

Pipeti abil mõõdetakse 16 puhtasse katseklaasi ä 4 ml positiivset dialüüsitud Fe(OH)₃ sooli. Lisatavateks elektroliitideks võetakse 0,5 molaarne NaCl, 0,02 molaarne Na₂SO₄

ja 0,002 molaarne Na_2HPO_4 lahused. Nimetatud lahustest valmistatakse järgmised lahjendused: 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4; 1 : 8 ja 1 : 16. Vajaduse korral kasutatakse ka suuremaid lahjendusi. Järgnevalt lisatakse igas katseklaasis $\text{Fe}(\text{OH})_3$ soolile 1 ml erinevat, teatud lahjendusega elektrolüüdi lahust. Viimasel katseklaasis lisatakse 1 ml destilleeritud vett. Selles katseklaasis olev $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sool jääb võrdluslahuseks. Katseklaasides olevad lahused loksutatakse ja jäetakse seisma.

15 minuti möödumisel tehakse kindlaks, millistes katseklaasides esineb nähtav koagulatsioon. Viimasel juhul on lahused hägustunud, või neis esineb sade.

Katsetulemused kantakse tabelisse

Lisatud elektrolüüt	I seeria lahjendused				
	1:1	1,2	1:4	1:8	1:16
NaCl	+	-	-	-	-
Na_2SO_4	+	+	+	+	-
Na_2HPO_4	+	+	+	+	-

Märkus: + märgiga tähistatakse koagulatsiooni esinemist,
 - märgiga tema puudumist.

Teiseks katsete seeriaks valmistatakse lisatavatest elektrolüütide lahustest teised lahjendused. Need tehakse suuremad viimasest lahjendusest, mille juures toimus koagulatsioon I seerias, kuid väiksemad lahjendusest, mille juures koagulatsioon ei toimunud.

15 minuti möödumisel kantakse katsetulemused tabelisse. Näiteks.

Lisatud elektrolüüt	II seeria lahjendused				
	1:1,2	1:1,4	1:1,6	1:1,8	
NaCl	+	+	-	-	
Na_2SO_4	1:9	1:10	1:11	1:13	1:14
	+	+	-	-	-
Na_2HPO_4	+	+	+	+	-

Koagulatsiooniläve täpsemaks määramiseks on soovitatav korraldada veel kolmas katsete seeria. Seejuures võetakse arvesse teisel seerial saadud tulemusi, analoogiliselt sellele, kuidas teise katsete seeria korraldamisel lähtuti esimese tulemustest.

Koagulatsioonilävi arvutatakse järgmise valemi kaudu:

$$L = \frac{c \cdot 1000}{(V_a + V_o)(V_s + V_b)}, \quad (\text{VII}, 10)$$

kus L - koagulatsioonilävi (millimool/l),
 c - elektrolüüdilahuse algkontsentratsioon,
 V_a - lahjendamisel võetud elektrolüüdilahuse ml-te arv,
 V_o - lahjendamisel võetud vee ml-te arv,
 V_s - sooli ml-te arv,
 V_b - lisatud soolalahuse ml-te arv.

Võrrelda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli koagulatsiooniläve väärtusi erinevate elektrolüütide - NaCl , Na_2SO_4 ja Na_2HPO_4 lisamisega. Arvutada koagulatsiooniväärtuste suhted üksteisesse.

Töö nr. 2. Negatiivse As_2S_3 koagulatsiooniläve määramine erinevate elektrolüütide lisamisega.

1. Tööülesanne.

Uurida erineva valentsiga katioonide mõju koagulatsioonilävi väärtusele.

2. Töö käik.

Katse korraldamisel kasutatakse hüdrolüüsitud As_2S_3 hüdrosooli. Esialgseteks elektrolüütideks võetakse 0,5 molaarne NaCl , 0,02 molaarne BaCl_2 ja 0,002 molaarne AlCl_3 lahused, mille katioonid on erineva valentsiga (1, 2, 3).

Ülejäänud osas on katsekorraldus sarnane tööle nr. 1. Katsetulemused kantakse tabelitesse. As_2S_3 koagulatsiooniläve väärtused arvutatakse võrrandi (VII,10) kaudu.

Töö nr. 3. Ioonide valentsi määramine nende koaguleerimisvõime järgi.

1. Tööülesanne.

Uurida koagulatsiooniläve sõltuvust vastasiooni valentsist.

2. Töö käik.

Sooli koagulatsiooniläve väärtused on tihedas seoses koagulatsiooni põhjustava vastasiooni valentsiga. Seda kasutatakse koagulatsiooni põhjustavate ionide valentsi määramiseks, näiteks kompleksühendis.

Anioonide valentsi määramisel võib kasutada näiteks positiivset $\text{Fe}(\text{OH})_3$ või $\text{Al}(\text{OH})_3$ sooli, kationide korral negatiivset As_2S_3 sooli.

Valmistatakse uuritava elektrolüüdiga võrdses kontsentratsioonis KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ja $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ lahused. Seejärel lisatakse nimetatud elektrolüüte positiivsele hüdrosoolile ning määratakse selle koagulatsiooniläve väärtused nii, nagu on kirjeldatud töös nr. 1.

Analoogiliselt sellele määratakse ka negatiivse sooli koagulatsiooniläve väärtused KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ja $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ lisamisega.

Järgnevalt valmistatakse uuritava aine lahusest rida lahjendusi ning määratakse väikseim kontsentratsioon, millega toimub nähtav koagulatsioon.

Uuritava soola katiooni valents võrdub tuntud soola katiooni valentsiga, mis põhjustab negatiivse sooli koagulatsiooni elektrolüüdi kontsentratsioonil, mis on kõige lähemal uuritava soola väikseimale kontsentratsioonile, millega tekib samasugune sooli hägustumine.

Analoogiliselt määratakse ka uuritava ühendi aniooni valents, kõrvutades selleks tuntud soolade ja uuritava elektrolüüdi minimaalseid kontsentratsioone, mis põhjustavad positiivse sooli võrdse hägustumise.

Töö nr. 4. Valentside reegel.

1. Tööülesanne.

Uurida erinevate elektrolüütide koaguleerimisvõimet ning Schulze-Hardy reegli kehtivust.

2. Töö käik.

Katseklaaside statilivi paigutatakse kummassegi ritta 7 katseklaasi. Ühe rea katseklaasidesse mõõdetakse pipeti abil 5 ml $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli, teise rea katseklaasidesse 5 ml As_2S_3 sooli. Mõlema rea katseklaasidesse viiakse pipeti abil 1 ml erinevaid elektrolüütide lahuseid, tabelis toodud järjekorras ja kontsentratsioonis (molaarne).

Katseklaasi nr.	Lisatud elektrolüüt 1 ml	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ positiivne sool		As_2S_3 negatiivne sool	
		Hägusus	Sade	Hägusus	Sade
1	H_2O				
2	NaCl 0,04 M				
3	NaCl 2,0 M				
4	Na_2SO_4 0,04 M				
5	Na_2HPO_4 0,02 M				
6	BaCl_2 0,04 M				
7	AlCl_3 0,02 M				

Katseklaaside sisud loksutatakse segi ja jäetakse seis- ma. 30 minuti möödumisel hinnatakse katseklaasides lahuste hägustumine ja sademete tekkimine viiepallilises hindamissüsteemis, vastavad arvud märgitakse tabelisse ristikestega. Hindamisel kasutatakse võrdluseks katseklaasi nr. 1 ja peetakse silmas, et sedimentatsioon on koagulatsioonile järgnev, sekundaarne protsess. Näiteks. Katseklaasis, kus on toimunud aine täielik sadenemine, tuleb ka hägusus hinnata maksimaalseks (on näha katseklaasi loksutamisel).

Töö nr. 5. Kahe sooli vastastikune koagulatsioon.

1. Tööülesanne.

Urvida süsteemi püsimist ja täielikku koagulatsiooni kahe erinevate sooli erinevate hulkade segunemisel.

2. Töö käik.

Töös kasutatakse positiivset $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja negatiivset As_2S_3 dialüüsitud, ühesuguse kontsentratsiooniga (0,2 - 0,5 %) soolisisid. Pipeti abil mõõdetakse 10-esse katseklaasi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli järgmiste hulkades: esimesse 10 ml, teise 9 ml, kolmandasse 8 ml jne. Igas järgnevas on 1 ml vähem eelmisest. Seejärel mõõdetakse kõikidesse katseklaasidesse, välja arvatud esimesse, niipalju As_2S_3 sooli, et segu ruumala oleks kõikides klaasides 10 ml. Üheteistkümnendasse katseklaasi mõõdetakse 10 ml As_2S_3 sooli.

30 minuti mõõdumisel tehakse kindlaks, millistes katseklaasides on toimunud täielik koagulatsioon, millistes segudes puudub nähtav vastastikune koagulatsioon. Andmed koondatakse tabelisse. Püsivates segudes määratakse osakese laeng (peatükk V). Arvutatakse, millises vahekorras (%-des) võib segada kasutatud erinimelisi soolisisid, ilma et tekiks nähtav koagulatsioon ning millise suhte korral esineb täielik vastastikune koagulatsioon.

As_2S_3 sooli asemel võib kasutada ka negatiivset MnO_2 sooli.

Töö nr. 6. Koagulatsiooni ebakorrapärased read.

1. Tööülesanne.

Tutvuda osakeste ümberlaadumise nähuga kolmevalentse vastasiooni lisamisel.

2. Töö käik.

Valmistatakse kampoili (või mastiksi) hüdrosool I peatükis antud meetodil. Sool lahjendatakse destilleeritud veega 0,05 %-liseks. Saadud lahus filtreeritakse läbi tiheda filterpaberi, et kõrvaldada suuremaid suspensiooniosakesi. 22-te katseklaasi mõõdetakse pipeti abil igasse 10 ml filtreeritud sooli.

Koagulatsiooni põhjustava elektrolüüdina kasutatakse AlCl_3 . 10 ml mahuga mõõtsilindrisse valatakse 10 ml 1 molaarset AlCl_3 lahust. Pipeti abil mõõdetakse sellest lahusest 5

ml ja lisatakse ettevaatlikult tilgakaupa statiivis olevasse viimasesse katseklaasi nr. 22. katseklaasi sisu loksutatakse segi. Mõõtsilindrisse järelejäänud $AlCl_3$ lahust lahjendatakse kahekordselt, täiendades teda destilleeritud veega 10 ml-ni. Pool saadud lahusest mõõdetakse pipeti abil eelviimasesse katseklaasi nr. 21. Mõõtsilindris täiendatakse $AlCl_3$ lahuse ruumala destilleeritud veega jällegi 10 ml-ni. Nii saadud ja segatud lahusest mõõdetakse pipeti abil 5 ml 20-ndasse katseklaasi. Selliselt jätkates saadakse 22 kampli kolloidlahust, milles on erineva kontsentratsiooniga elektrolüüt. $AlCl_3$ kontsentratsioon tõuseb alates katseklaasist nr. 1 igas järgmises 2 korda.

Kahe tunni möödumisel $AlCl_3$ lisamisest registreeritakse, millistest katseklaasides esineb nähtav koagulatsioon (hägususe järgi). Resultaadid koondatakse tabelisse, kuhu kantakse elektrolüüdi lahjendus ja koagulatsiooni esinemine (+ märgiga) ning puudumine (-märgiga).

Andmed näitavad, et soolil on kaks püsimestsooni ning kaks koagulatsioonitsooni.

Püsimestsooni kuuluvatel soolidel määratakse elektrofooreesi kaudu ζ -potentsiaali märk. Erinevates püsimestsoonides on kolloidosakesed laetud erinimeliselt.

Töö nr. 7. Kaseiini isoelektrilise täpi määramine.

1. Tööülesanne.

Uurida amfoteerse iseloomuga valgu koagulatsiooni sõltuvust keskkonna pH-st.

2. Töö käik.

Amfoteerse iseloomuga valgu - kaseiini lahus on püsiv ainult teatud pH-ga keskkonnas. Kõige tugevamini areneb koagulatsioon ja sellele järgnev sedimentatsioon, kui keskkonna pH vastab isoelektrilisele täpile ning osake on isoelektrilises olekus. Sellele vastab lahuse maksimaalne hägustumine ja suurim sademe hulk. Sellele rajataksegi isoelektrilise täpi määramine.

Tööks valmistatakse kaseiinilahus 0,1 N CH_3COONa lahuses. Selleks lahustatakse 0,2 g kaseiini 5 ml-s 1,00 N CH_3COONa lahuses, vesivannil soojendades ($40^\circ - 50^\circ$). Mittelahustumisel lahjendada väikese hulga destilleeritud veega. Saadud kaseiinilahus viiakse täielikult üle 50 ml mahuga mõõtkolbi ja täiendatakse destilleeritud veega märgini. Nii saadakse umbes 0,4 %-line kaseiinilahus 0,1 N CH_3COONa lahuses.

Kasutades antud tabelit, valmistatakse üheksa erinevate pH-dega atsetaatpuhverlahust.

Katseklaasi nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H_2O , ml	8,38	7,75	6,75	8,5	8	7	5	1	7,4
0,01 N CH_3COOH , ml	0,62	1,25	-	-	-	-	-	-	-
0,1 N CH_3COOH , ml	-	-	0,25	0,5	1	2	4	8	-
1,0 N CH_3COOH , ml	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6
Kaseiinilahus (CH_3COONa -s), ml	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Lahuse pH	5,9	5,6	5,3	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,5
Hägustumine ja sademe tekkimine									

Valmistatud ja loksutatud puhverlahustele (9 ml) lisatakse alati viimasena 1 ml kaseiinilahust. Pärast seda loksutatakse uuesti. 5 minuti möödumisel hinnatakse koagulatsiooni, arvestades lahuste hägusust ja sademe tekkimist. Andmed kantakse tabelisse, tähistades hägustumist 1 - 3 ristikesega, vastavalt toimunud muutusele; sademe tekkimist 1 - 3 kaldristikesega.

Saadud tulemuste põhjal määratakse kaseiini isoelektriiline täpp.

Töö nr. 8. Soolutamine.

1. Tööülesanne.

Uurida koagulatsiooni kõrgmolekulaarsete ühendite lahustes.

2. Töö käik.

Kahte katseklaasi mõõdetakse 5 ml üheprotsendilist želatiinilahust. Katseklaasid kaalutakse.

Esimeses katseklaasis lisatakse lahusele osade kaupa kuiva, hästi peenestatud NaCl. Soola paremaks lahustamiseks loksutatakse lahuseid. Soola lisatakse kuni algab soolutamimine (lahuse hägustumine ja helvete tekkimine). Siis kaalutakse katseklaas uuesti. Kaalutiste vahest leitakse lisatud soola hulk ning arvutatakse želatiinilahuse koagulatsioonilävi võrrandi kaudu

$$L = \frac{b - a}{M} \cdot \frac{1000}{V} \text{ (mool/l)}, \quad (\text{VII}, 11)$$

kus a - katseklaasi kaal koos želatiinilahusega,

b - katseklaasi kaal pärast soola lisamist,

M - lisatud soola molekulkaal,

V - lahuse ruumala (ml-tes) peale soola lisamist ja lahustumist.

Teises katseklaasis lisatakse želatiinilahusele kuiva, veevaba Na_2SO_4 ning analoogiliselt eelmisele katsele määratakse koagulatsioonilävi. Mõlema katse andmed koondatakse tabelisse

Katseklaasi nr.	Lisatud sool	a (g)	b (g)	$b-a$ (g)	L (mool/l)

Võrrelda NaCl ja Na_2SO_4 soolutatavat toimet.

Töö nr. 9. Kaitsetoime.

1. Tööülesanne.

Selgitada erinevate kõrgmolekulaarsete ühendite kaitsetoimet $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli suhtes.

2. Töö käik.

Kolme katseklaasi mõõdetakse 9 ml positiivset $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli. Esimeses katseklaasis lisatakse soolile 1 ml 0,5%-protsendilist puhastatud želatiinilahust, teises katseklaasis 1 ml 0,5%-protsendilist tärkliselahust; kolmandas katseklaasis olevat $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kasutatakse võrdlemiseks.

Lahuseid loksutatakse hoolikalt katseklaasis nr. 1 ja 2. Kõigile kolmele lahusele lisatakse 0,1-milliliitriise mõõtipeti abil ettevaatlikult, seejuures hoolikalt loksutades 0,1- - 0,3 molaarset Na_2SO_4 lahust kuni nähtava koagulatsioonil alguseni (lahuse hägustumine).

Arvutatakse $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli koagulatsioonilävi kõigis kolmes katseklaasis ning võrreldakse neid omavahel.

Töö nr. 10. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli kaitsmine ja sensibiliseerimine albumiiniga.

1. Tööülesanne.

Tutvuda kõrgmolekulaarse ühendi kaitse- ja sensibiliseeriva toimega.

2. Töö käik.

Katseks valmistatakse dialüüsitud $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hüdrosool (soovitatav 0,75 - 0,5 %). Kuude 200 -milliliitriise mahuga seisukolbi mõõdetakse 75 ml sooli. Esimeses kolvis lisatakse soolile 25 ml destilleeritud vett, ülejäänud klaasides stabilisaatorina-sensibilisaatorina 25 ml albumiinilahust järgmistes kontsentratsioonides: 0,2-, 0,4-, 1,2-, 2,4-protsendiline. Viimases kolvis lisatakse veel liikuv suureprotsendiline albumiinilahus. Segamiseks loksutatakse lahuseid. 24 tunni järel määratakse koagulatsiooniläve väärtused kõigis kolvides olevatel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ soolidel, töös nr. 1 toodud meetodil.

Elektrolüüdina kasutatakse NaCl lahust.

Saadud andmed koondatakse tabelisse

Kolvi nr.	Lisatud albumiini-lahuse %	L	$\frac{L}{L_{H_2O}}$
-----------	----------------------------	---	----------------------

L - koagulatsioonilävi albumiini lisamisel.

L_{H_2O} - koagulatsioonilävi vee lisamisel.

Koostatakse graafik, kandes horisontaalteljele lisatud albumiinilahuse kontsentratsiooni (%), vertikaalteljele koagulatsiooniläve väärtused (L).

VIII p e a t ü k k .

EMULSIOONID.

A. Emulsioonide üldine iseloomustus.

1. Emulsioonide mõiste ja emulsiooni püsivuse tegurid.

Emulsiooniks nimetatakse dispersset süsteemi, mis koosneb kahest teineteises mittelahustuvast vedelikust. Üks vedelikest, olles pihustatud väikesteks tilgakesteks, moodustab dispersse faasi, teine dispersioonikeskkonna.

Tilgakeste mõõtmed on tavaliselt 1 - 50 μ , mistõttu neid võib näha lihtsa mikroskoobi abil. Emulsioone, kus tilgakeste mõõtmed on väiksemad nimetatuid, esineb harva.

Mõlemad vedelad faasid nii dispersioonikeskkond kui ka dispersne faas (tilgad) peavad oma iseloomult märgatavalt erineva. Samasuguste molekulide vahel mõjuvad tungid (koheioonjõud) peavad olema tunduvalt suuremad kui erinevate molekulide vahel mõjuvad tungid (adhesioonjõud). See tähendab, et vedelikud peavad olema küllalt erinevad oma polaar-suselt.

Vähem polaarset faasi, milleks on mingi orgaaniline vähepolaarne vedelik, nimetatakse leppeliselt lihtsalt "õliks", ning tähistatakse tähega δ . Polaarseks faasiks on tavaliselt vesi, seetõttu seda faasi nimetatakse veeks ka laiemas mõttes ja tähistatakse tähega v .

Kuna emulsioonide puhul võivad mõlemad vedelikud olla dispersioonikeskkonnaks või dispersseks faasiks, siis tuleb

meil vahet teha kahe emulsioonitüübi vahel, nimelt vesi-õlis (v/õ) ja õli-vees (õ/v).

Peale klassifikatsiooni vedelike iseloomu järele eristatakse kontsentreeritud ja lahjendatud emulsioone. Lahjendatud emulsioonideks nimetatakse emulsioone, kus dispersset faasi on ruumala järgi vähem kui 2 %. Sellise jaotuse tingib asjaolu, et emulsiooni tekkimiseks ja püsivuseks vajalikud tingimused on erinevad lahjendatud ja kontsentreeritud emulsioonide puhul. Nimelt erinevad lahjendatud emulsioonid suhteliselt vähe lüfofoobsetest soolidest, kuna kontsentreeritud emulsioonide puhul peame arvestama rida uusi omadusi.

Emulsioonide saamiseks võib kasutada nii dispergeerimiskui ka kondenseerimismeetodeid. Rohkem kasutatavad on dispergeerimismeetodid.

Loksutades kahte puhast vedelikku (õ ja v) ei teki püsivat emulsiooni, sest tilgakased, põrkudes üksteisega, ühinevad ning emulsioon laguneb kiiresti. Analooogiliselt soolide saamisele on ka emulsioonide valmistamisel vajalik kolmanda komponendi juuresolek. See kolmas komponent peab adsorberruma tilgakeste pinnal ning moodustama küllaltki tugeva sideme tilkade ja ümbritseva keskkonna vahel. Seda kolmandat komponenti - stabilisaatorit - nimetatakse emulsioonide korral emulgaatoriks. Emulgaatorina võivad esineda väga mitmesugused ained, mis määravad ühtlasi ka tekkiva emulsioonitüübi.

Emulgeerimine nagu iga pihustamine on seotud piirpinna suurenemisega Δs võrra. Töö, mida me seejuures kulutame, läheb süsteemi vabaenergia tagavara suurendamiseks. Süsteem muutub aga termodünaamiliselt vähem püsivaks. Selline süsteem püüab üle minna termodünaamiliselt püsivamasse olekusse, kusjuures vabaenergia väheneb. Viimase vähenemine on võimalik kas pinna või faasidevahelise pindpinevuse vähenemise arvel. Kuna aga vedelikus pindpinevus on püsiv, siis vabaenergia vähenemine on võimalik ainult pinna vähenemise arvel. See väljendub selles, et väikesed tilgad ühinevad esialgu suuremateks ja lõpptulemusena kogu süsteem jaguneb kaheks vedelaks faasiks. Selline olukord vastab vähimale faase eraldavale piir-

pinnale ja seega ka vähimale vabaenergiale antud süsteemis.

Emulgaatorid on pindaktiivsed ained ning alandavad pindpinevust mõlema vedeliku vahelisel piirpinnal. Selle tulemusena väheneb süsteemi vabaenergia, süsteem on püsivam ning kergeneb ka emulgeerimine, kuna sama suure uue pinna moodustamiseks tuleb kulutada vähem tööd.

Emulsiooni püsivuse määravad:

1) stabilisaatori (emulgaatori) juuresolek, mis alandab tunduvalt pindpinevust kahe vedeliku piirpinnal. Seejuures mida suurem on pindpinevuse langus, seda väiksem on vabaenergia juurdekasv ΔF ning emulsioonid tekivad kergemini ja on püsivamad;

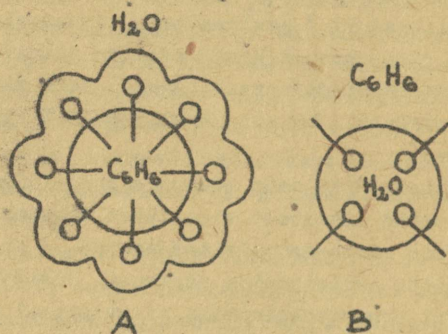
2) tilga kattumise aste adsorptsioonikihiga. Adsorptsioonikihid erinevad puhastest vedelikest mehhaaniliste omaduste (suurendatud viskoossus, elastsus jne.) poolest ja suurendavad seetõttu emulsioonide püsivust. Püsivaim emulsioon tekib siis, kui adsorptsioonikiht tilga pinnal on küllastatud. Siis on ka vabaenergia vähenemine kõige suurem.

Faaside pöördumus emulsioonides. Emulsioonitüübi määramine.

Püsiva emulsiooni saamiseks lisatakse emulgaatorit, mis ühelt poolt kergendab emulsiooni teket ning teiselt poolt määrab ära ka tekkiva emulsioonitüübi. Tahkete emulgaatorite puhul tekib emulsioonitüüp δ/v siis, kui emulgaator on hüdrofiilne, hüdrofoobse, s. t. oleofiilse emulgaatori korral tekib aga v/δ tüüpi emulsioon. Omaette grupi emulgaatoreid moodustavad suuremolekulilised ühendid, nagu valgud (albumiin, kaseiin, želatiin jne.), seebid, vaigud ning mõned sünteetilised produktid. Neid nimetatakse mõnikord ka lüofiilseteks emulgaatoriteks. Nad soodustavad sellise emulsiooni teket, mille puhul keskkonnaks on vedelik, milles nad lahustuvad.

Vaatleme näitena süsteemi vesi-bensool-naatriumoleaat. Naatriumoleaat on lahustuv vees ning pole praktiliselt lahustuv bensoolis.

Vee ja bensooli piirpinnal orienteerub ta molekulnii, et suurem osa molekulist asetseb vee faasis. Selle süsteemi loksutamisel tekivad esimesel momendil mõlemad emulsioonitüübid, kusjuures stabiliseerituks osutub δ/v (joon. 48 A).



Joon. 48. Pindaktiivse emulgaatori (naatriumoleaadi) mõju skeem.

Seevastu v/δ (joon. 48 B) pole püsiv ning laguneb kiiresti. Kui aga kasutada naatriumoleaadi asemel kaltsiumoleaati, siis on olukord vastupidine. Kaltsiumoleaat lahustub bensoolis ja ta stabiliseerib emulsiooni tüübiga v/δ .

Sellest järeldub, et teatud ainete lisamine emulsioonile (näiteks δ/v), võib esile kutsuda tema ülemineku teiseks emulsioonitüübiks (v/δ). Seda nähtust nimetatakse faaside pöörduvuseks emulsioonides. Mõnel juhul võib selle nähtuse esile kutsuda dispergeerunud faasi hulga suurendamine. Faaside pöörduvust kutsub esile aga alati vastupidise toimega emulgaatori lisamine. Lisades püsivale emulsioonile nimetatud emulgaatorit, toimub kõigepealt olemasoleva emulsiooni hävinemine ning tekib ebapüsiv süsteem. Edasine uue emulgaatori lisamine kutsub esile juba täieliku faaside pöörduvuse.

Kuna emulsioonid võivad esineda kahe tüübina δ/v ja v/δ , siis osutub sageli vajalikuks määrata, millist tüüpi on an-

tud emulsioon. Peamised meetodid emulsioonitüübi määramiseks on järgmised.

1. Segamise meetod.

Klaasplaadile asetatakse tilk emulsiooni ja selle kõrvale tilk vett või tilk õli, vastavalt sellele, kumb on ole-tuste kohaselt keskkonnaks. Juhul kui emulsiooni tilk ühineb kõrvaleasetatud tilgaga, siis on keskkonnaks vastav vedelik. Mitteühinemine näitab aga vastupidist.

2. Värvimise meetod.

Emulsioonile lisatakse värvainet, mis on lahustuv kas ainult õlis või vees (näiteks sudaan III lahustub õlis). Seejärel jälgides emulsiooni tilka mikroskoobi abil, saame määrata, kas värvunud on dispersne faas või dispersioonikeskond ning selle järele otsustada, milline on emulsioonitüüp.

3. Elektrijuhtivuse meetod.

Emulsiooni elektrijuhtivus on suhteliselt hea, kui keskkonnaks on vesi. On aga keskkonnaks õli, on elektrijuhtivus väga väike.

B. Eksperimentaalne osa.

Töö nr. 1. Emulsiooni valmistamine ja tema faaside pöörduvuse uurimine.

Koonilisse kolbi mõõdetakse 5 ml 2 %-list naatriumoleaadilahust, teise samasugusesse kolbi 5 ml vett. Kummasegi kolbi lisatakse 5 ml benseoli või toluooli. Kolvid suletakse korgiga (mitte kummikorgiga) ning loksutatakse kuni saadakse ühtlane emulsioon.

Emulsioonitüüp määratakse värvimise meetodil, kasutades värvainena sudaan III.

Kolbi, kus oli naatriumoleaat, lisatakse milliliitrikaupa 3 %-list CaCl_2 lahust. Pärast igakordset CaCl_2 lahuse lisamist loksutatakse ning määratakse emulsioonitüüp. Kuidas

selgitada toimuvat nähtust?

Töö nr. 2. Lahjendatud emulsioonide valmistamine lahusti vahetamise meetodil.

Laboratooriumis leiduvatest õlidest valmistatakse 1 %-lised lahused etanoolis või atsetoonis.

3 ml valmistatud lahust lisatakse tilkhaaval energilisel segamisel 25 ml veele. Tekib tugevasti lahjendatud ning kõrge dispersiooniastmega õliemulsioon vees.

Töö nr. 3. Tilkade pinnal adsorbeerunud emulgaatori hulga määramine.

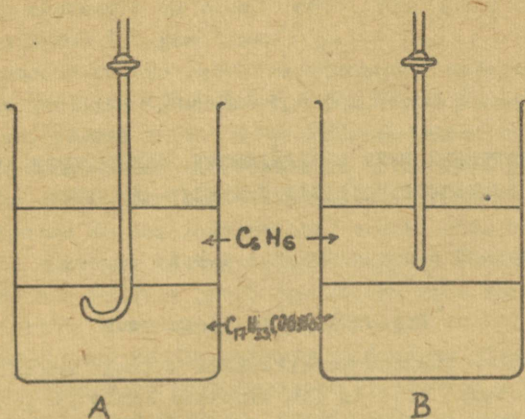
Katseks valmistatakse 0,001 %-line želatiinilahus. 15 ml sellele lahusele lisatakse 5 ml bensooli ning emulgeeritakse tugeval loksutamisel. Tekkinud piimvalge emulsioon filtritakse läbi märja filtri.

10 ml filtraadile lisatakse 1 ml 10 %-list tanniinilahust ja 1 ml 10 %-list H_2SO_4 lahust. Analooiliselt valmistatakse ette ka 10 ml lähtelahust. Hägususe tekkimine lahuses näitab želatiini olemasolu. Nefelomeetri abil (vt. ptk. II) võrreldakse filtraadi ja alglahuse hägususi ning määratakse želatiini kontsentratsioon filtraadis.

Töö nr. 4. Tilga püsivuse määramine õli ja vee piirpinnal.

Keeduklaasi valatakse 50 ml 0,2 - 0,5 %-list naatriumoleaadi vesilahust ja sellele kiht bensooli. Kapillaarse kõvera otsaga pipeti abil viiakse süsteemi läbi naatriumoleaadi lahuse bensoolitilk (joon. 49 A), veetilk viiakse süsteemi läbi bensoolikihi lihtsa kapillaarse otsaga pipeti abil (joon. 49 B). Vedeliku väljavoolamine pipetist peab toimuma aeglaselt, seepärast pipett on ühendatud väikese kraaniga, mis võimaldab reguleerida väljavoolu kiirust. Kapillaari diameeter peab olema 1 - 2 mm.

Pärast tilga eraldumist käivitatakse sekundimeeter ning määratakse aeg kuni tilga ühinemiseni vedelikuga ("eluiga"). Selliseid mõõtmisi tuleb teostada vähemalt 15 - 20 kummagi



Joon. 49. Pipetid tilga "eluea" uurimiseks kahe vedeliku vahelisel piirpinnal.

väljavoolava vedeliku jaoks. Saadud andmete alusel arvutatakse tilga keskmine "eluiga". See suurus, mõõdetuna erinevate vedelike jaoks, näitab kumb emulsioonitüüp on püsivam.

Pärast nimetatud määramiste teostamist lisatakse 50 ml naatriumoleaadilahusele 25 ml 10 %-list $MgSO_4$ lahust ning määratakse uuesti tilga "eluiga" kummagi vedeliku jaoks ja saadud tulemuste alusel otsustatakse, kumb emulsioonitüüp on püsivam.

IX p e a t ü k k .

STRUKTUURI TEKE DISPERSSETES SÜSTEEMIDES JA SUUREMOLEKULILISTE ÜHENDITE OMADUSED.

A. T e o r e e t i l i n e o s a .

1. Kolloidlahuste viskoosus.

Kui paneme õhukese vedelikukihi liikuma paralleelselt vedeliku pinnaga, siis ei jää alumised kihid paigale, vaid hakkavad samuti liikuma. Seejuures aga vedeliku liikumise kiirus pinnast kaugenedes järjest väheneb. Ülemised kihid püüavad molekulivaheliste tõmbetungide tõttu kaasa haarata alumisi, viimased jällegi pidurdavad ülemiste kihtide liikumist. Sel teel tekkinud takistust vedeliku liikumisele nimetatakse sisehõõrdumiseks ehk viskoossuseks.

Kui vedeliku sees võtta kaks kihti kumbki pinnaga s ja vahekaugusega dx , siis selleks, et panna ühte neist liikuma kiirusega du , on vajalik rakendada tungi f , mis on antud Newtoni võrrandiga.

$$f = \eta \cdot s \cdot \frac{du}{dx}, \quad (\text{IX},1)$$

kus η - sisehõõrdumise koefitsient ehk viskoossus,
 $\frac{du}{dx}$ - kiiruse gradient.

Juhul, kui $s = 1 \text{ cm}^2$ ja $\frac{du}{dx} = 1$, siis

$$f = \eta.$$

Seega sisehõõrdumise koefitsient ehk viskoossus on arvuliselt võrdne tungiga, mida on tarvis rakendada 1 cm^2 suuru-

sele vedelikukihile, et panna teda 1 cm kaugusel asetseva kihi suhtes liikuma kiirusega 1 cm/sek. Viskoossuse dimensiooniks CGS süsteemis on $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{sek}^{-1}$, kusjuures viskoossus ühikuks on puas. ($1 \text{ gcm}^{-1}\cdot\text{sek}^{-1}$).

Viskoossus on üks vedeliku tähtsamaid omadusi. Tema suurus sõltub vedeliku tihedusest, keemilisest koostisest, temperatuurist, rõhust ja teistest füüsikalistest mõjutustest.

Kolloidsüsteemide viskoossus ei erine real^o juhtudel keskkonnaks oleva vedeliku viskoossusest, näiteks Ag, Au, As_2S_3 ja teised kolloidlahused ning samuti rida lüofiliseid kolloidseid süsteeme teatud temperatuuri ja kontsentratsioonitingimustel. Teiselt poolt aga käitub rida süsteeme tunduvalt erinevalt normaalsetest vedelikest.

Üldiselt peab kolloidlahuste viskoossus olema suurem dispersioonikeskkonna viskoossusest ja kasvama dispersse faasi kontsentratsiooni kasvuga. Nimelt rikuvad süsteemis olevad osakesed voolujooni ühtlases keskkonnas, mis viib täiendavale kineetilisele energia muutumisele soojuseks.

Kolloidlahuste viskoossust nende kontsentratsioonidega seeb Einsteini võrrand

$$\eta = \eta_0 (1 + a\varphi), \quad (\text{IX}, 2)$$

kus η - lahuse viskoossus kontsentratsioonil C,

η_0 - puhta lahusti viskoossus,

φ - dispersse faasi ruumalaline osa, s. o. tema ruumala väljendatuna milliliitrites ühes milliliitris lahuses,

a - koefitsient, mis sõltub osakeste kujust; kerakujuliste osakeste puhul $a = 2,5$.

Vastavalt sellele võrrandile kasvab viskoossus lineaarselt kontsentratsiooni kasvades. Võrrand on aga kehtiv eeldustel, kui 1) dispersse faasi osakeste vahel ei mõju tunge, 2) dispersse faasi osakesed on oma mõõtmetelt tunduvalt erinevad dispersioonikeskkonna molekulidest, 3) dispersse faasi osakesed on mittedeformeeritavad ja 4) voolamiskiirus on väike.

Viskoossuse määramiseks kasutatakse sageli kapillaarset meetodit, mis põhineb Poiseuille' võrrandile (vt. VI,1)

Nimetatud võrrand on rakendatav suhteliselt madalate rõhkude piirkonnas. Suurte rõhkude puhul häirub vedeliku liikumine üksteisest ühtlaselt möödalikuvate kihtidena (laminaarne voolamine) ning tekivad keerised (turbulentne voolamine). Sel juhul pole Poiseuille' võrrand enam rakendatav.

Viskoossuse koefitsient η avaldub võrrandist (VI,1)

$$\eta = \frac{\bar{h} r^4 p \zeta}{8 l v} . \quad (\text{IX},3)$$

Selle võrrandi kasutamisele põhinebki kapillaarne viskosimeeter. Suurem osa seda tüüpi seadeldistest määrab kindla ruumala vedeliku kapillaarist läbivoolamise aja. Rõhkude erinevus kapillaari otstes tekitatakse kas vedelikusamba raskusega või spetsiaalse seadeldisega (suruõhk, pump jne.).

Viskoossuse mõõtmise täpsus kapillaarse viskosimeetriga sõltub termostateerimisest, aja mõõtmise täpsusest ja juhul, kui kasutatakse lisarõhku, siis lisarõhu konstantsusest ja tema suuruse mõõtmise täpsusest.

Kui mõõdame kindla ruumala vedeliku läbivoolamise aega, siis suurused v , r , l on konstantsed ja seega

$$\frac{\bar{h} r^4}{8 l v} = k$$

ning valem (IX,3) võtab kuju

$$\eta = kp\zeta . \quad (\text{IX},4)$$

Laboratoorse teostamisele võib kapillaarse viskosimeetri enne kalibreerida mõne vedeliku suhtes, mille viskoossus on teada, näiteks vesi, etaloon-mineraalõlid, suhkrulahused jne. Tavaliselt määratakse viskoossus aga teise vedeliku suhtes ja nimelt vee suhtes

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{kp}{k p_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\zeta}{\zeta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\zeta}{\zeta_{\text{H}_2\text{O}}} . \quad (\text{IX},5)$$

Kui vedelikud voolavad vedelikusamba oma raskuse mõjul, siis rõhkude suhte võime asendada tiheduste suhtega

$$\frac{p}{p_{H_2O}} = \frac{d}{d_{H_2O}} .$$

Asendades selle valemisse (IX,5) saame

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{\tilde{\tau} \cdot d}{\tau_{H_2O} d_{H_2O}} ,$$

millest

$$\eta = \eta_{H_2O} \frac{\tilde{\tau} \cdot d}{\tau_{H_2O} d_{H_2O}} . \quad (IX,6)$$

Viskosimeetrilistel määramistel arvutatakse sageli veel suhteline viskoossus, s. o. lahuse viskoossuse (η) suhe lahusti viskoossusesse (η_0)

$$\eta_s = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (IX,7)$$

või siis eriviskoossus

$$\eta_e = \eta_s - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 . \quad (IX,8)$$

Newtoni võrrandist (IX,1) järgneb, et viskoossus ei sõltu voolamise kiiruse gradiendist ning läbi kapillaari voolanud vedeliku hulk (vastavalt Poiseuille'i võrrandile) on võrdeline rõhuga. Teiste sõnadega: püsiva ruumala korral

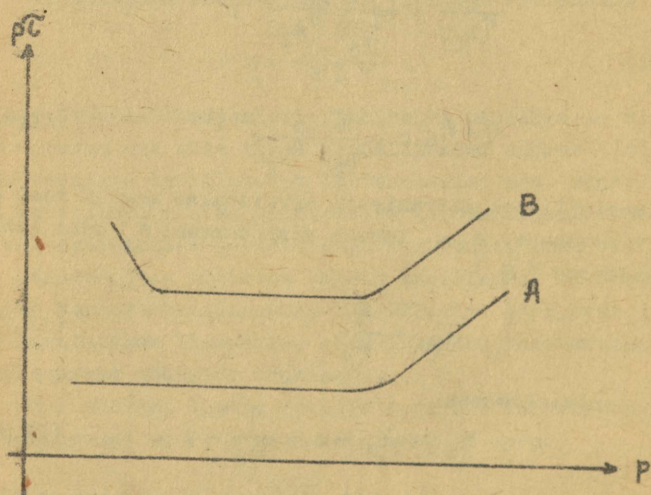
$$p \tilde{\tau} = \text{const.}$$

Antud korrutise konstantsus kapillaarses viskosimeetris ongi kriteeriumiks selle kohta, et vedelik allub Newtoni valemile.

Rea kolloidlahuste uurimine aga on näidanud, et viskoossus ei ole konstantne voolamise kiiruse gradiendi muutumisel. Nende lahuste puhul kapillaarses viskosimeetris korrutise $p \tilde{\tau}$ väärtus rõhu suurenedes langeb. Valemist (IX,4) saame

$$p \tilde{\tau} = \frac{\eta}{k} .$$

Seega korrutise $p\tilde{\tau}$ väärtuse langemist võib fikseerida kui η langust. Sellist kõrvalekaldumist Newtoni võrrandist nimetatakse anomaalseks viskoossuseks. Uurides kapillaarse viskosimeetri abil anomaalset viskoossust omavaid kolloide, näeme, et rõhu tõustes $p\tilde{\tau}$ väheneb ainult teatud piirini (vt. joonis 50 kõver B). Keskmiste rõhkude korral on $p\tilde{\tau} = \text{const}$.



Joon. 50. Viskoossuse sõltuvus rõhust.

Edasine rõhu tõstmine tingib jällegi korrutise $p\tilde{\tau}$ kasvu ja seda ka Newtoni võrrandile alluvate vedelike korral (kõver A). Selle põhjuseks on turbulentne voolamine.

Viskoossuse anomaalia väljendub ka selles, et kapillaarviskosimeetriga ei saa reprodutseeritavaid tulemusi. Selle anomaalia põhjuseks peab enamik uurijaid asjaolu, et lahuses leiduvad osakesed moodustavad lahuses seesmise struktuuri, mis on küllalt liikuv ja kergesti katkev. Sellel struktuuril on ka mõningaid tahke keha omadusi. Lähtudes sellest, nimetatakse selliste süsteemide viskoossust ka struktuurseks viskoossuseks.

Selliste süsteemide korral ei kehti Einsteini võrrand. Sõltuvus $\eta = f(c)$ ei ole lineaarne ja kontsentratsioon suurenedes kasvab viskoossus palju kiiremini, kui seda on oodata Einsteini võrrandi alusel.

Viskoossuse anomaalia on iseloomulik enamasti lüofilsetele kolloididele ja suuremolekuliliste ühendite lahustele ja seda sageli väga väikeste kontsentratsioonide korral.

2. Suuremolekulilise ühendi (polümeeri) molekulkaalu määramine tema lahuste viskoossuse järgi.

Suuremolekuliliste ühendite lahuseid iseloomustab suur viskoossus juba väikeste lahustatud ainete kontsentratsioonide korral. Nendel lahustel esineb sageli ka struktuurne viskoossus. Suuremolekuliliste ühendite lahustel kasvab viskoossus ka lahustunud ühendi molekulkaalu tõustes.

Staudinger esitas eksperimentaalse materjali põhjal empiirilise võrrandi, mis seob viskoossust lahustatud ühendi molekulkaaluga (M) ja kontsentratsiooniga (c)

$$\eta_e = K_m \cdot M \cdot c, \quad (\text{IX},9)$$

kus η_e - eriviskoossus,

K_m - konstant, mis määratakse eksperimentaalsetest andmetest.

Konstant K_m Staudingeri järgi on püsiv suurus ühe polümeer-homoloogilise rea jaoks ning ei sõltu lahusti iseloomust. Seega võime homoloogide kaudu, mille molekulkaal on teada, eriviskoossust mõõtes arvutada K_m ning viimase kaudu juba polümeeri molekulkaalu.

Konstantide väärtused Staudingeri empiirilises võrrandis on antud järgnevas tabelis:

Aine	Lahusti	$K_m \cdot 10^4$
Parafiin	CCl_4	1,07
Polüestürool	C_6H_6	1,25
Kautšuk	C_6H_6	3,0

Hilise uurimine aga näitas, et antud võrrand on kehtiv maksimaalselt väljavenitatud makromolekulide korral. Viimased avaldavad vedeliku voolamisele hüdrodünaamilist takistust: mida pikem on ahel, seda suurem on ka takistus. Sellest on ka arusaadav proportsionaalsus η ja M vahel. Kui aga molekuli ei ole välja venitatud maksimaalse pikkuseni, siis nad avaldavad väiksemat takistust voolamisele. Sel juhul ka η ja M vaheline sõltuvus on keerulisema iseloomuga ning oli antud Kuhni ja Marki poolt

$$\begin{aligned} \eta_e &= KM^a \cdot c \\ \frac{\eta_e}{c} &= KM^a, \end{aligned} \quad (IX,10)$$

kus K - konstant, mis sõltub lahustatud aine molekulide ja lahusti omadustest. Astmenäitaja a iseloomustab makromolekulide kuju lahuses. Ta sõltub ahelate painduvusest ja tema väärtus asetseb vahemikus $0,0 - 2,0$, tavaliselt aga $a < 1$. Ühe ja sama makromolekuli kuju võib aga olla erinev ka erinevate lahustite korral. Seega suurused K ja a on konstantsed ühe polümeer-homoloogilise rea jaoks kindlas lahustis. Suurust $\frac{\eta_e}{c}$ nimetatakse taandatud viskoossuseks.

Võrrandid (IX,9) ja (IX,10) on kehtinud väikeste kontsentratsioonide korral. Suuremate kontsentratsioonide korral toimuvad struktuuri tekkimise protsessid ja viskoossus kasvab kiiremini, kui see tuleneb nimetatud valemitest.

Taandatud viskoossus valemitest (IX,9) ja (IX,10) alusel peaks olema konstantne, kuid nagu näitavad uurimused, sõltuvus

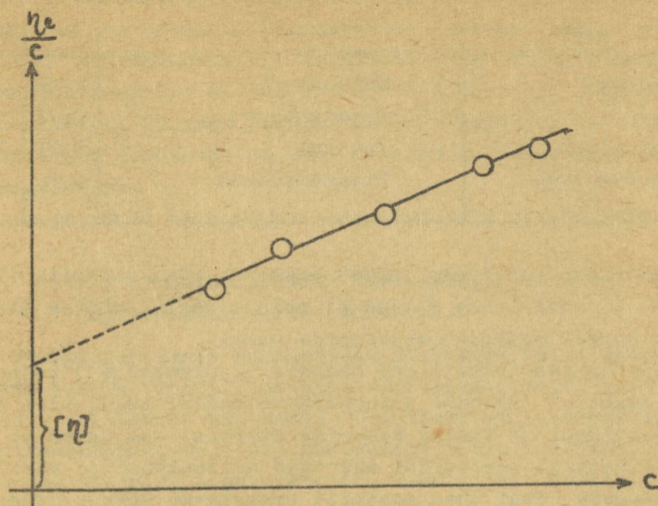
$$\frac{\eta_e}{c} = f(c)$$

on lineaarne (vt. joon. 51). Vastava sirge võrrandi võime kirjutada kujul

$$\frac{\eta_e}{c} = [\eta] + ac.$$

Suurust $[\eta]$ nimetatakse iseloomulikuks viskoossuseks ning

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_e}{c}.$$



Joon. 51. Taendatud viskoossuse sõltuvus kontseentratsioonist.

Viies selle suuruse võrrandisse (IX,10), saame võrrandi, mis ühtib hästi eksperimentaalsete andmetega

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (\text{IX},11)$$

Konstantide K ja a määramiseks leitakse graafiliselt $[\eta]/M$, M määratakse mõnel teisel meetodil antud homologilise rea mitme liikme jaoks kindlas lahustis. Saadud andmete alusel arvutatakse K ja a. Mõningad konstantide K ja a väärtused on toodud järgnevas tabelis:

Aine	Lahusti	a	$K \cdot 10^4$
Tselluloos	Vask-ammooniumilahus	0,81	0,85
Atsetüülselluloos	Atsetoon	0,82	1,49
Nitrotselluloos	Atsetoon	1,00	0,38
Polüisopreen (naturalkautšukist)	Toluool	0,67	5,02

Aine	Lahusti	a	K.10 ⁴
Polüstürool	Toluool	0,62	3,7
Nailon	Sipelgahape	0,72	11,0
Polübutadien	Bensool	0,72	2,70
Polüisobutüleen	Diisobutüleen	0,64	3,60

Kasutades tabelites toodud andmeid, võib valemite (IX,9) või (IX,11) abil leida polümeeri molekulkaalu, mõõtes viskoossuse erinevate kontsentratsioonide puhul.

Kuna suuremolekulilised ühendid (polümeerid) kujutavad endast enamikel juhtudel polümeerhomoloogide segu, siis määratav molekulkaal on teatud keskmine väärtus. Seejuures ei tarvitse erinevatel meetoditel määratud molekulkaalude väärtused kokku langeda, sest ühed meetodid arvestavad rohkem madalama molekulkaaluga homolooge, teised vastupidi suurema molekulkaaluga homolooge.

Kuna tehnilises kirjanduses tuleb meil sageli kokku puutada tulemustega, mis on saadud Staudingeri võrrandi alusel, siis tuleb arvestada, et need tulemused võivad erineda mitmeid kordi Kuhn-Marki võrrandist saadud tulemustest.

3. Struktuuri teke disperssetes süsteemides ja struktuurmehaanilised omadused.

Nagu me nägime, on struktuurse viskoossuse põhjuseks struktuuri teke disperssetes süsteemides. Struktuurset viskoossust täheldame tavaliselt juba dispersse faasi küllalt väikeste kontsentratsioonide korral. Struktuuri tekkimise põhjuseks on asümmeetriliste osakeste olemasolu lahuses. Nimetatud osakeste puhul oletatakse, et solvaatkiht ei ole kogu pinna ulatuses ühtlaselt arenenud. Otstes on solvaatkiht kõrgem ning need kohad on aktiivsed koagulatsiooni suhtes. Võib arvata, et nendes kohtades omab ka ζ -potentsiaal väiksemat väärtust, s. t. nendes kohtades on difuusne kaksikkiht vähem are-

nenud ning solvaatkiht võib kergesti katkeda ning osakesed ühinevad. Tulemusena tekib ruumiline võre, mille sisemuses on immobiliseeritud olekus osa (või suurem osa) dispersioonikeskkonda. Süsteem omandab selle tagajärjel ka testud mehaanilised omadused, ühtlasi väheneb voolavus ning suureneb viskoossus.

Seega võime kõik disperseed süsteemid jagada kahte gruppi:

- 1) struktureerimata süsteemid,
- 2) struktureeritud süsteemid.

Struktureerimata süsteemides dispersee faasi osakesed väliste tungide mõjul (näiteks sedimentatsioonil raskustungi mõjul) liiguvad sõltumata üksteisest ümbritsevas dispersioonikeskkonnas. Selliste süsteemide hulka kuuluvad lahjendatud emulsioonid, suspensioonid, soolid jne. Kõikide nende süsteemide üldiseks tunnuseks on see, et nende mehaanilised omadused on kvalitatiivselt samad kui puhtal dispersioonikeskkonnal. Kvantitatiivseks erinevuseks nende süsteemide puhul on suurendatud viskoossus vastavalt Einsteini võrrandile.

Struktureeritud süsteemides on seevastu osakesed omavahel seotud ning moodustavad kas rohkem või vähem arenenud ruumilise võre. Mehaanilised omadused sellistes süsteemides lähenevad suuremal või vähemal määral tahke aine mehaanilistele omadustele.

Struktuuri iseloomu ja omadused määravad süsteemis 1) mõjuvad molekulaarsed tungid, 2) struktuurielementide - mikrokristallide, mitsellide ja makromolekulide ehituse omapära ning 3) dispersioonikeskkonna molekulide ning struktuurielementide soojuslik liikumine. Arvesse tuleb loomulikult ka dispersioonikeskkonna ja struktuuri elementide vaheline seos. Nimetatud asjaolud iseloomustavad ka vaatavaid mehaanilisi omadusi ning määravad ära deformatsioonilised protsessid, mis on seotud struktuuri omaduste muutustega.

Struktuurmehaanilisi omadusi võib iseloomustada järgmistele konstantidega:

- 1) elastsusmooduliga,

- 2) viskoossusega,
- 3) piirilise pingega,
- 4) voolavuse piiriga,
- 5) struktuuri tugevusega.

Nimetatud suurused võimaldavad küllalt täielikult isoleerimustada keeruliste disperssete süsteemide struktuurmehaanilisi omadusi.

Disperssete süsteemide struktuurmehaaniliste omaduste uurimismeetodeid võib jagada kolme gruppi:

- 1) meetodid, mis põhinevad korrapärase geomeetrilise keha (koonus, püramiid) teraviku tingimisel uuritavas süsteemi (näit.: kooniline plastomeeter);
- 2) meetodid, mis põhinevad nihkele süsteemis eneses püsiva nihkepinge puhul (näit.: kapillaar-viskosimeeter);
- 3) meetodid, mis põhinevad aparadi liikuvate osade väljatõmbamisel uuritavast süsteemist.

4. Tarded ja nende omadused.

Struktureerumise protsessi, eriti kõrgemate kontsentratsioonide puhul, võib kulgeda nii, et tulemusena kõik osakesed, mis moodustavad dispersse faasi, on omavahel kas tugevamini või nõrgemini seotud. Osakeste liikuvus on sel juhul piiratud ning dispersioonikeskkond on suletud osakeste vahele. Selliseid süsteeme nimetatakse tarreteks ehk geelideks. Need süsteemid on kaotanud vedeliku põhilise omaduse - voolavuse. Sama tunnus eraldab neid ka soolidest. Vaatamata sellele ei saa me aga siiski printsiipiaalset vahet teha sooli ja geeli vahel. Nii näiteks lisades $Fe(OH)_3$ soolile NaCl lahust võime kutsuda esile geeli tekkimise. Suurema hulga NaCl lahuse lisamine kutsub aga esile struktuuri lagunemise ja toimub koagulatsioon.

Terminit "geel" või "tarre" kasutatakse mõnel juhul ka ebatäpselt. Nimelt nimetatakse tardeks (geeliks) sageli ka amorfseid sademeid, mis sisaldavad endas suure hulga vedelikku ja tekivad koagulatsiooni tulemusena. Neid võiks asetada erilisse gruppi ja nimetada koageelideks. Teiselt poolt

ei tule tardeid ära segada ka pastadega, mis kujutavad endast suspensioone, kuid on kaotanud voolavuse dispersse faasi kõrge kontsentratsiooni tõttu.

Tarde tekkimisel on suur tähtsus osakese kujul. Nimelt soolid, mille osakesed on isodiametrilised, ei moodusta tardeid (näiteks Au, AgJ, As₂S₃ j. t. soolid), kuna soolid, mille osakekesed on anisodiametrilised, võivad moodustada tardeid (näiteks Fe(OH)₃, V₂O₅, SiO₂ j. t. soolid). Samuti on suuremolekuliliste ühendite molekulid tugevasti anisodiametrilised ning tarde tekkimine nende puhul on sagedane.

Protsessi, mille vältel sool või polümeerilahus läheb üle tardeks, nimetatakse tardumiseks (želatiniseerumiseks). Tardumise kulgu mõjutatavateks teguriteks on lahuse kontsentratsioon, temperatuur ning elektrolüütide ja pindaktiivsete ainete kontsentratsioon lahuses. Kontsentreeritud soolid tarduvad kergemini, kuna kontsentratsiooni tõustes suureneb osakeste assotsiatsiooni ja koagulatsiooni ühinemise tõenäosus. Iga süsteemi puhul on olemas piiriline kontsentratsioon, milles lahjemad lahused ei tardu. Näiteks želatiini puhul on selleks piiriks $c \approx 0,7 - 0,9 \%$, agar-agar'i puhul $c \approx 0,2 \%$ ja V₂O₅ puhul koguni $c \approx 0,005 \%$.

Temperatuuri tõstmine suurendab molekulide ja kolloid-osakeste soojuslikku liikumist. Selle tulemusena ühelt poolt osakestevahelised sidemed nõrgenevad ning tarde tekkimine on raskendatud. Teiselt poolt aga temperatuuri tõus võib põhjustada mõne kõrvalreaktsiooni kulgemist, mis soodustab tardumist.

Koagulatsioon tardumine samuti kui koagulatsioon sõltub ioonide valentsusest, hüdratatsioonist ja ioonide kontsentratsioonist. Eri valentsusega ioonide korral esineb tavaliselt iga kord mingi optimaalne kontsentratsioon, mille puhul tardumine on intensiivsem. Elektrolüüdid võivad suuremolekuliliste ühendite puhul tekitada ka sidemeid polümeeri molekulide vahel, mis vähendab üldist lahustuvust ja soodustab assotsiatsiooni.

Tardumisele mõjuvad ka pindaktiivsed ained, mis etenda-

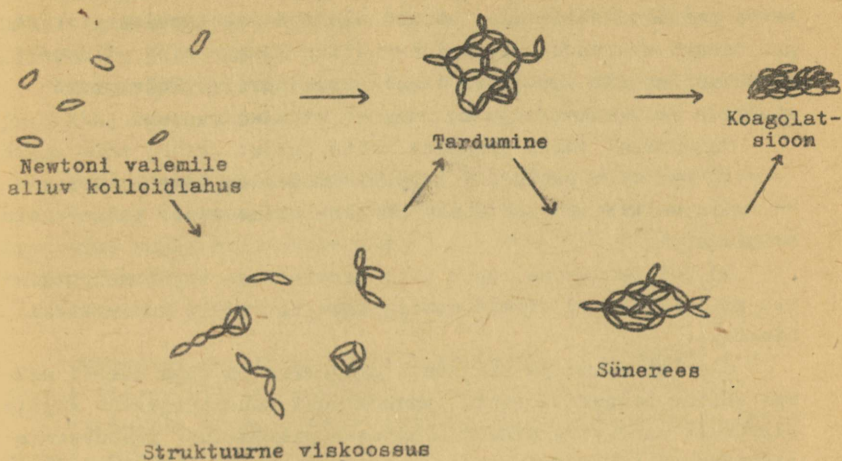
vad enamikel juhtudel peptisaatori osa.

Terve rida tardeid välise mehaanilise mõju tagajärjel (raputamisel, segamisel jne.) veelduvad, s. t. toimub üleminek tardest sooliks. Jättes aga sellise veeldunud tarde rahulikult seisma, siis teatud aja möödudes toimub uuesti tardumine. Nähtust nimetatakse tiksotroopiaks. Aega, mille vältel sool teistkordselt tardub, nimetatakse tiksotroopseks tardumise ajaks. Viimane sõltub kolloidlahuse iseloomust, dispersioonikeskkonna viskoossusest, mehaanilise mõju kestusest ja lisandite hulgast.

Mõnede tarrete puhul aga vastupidi soodustab väline mehaaniline mõju struktuuri teket, muutes selle veelgi tugevaks. Nähtust nimetatakse reopeksiks.

Tardumine ei osutu aga lõplikuks muutumise staadiumiks. Osakeste lähenemine üksteisele toimub ka pärast tardumist. Sellise protsessi lõpptulemuseks on süsteemi jagunemine kaheks osaks: kontsentreeritud tardeks ja enam-vähem puhtaks dispersioonikeskkonnaks. Nähtust nimetatakse süneresiks. Tardumisel toimub osakeste lähenemine ja järk-järguline orientatsioon. Osakesed ei saavuta seejuures aga minimaalset kaugust. Seetõttu jätkub lähenemine aeglaselt ka pärast tardumist. Sellega kaasneb osakeste vahele suletud dispersioonikeskkonna väljasurumine. Samuti on leitud, et mõnede süsteemide puhul süneresi ei teki. Nendes süsteemides saavutatakse nähtavasti lähem kaugus otsekohe ning kogu dispersioonikeskkond on seotud solvaatkatseteks.

Struktureerumise protsessi võime skemaatiliselt esitada järgmiselt (joon. 52):



Joon. 52. Struktureerumise protsessi skeem.

5. Pundumine.

Pundumiseks nimetatakse vedeliku imamist suuremolekulilise ühendi (polümeeri) poolt, millega kaasneb viimase ruumala suurenemine. Kui viia kontakti kaks tavalist vedelikku (näiteks vesi ja piiritus), siis nende molekulid enam-vähem ühesuguse kiirusega liiguvad ühest vedelikukihist teise ja võrdlemisi kiiresti toimub vedelike segunemine homogeenseks süsteemiks.

Hoopia erinev on aga olukord siis, kui lahustisse viia polümeer. Makromolekulide liikumiskiirus on palju väiksem vedeliku molekulide liikumiskiirusest ja peale selle on niidikujuised makromolekulid enamikel juhtudel omavahel "saasis". Kuna ahela üksikud lülid ei liitu tihedalt üksteise vastu, jääb nende vahele vaba ruum. Seetõttu tungib vedelik kiiresti

polümeeri sisemusse ja polümeeri moodustavad molekulid lähevad väljavenitatatud olukorrale, sest polümeeris on molekulid harva asetatud selliselt, et nad oleksid maksimaalse pikkusega. Samuti suureneb molekulidevaheline kaugus ning polümeeri struktuur muutub sarnaseks tarde struktuurile. Tulemusena suureneb aine ruumala ja me ütleme, et aine pundub.

Pundumisel tuleb eraldada kahte juhtu:

1) kui aine pundumise lõpptulemuseks on tema lahustumine, siis selliseid aineid nimetatakse piiramatult punduvateks aineteks;

2) kui pundumine lõpeb aine üleminekuga tarde seisundisse, siis selliseid aineid nimetatakse piiratudult punduvateks aineteks.

Aine piiratud ja piiramatult pundumine on väga suurel määral sõltuv temperatuurist. Temperatuuri tõus põhjustab sageli piiratudult punduvate ainetel ülemineku piiramatult punduvateks aineteks. Näiteks želatiini on temperatuuril alla 22°C piiratudult punduv, üle 22°C aga piiramatult punduv.

Analoogiliselt lahustumisele on ka pundumine valiv, s. t. et antud aine võib punduda ainult kindlates vedelikes ja ei ole võimeline punduma teistes vedelikes. Näiteks valgud punduvad vees ja ei pundu vähe polaarsetes orgaanilistes lahustes (bensool, toluool j. t.), seevastu kaudselt pundub orgaanilistes vähe polaarsetes vedelikes ja ei pundu vees.

Eksperimentaalsete andmete võrdlemiseks kasutatakse pundumise iseloomustamiseks pundumise astet (W). Selle all mõistetakse vedeliku hulka grammides, mida imab 1 g kuiva ainet. Seda määratakse kas kaalu või ruumala juurdekasvu järgi.

Pundumise protsessiga kaasneb ka soojusefekt, mida nimetatakse pundumissoojuseks. Pundumissoojus sõltub punduva aine ja vedeliku iseloomust, temperatuurist ja pundumise astmest. Pundumissoojus on tingitud sellest, et vedeliku molekulid moodustavad punduva aine molekulidega adsorptsioon-solvaatkihi, kusjuures osa vedelikku ühineb punduva ainega ning selle ühinemise soojusefekt on positiivne.

Eraldatakse integraalset ja diferentsiaalset pundumis-

soojust.

Integraalseks pundumissoojuseks q_1 , nimetatakse soojushulka, mis eraldub ühe grammi kuiva aine pundumisel vedeliku liias.

Diferentsiaalseks pundumissoojuseks q_d , nimetatakse soojushulka, mis eraldub ühe grammi vedeliku neelamisel suure hulga aine poolt.

Pundumissoojust võib määrata harilikes kalorimeetrites.

Teades kalorimeetri vesiväärtust W , vee hulka m_0 , punduva aine hulka m ja temperatuuri muutust Δt , võime leida soojusefekti q

$$q = (W + m_0 + m_1) \Delta t. \quad (\text{IX}, 12)$$

Pundumise protsess toimub ajas teatava kiirusega, kusjuures kiirus sõltub vedeliku ja punduva aine iseloomust.

Pundumise kiirust võime vaadelda kui esimest järku reaktsiooni kiirust

$$\frac{dv}{d\tau} = A (v_{\infty} - v), \quad (\text{IX}, 13)$$

kus A - konstant, mis sõltub aine iseloomust,

v - pundumisel neeldunud vedeliku hulk ühe grammi aine kohta,

τ - aeg minutites,

v_{∞} - pundumisel neelatud maksimaalne vedeliku hulk.

Selle võrrandi integreerimisel saame

$$A = \frac{1}{\tau} \ln \frac{v_{\infty}}{v_{\infty} - v}. \quad (\text{IX}, 14)$$

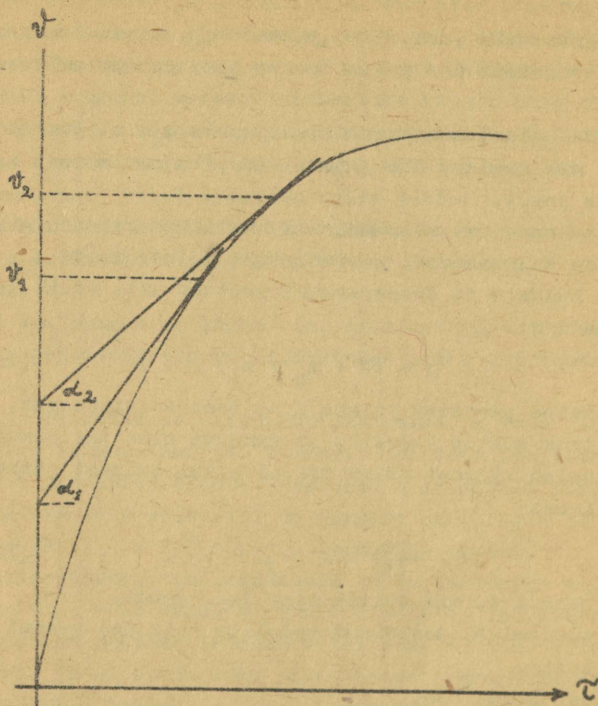
Pundumiskiirust väljendava võrrandi võib lahendada ka graafilisel teel. Selleks koostatakse graafik $v = f(\tau)$ (joon. 53).

Sellele kõverale tõmmatud puutujate kaudu saame pundumiskiiruse

$$\tan \alpha = \frac{dv}{d\tau}.$$

Võrrandi (IX, 13) võime ümber kirjutada kujul

$$v = v_{\infty} - \frac{1}{A} \left(\frac{dv}{d\tau} \right). \quad (\text{IX}, 15)$$

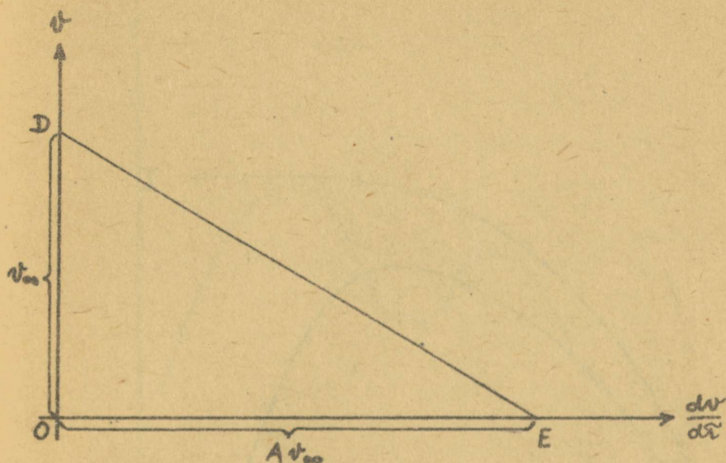


Joon. 53. Pundumisel neeldunud vedeliku hulga sõltuvus ajast.

Kuna v ja $\frac{dv}{d\tau}$ on muutuvad suurused ning $\frac{1}{A}$ konstantne suurus, siis koordinaatides v ja $\frac{dv}{d\tau}$ saame sirge (joon. 54).

Lõik ordinaatteljel annab meile v_{∞} , sest siin $\frac{dv}{d\tau} = 0$ ja siis $v = v_{\infty}$. Lõik abtsisisteljel OE annab meile $A \cdot v_{\infty}$, sest siis, kui $v = 0$, $v_{\infty} = \frac{1}{A} \frac{dv}{d\tau}$.

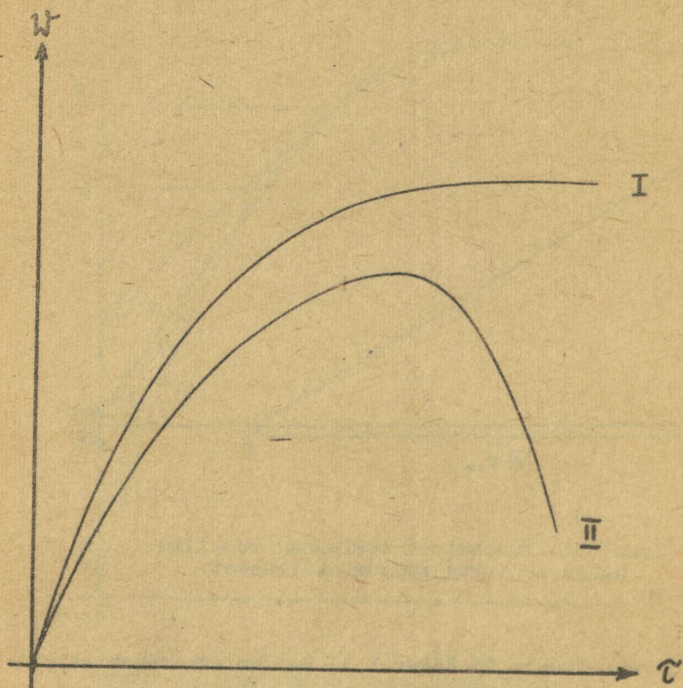
Graafiliselt pundumise kineetikat iseloomustab ka pundumise astme sõltuvus ajast $W = f(\tau)$. Juhul, kui meil on tegemist piiratult punduvate ainetega, siis kõver tõuseb algul kiiresti ning edasi muutub enam-vähem paralleelseks abst-



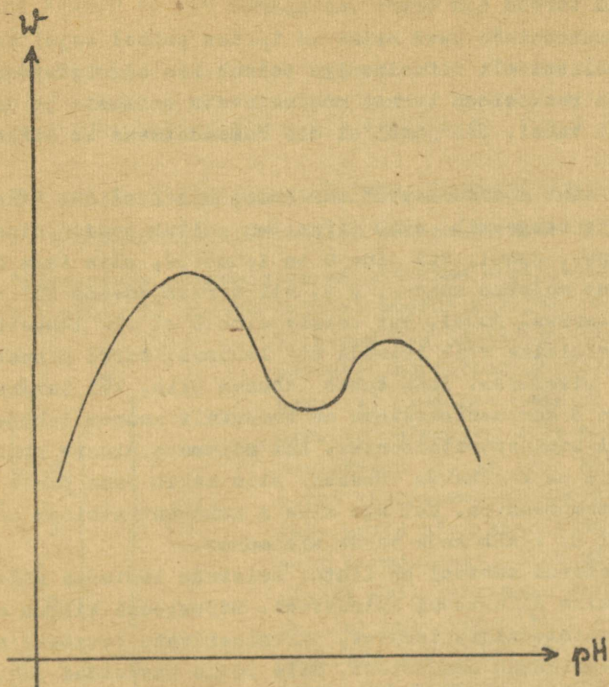
Joon. 54. Pundumisel neeldunud vedeliku hulga sõltuvus pundumiskiirusest.

eisesteljega (joonis 55 kõver I). Kui on aga tegemist püramatult punduvate ainetega, siis kõver läbib maksimumi (joon. 55 kõver II).

Valkude korral sõltub pundumisaste märgatavalt vesinikioonide kontsentratsioonist lahuses. Pundumisastme sõltuvus pH-st omab minimumi, mis vastab isoelektrilisele täpile (joon. 56).



Joon. 55. Pundumisastme sõltuvus ajast.
 I - piiratult punduv aine II - piiramatult punduv aine.



Joon. 56. Pundumisastme sõltuvus pH-st.

6. Difusioon tardelis.

Tarre kujutab endast ruumilist võret, mille moodustavad kas kolloidosakesed või polümeeri molekulid. Need osakesed täidavad aga väikese osa tarde üldruumalast. Ülejäänud osa täidab osakeste vahele suletud dispersioonikeskkond. Seetõttu tuleb arvata, et molekulaarselt (ionselt) lahustunud ained (mitte suuremolekulilised) ja isegi peendisperssed ained peavad difundeerima tardesse, kusjuures difusiooni kiirus on ligikaudu sama, mis puhtas vedelikus. Seevastu keskmise või jämeda dispersioonistmega ainete difusioonile

avaldavad tarded aga suurt vastupanu.

Difusiooninähtused esinevad tardes puhtal kujul harva, sest paralleelselt difusiooniga toimub kas adsorptsioon või keemiline reaktsioon tarret moodustavate osakeste ja difundeeruva aine vahel. Sel juhul ei ole rakendatavad ka difusiooni seadused.

Kui aine A difundeerub tardesse, mis sisaldab ainet B ja millega ta reageerib, siis difusioon sõltub saadud aine C lahustuvusest. Juhul, kui aine C on lahustuv, siis tema difusioon toimub mõlemas suunas, s.t. nii tardes eneses kui ka tarded lahusesse. Juhul, kui tekkiv aine C ei ole lahustuv, siis sademe tekkimine võib toimuda nii lahuses, tarde pinnal kui ka tarde sisemuses. Sade tekib lahuses siis, kui tardes sisalduva aine B kontsentratsioon on tunduvalt suurem lahuses oleva aine A kontsentratsioonist. Kui mõlemate ainete kontsentratsioonid on ligikaudu võrdsed, siis tekib sade tarde pinnal õhukese membraanina. Kui aga aine A kontsentratsioon on suurem kui ainel B, tekib sade tarde sisemuses.

Nimetatud nähtusi on lihtne seletada lähtudes mõlema reageeriva aine difusiooni kiirustest. Difusiooni kiirus sõltub kontsentratsioonigradiendist, difundeerivate osakeste suuruselt ja keskkonna omadustest. Meie poolt vaadeldud juhtudel difusiooni kiirust määravaks teguriks on kontsentratsioonigradient. Lähtudes sellest, on arusaadav, et ainete A ja B erinevate kontsentratsioonide korral tekib sade erinevates kohtades.

Kui sade tekib tarde sisemuses, siis viimase seesmine struktuur vähendab tunduvalt konvektsiooni ning loob tingimused suurte kristallide tekkeks. Teiselt poolt tarret moodustavad osakesed võivad adsorbeeruda tekkiva kristallikese pinnal ja takistada sellega tema edasist kasvu.

Konvektsioonvoolude pundumine on ka perioodilise kristallisatsiooni (nn. Liesegangi rõngaste) tekkimise põhjuseks. Kui näiteks kontsentreeritud AgNO_3 lahuse kiht asetada želatiinitardele, mis sisaldab veidi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, siis kokkupuute kohas tekib punakaspruun sade. Edasi aga sademe kihid (rõngad)

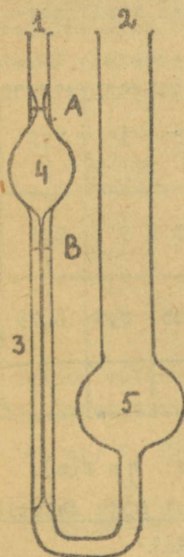
vahelduvad heledate tardekihtidega (rõngastega). Kihtidevaheline kaugus ei ole püsiv, vaid suureneb kaugenemisega pinnast.

B. Eksperimentaalne osa.

Töö nr. 1. Viskoossuse sõltuvus temperatuurist.

1. Aparatuur ja viskoossuse määramise meetodika.

Viskoossuse määramiseks kasutatakse kapillaarviskosimeetrit (joon. 57). See kujutab endast U-kujulist toru, mil-



Joon. 57. Kapillaarviskosimeeter.

le harud (1) ja (2) on ühendatud omavahel kapillaariga (3). Peenema haru (1) ülemises osas ja laiaema haru (2) alumises osas asetsevad kuulikesed (4) ja (5). Katse eel tuleb viskosimeeter hoolikalt puhastaks pesta ning kinnitada vertikaalselt termostaati. Siis mõõdetakse pipeti abil laiemasse torusse (2) selline hulk vedelikku, et see asetseks kuulikese (5) ülemises osas. Kui vedelik on omandanud termostaadi temperatuuri (~15 min. mõödudes), tõmmatakse see peenema haru (1) kuulikesse (4) nii, et vedeliku nivoo oleks kõrgemal märgist A. Seejuures peab vedelik jääma kuulikese (5) alumisse ossa. Sekundimõõtja abil määratakse vedeliku väljavoolamise aeg kuulikesest (4) (märgist A märgini B) täpsusega $\pm 0,1$ sek. Määramist korratakse 3-

4 korda ning võetakse keskmine. Nii saadakse väljavoolamise ajad vee ja uuritava vedeliku jaoks. Teades vedelike tihedusi, arvutatakse valemi (IX,6) abil uuritava lahuse viskoos-

SUS.

2. Töö käik.

Valmistatakse 0,5 % želatiinilahus. Kapillaarviskosimeetriga määratakse nimetatud lahuse viskoossus temperatuuridel 0°, 20°, 40° ja 60°. Samadel temperatuuridel määratakse ka destilleeritud vee läbivoolamise ajad.

Saadud andmete alusel koostatakse sõltuvus $\eta = f(t^\circ)$.

Töö nr. 2. Viskoossuse sõltuvus lahuse kontsentratsioonist.

Vastavalt allpool toodud tabelile valmistatakse rida erineva kontsentratsiooniga želatiinilahuseid. Temperatuuril 25° C määratakse nende lahuste viskoossused kapillaarviskosimeetriga (vt. töö nr. 1).

1 %-lise želatiinilahuse hulk ml-tes	-	1	2,5	5	7,5	10
Destilleeritud vesi ml-tes	10	9	7,5	5	2,5	-
Valmistatud lahuse kontsentratsioon %-des	-	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0
Viskoossus						

Saadud andmete alusel koostatakse sõltuvus $\eta = f(c)$.

Töö nr. 3. H'ioonide kontsentratsiooni mõju želatiinilahuste viskoossusele.

100 g vees lahustatakse soojendamisel 3 g želatiini. Saadud lahusest mõõdetakse kaheksasse katseklaasi igasse 10 ml lahust. Enne, kui lahused katseklaasides on jahtunud, lisatakse neile järjekorras juurde 5 ml järgnevaid lahuseid: 0,3 N HCl, 0,1 N HCl, 0,03 N HCl, 0,01 N HCl, 0,001 N HCl, H₂O, 0,005 N NaOH ja 0,02 N NaOH. Kapillaarviskosimeetri

abil (vt. töö nr. 1) määratakse temperatuuril 25° C saadud segude viskoossused ja seejärel potentsiomeetriselt nende pH. Saadud tulemused esitatakse graafiliselt sõltuvusena $\eta = f(\text{pH})$. Pöörata tähelepanu sellele, kuidas viskoossus muutub isoelektrilise täpi läheduses.

Töö nr. 4. Polümeeri molekulkaalu määramine viskosi-meetriselt.

Uuritavast polümeerist valmistatakse lahused kontsentratsioonidega 0,1; 0,2; 0,3 ja 0,5 g 100 ml lahustis. Lahusti ja uuritava polümeeri nimetab praktikumi juhendaja. Kapillaarse viskosimeetri abil (vt. töö nr. 1) määratakse uuritavate lahuste viskoossused. Iga kontsentratsiooni korral arvutatakse suhteline viskoossus (η_s), eriviskoossus (η_e), taandatud viskoossus ($\frac{\eta_e}{c}$) ja leitakse graafiliselt iseloomulik viskoossus $[\eta]$. Tulemused esitatakse tabelis.

c g/100	η	η_s	η_e	$\frac{\eta_e}{c}$	$[\eta]$
0,1					
0,2					
0,3					
0,5					

Saadud tulemuste põhjal kasutades valemit (IX,9) või (IX,11) arvutatakse uuritava polümeeri molekulkaalu.

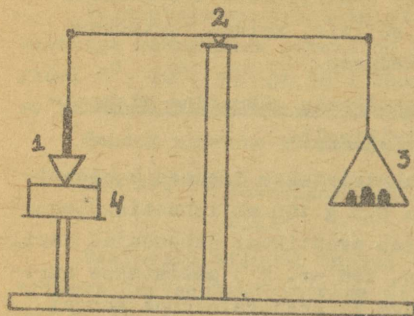
Töö nr. 5. Piirilise nihke pinge määramine koonilise plastomeetriga.

1. Aparatuur ja määramise metoodika.

Kui kehale rakendada väline tung, siis keha kuju võib selle tagajärjel muutuda, s. t. et keha deformeerub. Rakendatud välist tungi nimetame koormiseks ning selle suurust pinnaühiku kohta nimetatakse pingeks. Vähimat pinget, mille juures plastiline keha hakkab voolama, nimetatakse piiriliseks nihkepingeks.

Piirilise nihkepinge määramiseks võib kasutada koonilist

plastomeetrit, mille põhimõtteline ehitus on antud joonisel nr. 58. Ta koosneb metallsest koonusest (1), mille tasakaalus-



Joon. 58. Kooniline plastomeeter.

tab kangsüsteemi (2)¹ kaudu ühendatud vastukaal (3). Piirilise nihkepinge määramiseks on tarvis määrata koonuse vajumise sügavus uuritavasse süsteemi (4). Vajumise sügavust määratakse katetomeetriga.

Määramiseks viiakse koonuse teravik kontakti uuritava süsteemi pinnaga. Seda tehakse uuritavat süsteemi sisaldava nõu kõrguse reguleerimisega. Siis eemaldatakse vastukaalult kindel raskus ning mõõdetakse koonuse vajumise sügavus. Eemal-

datavad koormised ühes mõõtmisseerias võiksid olla 1 g, 3 g, 5 g ja 10 g.

2. Töö käik.

Savist ja veest (vahekorra nimetab juhendav õppejõud) valmistatakse pasta. Valmistatud pastal määratakse iga 30 min. järel piiriline nihkepinge. Mõõtmisseeriatega vahel asetatakse nõu uuritava pastaga eksikaatorisse vee kohale selleks, et vältida vee aurustumist pastast.

Mõõtmistulemused igal mõõtmisseerial kantakse alljärgnevasse tabelisse.

¹ Rehbinderi ja Semenenko poolt konstrueeritud koonilisel plastomeetril on kangsüsteemi asemel pöörlev ketas.

Aeg tundi		
Koormis f grammides	Vajumise sügavus cm-tes	Piiriline nihkepinge g/cm ²
1		
3		
5		
10		

Keskmine

Piirilise nihkepinge arvutamiseks kasutatakse seost

$$P_m = k_\alpha \frac{f}{h_m} \quad (\text{IX}, 16)$$

kus P_m - piiriline nihkepinge,

h_m - koonuse vajumise sügavus,

f - koormis,

k_α - konstant, mis sõltub koonuse nurgast ,

$$k_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \cot \frac{\alpha}{2} .$$

Konstandi k_α - mõningad väärtused on antud tabelis

α	k_α
45°	0,658
60°	0,413
90°	0,159

Saadud tulemused esitatakse graafikuna $P_m = f(\alpha)$.

Töö nr. 6. Zelatiini pundumine soolhappes.

Katseks valmistatakse želatiiniplaadikesed mõõtmetega umbes 10 x 20 mm. Seda tehakse järgmiselt: vesivannil soojendamiseks valmistatakse 20 %-line želatiinilahus, mis valatakse horisontaalsele hoolikalt puhastatud klaasplaadile ja lastakse tarduda. Saadud tarde paksus peab olema 1 mm.

Ööpäeva möödudes jaotatakse tarre vajaliku suurusega plaadikesteks ning säilitatakse.

Enne katsed asetatakse plaadid destilleeritud vette ~15 minutiks. Siis võetakse plaadikesed veest välja, kuivatatakse kahe filterpaberi lehe vahel ja kaalutakse täpsusega $\pm 0,01$ g. Vee auramise ja kaalu muutuse vältimiseks tuleb kaalumist teostada kinnises kaaluklaasis. Iga kaalutud plaadike asetatakse erineva kontsentratsiooniga soolhappelahusesse ning jäetakse seisma ~30 minutiks. Pärast seda võetakse plaadikesed uuesti lahusest välja, kuivatatakse ja kaalutakse. Katseks kasutatakse soolhappelahuseid kontsentratsioonidega 1,0 N; 0,5 N; 0,1 N; 0,01 N; 0,001 N; 0,0001 N; 0,00001 N ja destilleeritud vett.

Saadud tulemuste põhjal arvutatakse pundumise aste ning koostatakse graafik $w = f(c)$.

Töö nr. 7. Pundumissoojuse määramine.

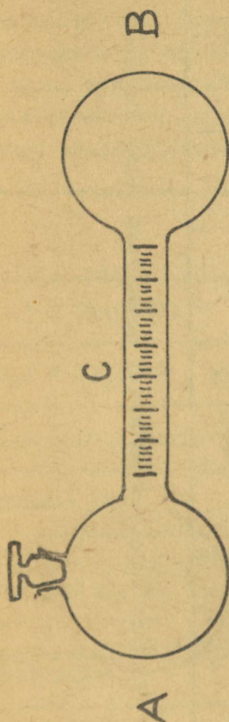
1 g hästi kuivatatud ning pulbriks peenendatud želatiini asetatakse torusse, mille põhjaks on kummikork. Toru asetatakse Dewari nõusse viimase kaanes oleva avause kaudu. Samasse nõusse on asetatud samuti Beckmanni termomeeter ja segaja. Nõusse valatakse 100 ml vett. Pärast 1 tunni möödumist alustatakse segamist ning märgitakse termomeetri näit iga 1 min. järel 15 minuti vältel. 16. minutil lükatakse torukese põhjas olev kummikork ära ning želatiin langeb vette. Jätkatakse temperatuuri lugemist kuni temperatuur hakkab ühtlaselt langema.

Koostatakse temperatuurialajalise sõltuvuse graafik, millelt määratakse temperatuuri muutus Δt . Edasi valemi (IX,12) abil arvutatakse soojusefekt q . Lähtudes viimasest, arvutatakse ka integraalne pundumissoojus q_1 . Kalorimeetri vesiväärtus määratakse eelnevalt neutralisatsioonisoojuse kaudu.

Töö nr. 8. Pundumiskiiruse määramine.

Pundumiskiiruse määramiseks kasutatakse seadeldist, mis on konstrueeritud Leningradi Riiklikus Ülikoolis (joon. 59). See koosneb gradueeritud torust (C), mille otstes on reservu-

aarid (A ja B). Reservuaari A kaudu täidetakse seadeldis vedelikuga, milles määratakse aine puudumist. Reservuaar B on kinnine. Pärast vedelikuga täitmist kinnitatakse seadeldis



statiivi külge vertikaalselt nii, et reservuaar A on üleval. Märgitakse vedeliku nivoo torus C. Seejuures asetatakse seadeldis kaldu nii, et vedelik katab reservuaaris A oleva punduva aine.

Kindlate ajavahemike järele (näit. 15, 30, 45 jne. min.) määratakse neeldunud vedeliku hulk. Selleks asetatakse seadeldis uuesti vertikaalsesse asendisse, oodatakse kuni vedelik on reservuaarist A välja nõrgunud ning loetakse torus C neeldunud vedeliku hulk. Tulemused kantakse tabelisse ning nende põhjal arvutatakse neeldunud vedeliku hulk v 1 g aine kohta.

Saadud andmete alusel koostatakse graafik $v = f(\tau)$. Eespool kirjeldatud puutujate meetodil (vt. lk. 157) leitakse pundumise kiirus $\alpha = \frac{dv}{d\tau}$. Seejärel sõltuvusest $v = f\left(\frac{dv}{d\tau}\right)$ leitakse graafiliselt v_{∞} ja A.

Joon. 59. Seadeldis pundumiskiiruse määramiseks.

Töö nr. 9. Anioonide mõju pundumisele.

Kümnesse gradueeritud katseklaasi puistatakse 1 g peenestatud želatiini. Igasse katseklaasi lisatakse 8 ml 1 N kaaliumsoolade lahuseid vastavalt allpool toodud tabelile. 1 tunni möödudes määratakse želatiini ruumala suurenemine katseklaasides ja arvutatakse pundumise aste (w).

Lahus	CH ₃ COOK	KCNS	K ₂ CO ₃	(COO) ₂ K ₂	KCl	KJ	K ₂ SO ₄	K ₂ CrO ₄	KNO ₃	H ₂ O
Ruumala enne pundumist V ₀										
Ruumala pärast pundumist V										
Pundumise aste %des $w = \frac{(v-v_0) \cdot 100}{v_0}$										

Saadud andmete alusel reastada anioonid pundumist soodustava toime järgi.

Töö nr. 10. pH mõju pundumisele.

Gradueeritud katseklaasidesse puistatakse 1 ml peenendatud želatiini. Lisatakse juurde 10 ml puhverlahuseid (atsetaatpuhver), mille pH määratakse potentsiomeetriliselt. 1 tunni möödudes määratakse želatiini ruumala suurenemine katseklaasides ja arvutatakse pundumise aste. Andmed märgitakse alljärgnevasse tabelisse.

	Katseklaasi nr.-d							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0,1 N CH_3COOH , ml	10	9	7	5	3	1	-	-
0,1 N CH_3COON_a , ml	-	1	3	5	7	9	10	-
H_2O destilleeritud, ml	-	-	-	-	-	-	-	10
Lahuse pH								
$\frac{1}{2}$ Želatiini ruumala enne pundumist. V_0								
$\frac{1}{2}$ Želatiini ruumala pärast pundumist V.								
Pundumise aste % $w = \frac{(V - V_0)}{V_0} \cdot 100$								

Saadud andmete alusel koostatakse graafik $w = f(\text{pH})$.

Töö nr. 11. Metalse Pb sademe kuju tardeis.

4 katseklaasi täidetakse järgmiste segudega:

- 10 ml veele lisatakse 1 ml küllastatud $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ lahust ning tükike metalset Zn.
- 10 ml 2-3 %-lisele želatiinilahusele lisatakse 1 ml küllastatud $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ lahust ning tükike metalset Zn.

- C. 10 ml 0,5 - 1,0 %-lisele agar-agari lahusele lisatakse 1 ml küllastatud $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ lahust ning tükike metalset Zn.
- D. 1,5 - 2 ml müügil olevale vesiklaasi lahusele lisatakse 9 ml vett ning 1 tilk fenoolftaleiini. Edasi lisatakse segamisel $\sim 2 \text{ N}$ CH_3COOH lahust kuni roosa värvuse kadumiseni. Kiiresti lisatakse veel 1 ml küllastatud $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ lahust ja tükike metalset Zn.

Kõik katseklaasid suletakse korgiga ja jäetakse seisma järgmise praktikumini.

Töö nr. 12. Keemilised reaktsioonid tardeis.

- A. Müügil olev vesiklaasi lahus lahjendatakse veega 5 korda. Katseklaasi mõõdetakse 10 ml saadud lahust ning lisatakse 1 tilk fenoolftaleiini. Edasi lisatakse loksutamisel $\sim 2 \text{ N}$ CH_3COOH lahust, kuni lahus muutub värvituks. Siis lisatakse kiiresti 1 ml küllastatud $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ lahust. Pärast tardumist valatakse tardele $\sim 1 \text{ N}$ KJ lahust ja jäetakse seisma järgmise praktikumini. Tekivad suured PbJ_2 kristallid.
- B. Valmistatakse 1 %-line agar-agari lahus, mis on 0,01 molaarne KJ suhtes. Pärast tardumist valatakse tardele 2 N $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lahus ja jäetakse seisma järgmise praktikumini. Toimub PbJ_2 sadenemine kihtidena.
- C. 60 ml destilleeritud vees lahustatakse soojendamisel 2 g želatiini ja 0,06 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Saadud lahusega täidetakse kaks katseklaasi ($3/4$ ruumalast) ja lastakse tarduda. Tarde pinnale valatakse 3 - 5 ml 8,5 %-list AgNO_3 lahust ja jäetakse seisma pimedasse kohta järgmise praktikumini. Tulemusena moodustub $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sade horisontaalsete kihtidena.
- D. 50 ml destilleeritud vees lahustatakse soojendamisel 1,5 g želatiini. Pärast želatiini lahustamist lisatakse 5 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Selliselt valmistatud lahus valatakse katseklaasi ($3/4$ ruumalast) ja lastakse tarduda. Pärast tardumist valatakse tardele 5 ml kontsentreeritud NH_3 lahust. Katseklaas suletakse korgiga ning jäetakse seisma järgmise praktikumini. Tekib $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sade horisontaalsete kihtidena.

L i s a .

Vedelike viskoossuse (puaasides) sõltuvus
temperatuurist.

	H ₂ O	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₆	CCl ₄
15	0,011404	0,006250	0,006980	0,01047
16	0,011111	0,006132	0,006850	0,01031
17	0,010828	0,006055	0,006765	0,01016
18	0,010559	0,005990	0,006660	0,01002
19	0,010299	0,005918	0,006560	0,00987
20	0,010050	0,005850	0,006420	0,00973
21	0,009810	0,005780	0,006380	0,00965
22	0,009579	0,005712	0,006290	0,00947
23	0,009358	0,005642	0,006205	0,00934
24	0,009142	0,005571	0,006110	0,00921
25	0,008937	0,005500	0,006010	0,00906

L i s a .

Vee pindpinevuse sõltuvus temperatuurist.

t°	σ /erg.cm ⁻² /	t°	σ /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.

- Mitrofanov, P.P., Severin, S.E., Füüsikaline ja kolloidkeemia, RK "Teaduslik Kirjandus", Tartu 1948.
- Ostwald, W., Kleines Praktikum der Kolloidchemie, Dresden und Leipzig. Verlag von Theodor Steinkopff, 1922.
- Академия наук СССР, Электрокинетические свойства капиллярных систем, АН СССР, 1956.
- Балезин С.А., Практикум по физической и коллоидной химии, Учпедгиз, 1959.
- Гликман С.А., Введение в физическую химию высокополимеров, Изд. Саратовского Ун-та, 1959.
- Григоров О.Н., Карпова К.Ф., Козмина З.П., Фридрихсберг Д.А., Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, Изд. ЛГУ, 1955.
- Жуков И.И., Коллоидная химия, Ч. I., Изд. ЛГУ, 1949.
- Кройт Г., Наука о коллоидах, ил., 1955.
- Липатов С.М., Высокополимерные соединения /Лиофильные коллоиды/, Гизлегпром, 1934.
- Липатов С.М., Физико-химия коллоидов, Госхимиздат, 1948.
- Маршев П.М., Руководство к практическим занятиям по физической и коллоидной химии, Медгиз, 1954.
- Митрофанов П.П., Практикум по физической и коллоидной химии, Медгиз, 1950.
- Наумов И.И., Химия коллоидов, Госхимиздат, 1932.
- Путилова И.Н., Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, Госхимиздат, 1952.
- Руцков А.П., Краткий курс коллоидной химии, Госхимиздат, 1958.

SISUKORD.

EESSÕNA

I	peatükk . KOLLOIDLAHUSTE VALMISTAMINE . . .	4
	A. Teoreetiline osa	4
	1. Disperssete süsteemide klassifikatsioon	4
	2. Kolloidlahuste valmistamine	5
	3. Kolloidlahuste puhastamine	11
	4. Kolloidosakese ehitus	13
	B. Eksperimentaalne osa	15
	Töö nr. 1. Mastiksi kolloidlahuse valmistamine lahusti vahetamise meetodil	15
	Töö nr. 2. Raud(III)hüdrosüüdi kolloidlahuse valmistamine hüdrolüütilisel meetodil	15
	Töö nr. 3. Raud(III)hüdrosüüdi kolloidlahuse valmistamine Grahami meetodil	16
	Töö nr. 4. Hõbeda kolloidlahuse valmistamine taandamisel tanniiniga	16
	Töö nr. 5. Hõbeda mitmevärviliste kolloidlahuste valmistamine	16
	Töö nr. 6. Kulla kolloidlahuse valmistamine taandamisel formaldehüüdiga	18
	Töö nr. 7. Kulla kolloidlahuse valmistamine taandamisel tanniiniga	18
	Töö nr. 8. Kulla kolloidlahuse valmistamine taandamisel etüülalkoholiga	19
	Töö nr. 9. MnO_2 kolloidlahuse valmistamine	19
	Töö nr.10. As_2S_3 kolloidlahuse valmistamine	19
	Töö nr.11. Väävlilise kolloidlahuste mitmevärvilisus	19
	Töö nr.12. Pb kolloidlahuse valmistamine elektrilisel pihustamisel	20

	Töö nr. 13. Raud(III)hüdroksüüdi kolloidlahuse valmistamine peptisatsioonil	20
	Töö nr. 14. PbS kolloidlahuse valmistamine.	21
II	peatükk . DISPERSETE SÜSTEEMIDE OPTILISED OMADUSED	22
	A. Teoreetiline osa	22
	1. Valguse hajumine disperssetes süsteemides	22
	2. Nefelomeetria	24
	B. Eksperimentaalne osa	26
	Töö nr. 1. Sooli kontsentratsiooni määramine visuaalse nefelomeetriga	26
	Töö nr. 2. Tyndalli efekti jälgimine	27
III	peatükk . DISPERSETE SÜSTEEMIDE MOLEKULAAR-KINEETILISED OMADUSED	28
	A. Teoreetiline osa	28
	1. Molekulaar-kineetilised nähtused kolloidsüsteemides	28
	2. Disperssete süsteemide sedimentatsioon ja sedimentatsioonanalüüs	30
	B. Eksperimentaalne osa	40
	Töö nr. 1. Värvaine difusioonikoefitsiendi määramine lahuses	40
	Töö nr. 2. Sedimentatsioonanalüüs kaalumismeetodil	42
	Töö nr. 3. Sedimentatsioonanalüüs hüdrostaatilise rõhu mõõtmisel	44
	Töö nr. 4. Sedimentatsioonanalüüs pipetimeetodil	46
IV	peatükk . PINDNÄHTUSED JA ADSORPTSIOON	48
	A. Teoreetiline osa	48
	1. Molekulaarsed tungid pindkihis	48
	2. Adsorptsiooni mõiste	49
	3. Adsorptsioon piirpinnal vedelik-gaas ja vedelik-vedelik	50
	4. Adsorptsioon piirpinnal tahke aine-lahus	55
	5. Vahetusadsorptsioon	57
	6. Tiitrimine adsorptsioon-indikaatoriga	60
	7. Märgumine. Flotatsioon	61
	8. Pindpinevuse määramise meetodid	64

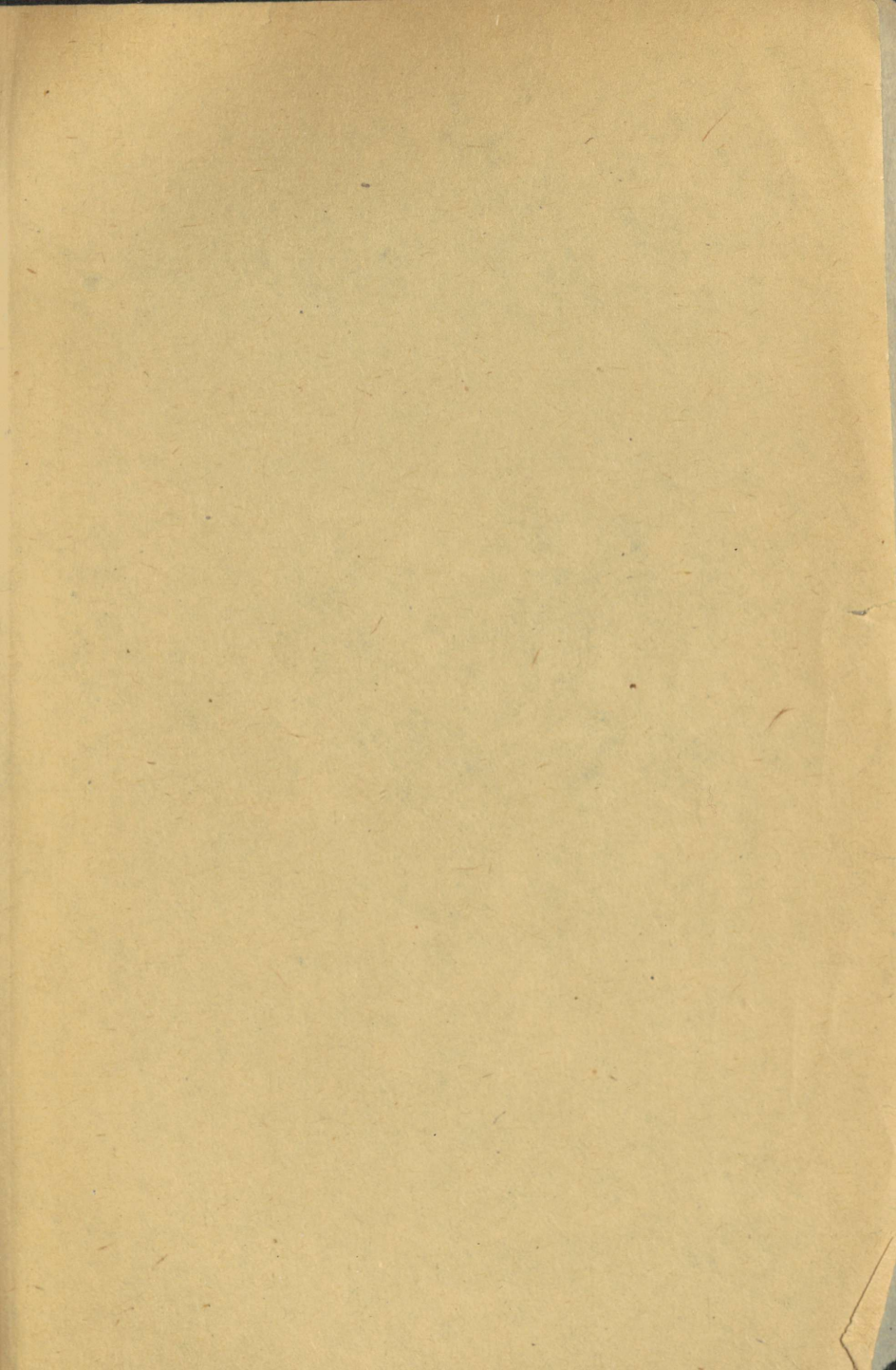
B. Eksperimentaalne osa	67
Töö nr. 1. Lahusti mõju adsorptsioonile (Valiv adsorptsioon)	67
Töö nr. 2. Värvainete valiv adsorptsioon savil	67
Töö nr. 3. Villa värvumine	67
Töö nr. 4. Adsorptsioon piirpinnal lahus- õhk	68
Töö nr. 5. Orgaanilise happe adsorptsioon sõel (mullal)	69
Töö nr. 6. Värvainete adsorptsiooni uuri- mine sõel (savil)	70
Töö nr. 7. Vahetusadsorptsiooni uurimine potentsiomeetriliselt	71
Töö nr. 8. Hüdrolüütiline adsorptsioon	73
Töö nr. 9. "Märg" parafiin.	73
Töö nr. 10. Märgumissoojuse määramine	76
Töö nr. 11. Jämedispersse segu eraldamine flotatsioonil.	78
Töö nr. 12. KBr kontsentratsioon määramine tiitrimisel adsorptsioon-indi- kaatoriga.	78
V peatükk . DISPERSETE SÜSTEEMIDE ELEKTRI- LISED OMADUSED	79
A. Teoreetiline osa	79
1. Elektrokineetilised nähtused	79
2. Elektrilise kaksikkihi ehitus. ζ -potent- siaal.	80
3. Elektro-osmoos ja ζ -potentsiaali määra- mine	83
4. Elektroforees ja ζ -potentsiaali määra- mine	84
5. Kapillaaranalüüs	86
B. Eksperimentaalne osa	87
Töö nr. 1. Membraani ζ -potentsiaali mää- ramine.	87
Töö nr. 2. Pulbrilise aine ζ -potentsiaali määramine	89
Töö nr. 3. ζ -potentsiaali määramine elektroforeesil	90
Töö nr. 4. Kolloidosakeste laengu määramine kapillaaranalüüsil.	93

	Töö nr. 5. Värvainete osakeste laengu määramine	93
VI	peatükk . KAPILLAARSED SÜSTEEMID. MEMBRAANID	94
	A. Teoreetiline osa	94
	1. Kapillaarsete süsteemide üldine iseloo- mustus	94
	2. Membraantasakaal	97
	B. Eksperimentaalne osa	99
	Töö nr. 1. Membraanpotentsiaali mõõtmine.	99
	Töö nr. 2. Membraani poorsuse määramine.	102
	Töö nr. 3. Membraani pooride maksimaalse raadiuse määramine.	105
VII	peatükk . KOAGULATSIOON.	108
	A. Teoreetiline osa	108
	1. Disperssete süsteemide püsivusest. Koa- gulatsiooni mõiste	108
	2. Hüdrofoobsete kolloidide koagulatsioon elektrolütide toimel.	111
	3. Kolloidide vastastikune koagulatsioon	117
	4. Lüüfilsete kolloidide püsivusest.	117
	5. Isoelektriline olek. Isoelektriline täpp.	120
	6. Kaitsetoime	123
	B. Eksperimentaalne osa	124
	Töö nr. 1. Fe(OH) ₃ sooli koagulatsiooni- läve määramine NaCl, Na ₂ SO ₄ lisamisel.	124
	Töö nr. 2. Negatiivse As ₂ S ₃ koagulatsioo- niläve määramine erinevate elektrolütide lisamisel	126
	Töö nr. 3. Ioonide valentsi määramine nen- de koaguleerimisvõime järgi.	126
	Töö nr. 4. Valentside reegel	127
	Töö nr. 5. Kahe sooli vastastikune koa- gulatsioon	128
	Töö nr. 6. Koagulatsioonibakorrapärased read.	129
	Töö nr. 7. Kaseiini isoelektrilise täpi määramine	130
	Töö nr. 8. Soolutamine	132
	Töö nr. 9. Kaitsetoime	133

	Töö nr. 10. Fe(OH) ₃ sooli kaitsmine ja sensibilliseerimine albumiiniga	133
VIII	peatükk . EMULSIOONID	135
	A. Emulsioonide üldine iseloomustus	135
	1. Emulsioonide mõiste ja emulsiooni püsivuse tegurid	135
	2. Faaside pöörduvus emulsioonides. Emulsioonitüübi määramine	137
	B. Eksperimentaalne osa	139
	Töö nr. 1. Emulsiooni valmistamine ja tema faaside pöörduvuse uurimine	139
	Töö nr. 2. Lahjendatud emulsioonide valmistamine lahusti vahetamise meetodil	140
	Töö nr. 3. Tilkade pinnal adsorbeerunud emulgaatori hulga määramine	140
	Töö nr. 4. Tilga püsivuse määramine õli ja vee piirpinnal	140
IX	peatükk . STRUKTUURI TEKE DISPERSSETES JA SUUREMOLEKULILISTE ÜHENDITE OMADUSED	142
	A. Teoreetiline osa	142
	1. Kolloidlahuste viskoossus	142
	2. Suuremolekulilise ühendi (polümeeri) molekulaalu määramine tema lahuste viskoossuse järgi	147
	3. Struktuuri teke disperssetes süsteemides ja struktuur-mehaanilised omadused	150
	4. Tarded ja nende omadused	152
	5. Pundumine	155
	6. Difusioon tardeis	161
	E. Eksperimentaalne osa	163
	Töö nr. 1. Viskoossuse sõltuvus temperatuurist	163
	Töö nr. 2. Viskoossuse sõltuvus lahuse kontsentratsioonist	164
	Töö nr. 3. H ⁺ ioonide kontsentratsiooni mõju želatiinilahuste viskoossusele	164

Töö nr. 4.	Polümeeri molekulaalu määramine viskosimeetriliselt . . .	165
Töö nr. 5.	Piirilise nihke pinge määramine koonilise plastomeetriga.	165
Töö nr. 6.	Zelatiini pundumine soolhappes.	167
Töö nr. 7.	Pundumissoojuse määramine . . .	168
Töö nr. 8.	Pundumiskiiruse määramine . . .	168
Töö nr. 9.	Anioonide mõju pundumisele . . .	169
Töö nr.10.	pH mõju pundumisele	171
Töö nr.11.	Metalse Pb sademe kuju tardeis.	171
Töö nr.12.	Keemilised reaktsioonid tardeis	172
L i s a .	Vedeliku viskoossuse (puaasidea) sõltuvus temperatuurist	173
L i s a .	Vee pindpinevuse sõltuvus temperatuurist.	174
	KIRJANDUS	175

17801



Hind 34 kop.

A-24103

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00359097 5