



FÜÜSIKALISE JA KOLLOIDKEEMIA PRAKTIKUM

arstiteaduskonna üliõpilastele

1982

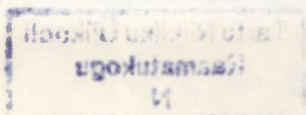
X

A-2558

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL
Bioloogilise keemia kateeder

FÜÜSIKALISE JA KOLLOIDKEEMIA PRAKTIKUM

arstiteaduskonna üliõpilastele



1982.10

TARTU 1982

Kinnitatud arstiteaduskonna
nõukogus 17. novembril 1981.a.

Koostanud T. Vihailemm, Ü. Langel, L. Tähepõld

Käesolev metoodiline juhend on koostatud vastavalt arstiteaduskondade füüsikalise ja kolloidkeemia kursuse programmile. Praktikum on jülitatud 10 praktilist tööd. Praktiliste tööde korval on suurt tähelepanu pühendatud ülesannete lahendamisele; selleks on toodud tüüpülesanded. Iga praktilise töö lõpus on antud kontrollküsimused. Nendele küsimustele vastuste leidmine aitab kaasa nii tööde praktilise käigu kui ka antud kursuse teoreetiliste aluste omandamisele.

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
N

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ ДЛЯ
СТУДЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО ФАКУЛЬТЕТА.
Составители Тийу Ви х а л е м м, Кло Л а н г е л,
Лембиг Т я х е п õ л д.
На эстонском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Üликооли, 18.
Vastutav toimetaja H. Lind.
Korrektor L. Jago.
Paljundamisele antud 13.01.1982.
Formaat 60x84/16.
Rotaatoripaber.
Masinakiri. Rotaprint.
Tingtrükipoognaid 3,72.
Arvestuspõognaid 3,51. Trükipoognaid 4,0.
Trükiarv 1000.
Tell. nr. 36.
Hind 10 kop.
TRÜ trükikeda. ENSV, 202400 Tartu, Pälsoni t. 14.

1. KRÜOSKOOPIA

On teada, et võrreldes puhaste lahustite külmumistemperatuuriga külmuvad lahused tavaliselt madalamal temperatuuril. Meetodit, mis põhineb lahuste külmumistemperatuuri languse määramisel, nimetatakse krüoskoopiks.

Lahuse külmumistemperatuur sõltub tema kontsentratsioonist ning lahusti iseloomust. Külmumistemperatuuri langus on seotud ka lahuse osmootse rõhuga, seetõttu saab määrata osmootset rõhku, mõõtes külmumistemperatuuri muutust (ΔT_K). Lahuste krüoskoopiliste omaduste järgi on samuti võimalik määrata lahustunud aine elektrolüütilise dissotsiatsiooni astet.

Külmumistemperatuuri languse määramist ei saa aga kasutada kõrgmolekulaarsete ühendite (valkude) molekulmassi kindlakstegemiseks. See on tingitud mõõdetava ΔT_K väga väikesest väärtusest väikese moolosaga kõrgmolekulaarsete ühendite lahustes.

1.1. Molekulmassi määramine.

Lahuse külmumistemperatuuri languse sõltuvus lahustunud aine (mitteelektrolüüdid, lahjendatud lahused) kontsentratsioonist on järgmine:

$$t_0 - t_1 = \Delta T_K = K_K \cdot m, \quad (1.1)$$

kus m on mitteelektrolüüdi lahuse molaalne kontsentratsioon, K_K - krüoskoopiline konstant, t_0 - lahusti külmumistemperatuur, t_1 - lahuse külmumistemperatuur.

Krüoskoopiline konstant K_K vastab mitteelektrolüüdi 1-molaalse lahuse külmumistemperatuuri langusele ning sõltub lahusti keemilisest iseloomust, ei sõltu aga lahuse kontsentratsioonist ega lahustunud aine keemilisest koostisest. Alljärgnevalt on toodud mõnede lahustite krüoskoopilised konstandid.

Benseen	5,1	Nitrobenseen	6,9
Vesi	1,86	Fenool	7,8
Naftaleen	6,9	Kamper	49,0

Krüoskoopia võimaldab kindlaks teha tundmatu mitte-elektrolüüdi molekulmassi. Selleks tuleb määrata kindlast hulgest lahustist ja uuritavast aimest valmistatud lahuse külmumistemperatuuri langus. Molekulmass (M) arvutatakse järgmise võrrandi järgi:

$$M = \frac{K_K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_K}, \quad (1.2)$$

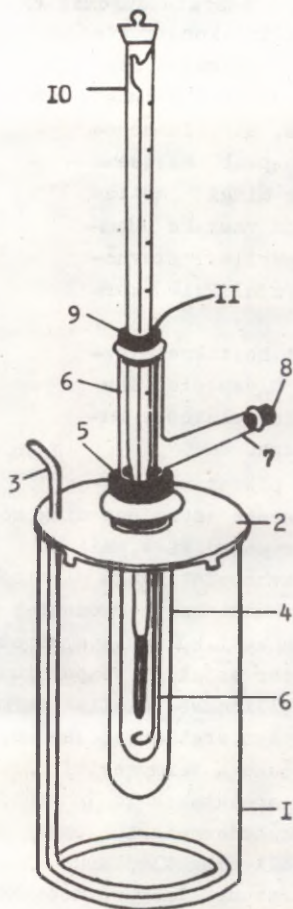
kus g on lahustunud aine kaal grammides, G - lahusti kaal grammides.

Krüoskoopiline meetod on kasutatav ainult lahjendatud lahuste puhul, seetõttu on ΔT_K väärtus väga väike. Viga, mis on väike absoluutsuuruselt, osutub oluliseks suhtelises skaalas. Seetõttu kasutatakse krüoskoopilistes töodes termomeetreid, mis võimaldavad võtta lugemit täpsusega kuni $0,002^\circ$ (Beckmanni termomeeter).

Seadme kirjeldus. Seadme peamise osa (joon. 1) moodustavad katseklaas (6) külgevaga (7). Katseklaasi ülemine ava suletakse tihedalt korgiga (9), mida läbivad termomeeter (10) ja peenest traadist segaja (11). Segaja üks ots on painutatud rõngaks, mis saab liikuda vabalt ümber termomeetri alumise osa. Katseklaas (6) koos termomeetri ja segajaga asetatakse laiemasse katseklaasi (4). Niimoodi koostatud seade viiakse läbi kaaneava (2) paksuseinalisse klaasi (1), mis on täidetud jahutusseguga (keedusool, segatud lume või peenes- tatud jääga). Jämedamast traadist valmistatud segajat (3) kasutatakse jahutussegu segamiseks.

Beckmanni termomeetri ehitus. Krüoskoopilistes katsetes ei ole tarvis määrata lahusti ning lahuse tegelikke külmumistemperatuure, vaid väga täpselt mõõta nende temperatuuride vahet. Selleks kasutatakse Beckmanni diferentsiaal-termomeetrit.

Selle termomeetri kapillaar laieneb ülemises osas, on painutatud (joon. 2) ning osaliselt täidetud elavhõbedaga.



Joon. 1. Seade molekulmassi määramiseks:
 1 - anum; 2 - kaas; 3, 11 - segajad;
 4 - väline katseklaas; 5, 8, 9 - korgid;
 6 - sisemine katseklaas; 7 - külgava;
 10 - Beckmanni termomeeter.

Kogu skaala ulatus on tavaliselt 5°C , jaotustega $0,01^{\circ}$.
Iuubi abil on võimalik määrata lugemit täpsusega $0,002^{\circ}$.

Termomeetri eriline konstruktsioon nõuab tema spetsiaalset gradueerimist iga katse eel. Krüoskoopilistes katsetes seisneb gradueerimine selles, et elavhõbedamenisk kapillaaris peab asetsema skaala ülemises osas mingi jaotise juures, mis ligikaudu vastaks lahusti külmumistemperatuurile. Elavhõbedasamba viiakse vajalikule kõrgusele järgmiselt.

1. Termomeetrit hoitakse elavhõbedareservuaariga ülespoole. Kerget koputades viiakse elavhõbe termomeetri ülemisse ossa.

2. Termomeeter pööratakse ettevaatlikult esialgsesse asendisse ning soojendatakse alumist elavhõbedareservuaari käes, nii et kapillaaris olev elavhõbe ühineks elavhõbedatilgaga ülemises laiemas osas.

3. Aeglaselt jahutatakse termomeeter temperatuurini, mis on $2 - 3^{\circ}$ kõrgem lahusti külmumistemperatuurist. Selleks asetatakse termomeeter vajaliku temperatuurini jahutatud vedelikku (seda kontrollitakse tavalise termomeetri abil).

4. Kui vajalik temperatuur on saadud, eemaldatakse liigne elavhõbe kerge tõukega termomeetri ülemise osa pihta.

5. Termomeeter asetatakse lumega täidetud klaasi ning kontrollitakse elavhõbedameniski asendit kapillaaris. Kui menisk paikneb liiga all ning ülejäänud alumisest skaalast ei jätku külmumistemperatuuri languse mõõtmiseks, siis korraldatakse kirjeldatud operatsioone, kuni saavutatakse elavhõbedasamba vajalik kõrgus kapillaaris.

Töö käik

Välimine nõu (1) täidetakse jahutusseguga, mis on valmistatud peenestatud jääst (või lumest), keedusoolast ning vähesest hulgast kraaniveest, lõpptemperatuur $-3 - -5^{\circ}\text{C}$. Nõu suletakse kaanega (2), millel läbi ühe ava on jahutussegusse asetatud väline suurem katseklaas (4) ning läbi teise ava segaja (3).



Joon. 2. Beckmanni termomeetri ülemine osa.

Sisemisse katseklaasi, millel on külgava, asetatakse Beckmanni termomeeter (10), jättes termomeetri alumise otsa 1 - 2 cm kõrgemale katseklaasi põhjast (kogu aeg hoida termomeetrit vertikaalasendis). Katseklaasi (6) valatakse külgtoru (7) kaudu külm lahusti (destilleeritud vesi), kuni selle tase on 2 - 3 cm kõrgemal alumise elavhõbedareservuaari alumisest tasemest ning viiakse see välimisse katseklaasi (4). Segades jahutussegu segajaga (3), jälgitakse termomeetri skaalal elavhõbedasamba langemist. Ülejahtumise tõttu langeb temperatuur külmumispunktist allapoole, pärast kristallisatsioonil tekkinud soojuse eraldumist aga tõuseb elavhõbedamenisk kiiresti ning jääb kindlale tasemele paigale. See viimane temperatuur registreeritakse kui lahusti kokkuleppeline külmumistemperatuur. Seejärel võetakse sisemine katseklaas koos termomeetriga seadmest välja, soojendatakse käes kuni kristallide sulamiseni. Termomeeter asetatakse vastavasse kolbi, millel on vatt põhjas.

Samamoodi määratakse uuritavate lahuste külmumistemperatuur, mille erinevus vee külmumistemperatuurist ongi nn. külmumistemperatuuri langus ΔT_K . Iga uue külmumistemperatuuri määramise eel tuleb sisemist katseklaasi ning termomeetri alumist reservuaari loputada külma uuritava lahusega, et eemaldada eelmise lahuse tilgakesi.

TÄHELEPANU! Beckmanni termomeetriga tuleb ümber käia äärmiselt ettevaatlikult, teda tuleb kogu aeg hoida vertikaalasendis. Sisemisest katseklaasist võib termomeetrit välja võtta ainult pärast jääkristallide kadumist.

Tulemuste esitamine

Lahustunud aine (I, II või III) kaal g (grammides), lahusti (vee) kaal G (grammides). Lahuse saamiseks lahustada 2 g ainet 50 g vees.

Külmumistemperatuur määrata igal lahusel (või lahustil) vähemalt 2 korda.

	<u>Külmumistemperatuur</u>		M
	Katsed	Keskmine	
Vesi	1) t_0 2) t_0	t_0	
Lahus	1) t_1 2) t_1	t_1	

1.2. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni astme määramine

Kui lahustunud aine on elektrolüüt, siis osakeste arv lahuses ei ole võrdne molekulide arvuga lahuses, vaid on sellest suurem molekulide ioonideks dissotsieerumise tagajärjel. Järelikult kasvab lahuses osakeste üldine kontsentratsioon, mis viib ΔT_K väärtuse muutumisele. Seega ka molekulmass, mis on arvatatud valemi (1.2) põhjal, ei vasta aine tegelikule molekulmassile. Siit järeldub, et valemi (1.2) põhjal saab tõelist molekulmassi arvutada vaid mitteelektrolüütide jaoks.

Krüoskoopilised mõõtmised elektrolüütide lahuste puhul võimaldavad arvutada nende dissotsiatsiooniastet (α). Elektrolüüdi dissotsiatsiooniastme ja isotoonilise koefitsiendi (i) vaheline sõltuvus Van't Hoffi järgi on kirjeldatav võrrandiga:

$$i = 1 + \alpha(n - 1), \quad (1.3)$$

kus n on elektrolüüdi ühe molekuli dissotsiatsiooniastme tekivate ioonide arv. Kuna

$$i = \frac{\Delta T_K(\text{eksperimentaalne})}{\Delta T_K(\text{teoreetiliselt arvatud})}, \quad (1.4)$$

siis on i arvutamiseks vaja krüoskoopia abil leida ΔT_K uuritava elektrolüüdi lahuse jaoks ning arvutada ka $\Delta T_K(\text{teor.}) = K_K \cdot m$.

Tulemuste esitamine

	Külmumistemperatuur		α
	Katsed	Keskmine	
Vesi	1) t_0	t_0	
	2) t_0		
0,9% NaCl-lahus	1) t_1	t_1	
	2) t_1		

1.3. Osmootse rõhu määramine

Krüoskoopiat kasutatakse kaudse meetodina lahuste osmootse rõhu (π) määramiseks:

$$\pi = cRT, \quad (1.5)$$

kus c on lahuse molaarne kontsentratsioon, R-gaasi uni-

versaalkonstant ($R = 0,82$, kus osmootse rõhu ühikuks on atm),
 T-temperatuur Kelvini kraadides ($T = t + 273$).

Kuna krüoskoopiliste mõõtmiste korral $\Delta T_K = K_K \cdot c$ (mitteelektrolüütide lahjade lahuste korral $c = m$) ning $\pi = \frac{\Delta T_K}{K_K}$, siis saab pärast uuritava lahuse ΔT_K määramist arvutada tema osmootse rõhu järgmise valemi abil:

$$\pi = \frac{\Delta T_K \cdot R \cdot T}{K_K} \quad (1.6)$$

Tulemuste esitamine

	<u>Külmumistemperatuur</u>		π
	Katsed	Keskmine	
Vesi	1) t_0 2) t_0	t_0	
Uriin	1) t_1 2) t_1	t_1	
Veri	1) t_1 2) t_1	t_1	

Kontrollküsimused

1. Milles seisneb krüomeetria põhimõte?
2. Millel põhineb lahustunud ainete molekulmassi määramise krüoskoopiline meetod?
3. Kuidas mõjub lahustunud aine elektrolüütiline dissotsiatsioon ΔT_K väärtusele?
4. Mille poolest erineb Beckmanni termomeeter tavalisest elavhõbetermomeetrist?
5. Millest on tingitud vere ja uriini suhteliselt kõrge osmootse rõhu väärtus?

2. VESILAHUSTE pH MÄÄRAMINE. PUHVERLAHUSED

2.1. Aktiivsuse mõiste

Selleks, et kirjeldada lahustunud osakeste käitumist kontsentrereitud vesilahustes, kasutatakse aine aktiivsuse mõistet:

$$a_X = c_X \cdot \gamma_c, \quad (2.1)$$

kus a_X on aine X aktiivsus, c_X - aine X molaarne kontsentratsioon, γ_c - aktiivsuskoeffitsient. Ideaaljuhul, kui puuduvad aineosakeste ning lahusti vahelised mõjujõud, on aine aktiivsus võrdne aine kontsentratsiooniga, s. t. $\gamma_c = 1$ ja $a_X = c_X$. Kuid reaalsetes lahustes $\gamma_c \neq 1$ ning γ_c erinevus 1-st on seda suurem, mida suurem on aine kontsentratsioon (γ_c erineb seda rohkem 1-st, mida suurem on aineosakestevaheline vastasmõju).

Ioonide aktiivsuskoeffitsiendi sõltuvust lahuse kontsentratsioonist kirjeldab Debye-Hückeli võrrand:

$$\log \gamma_c = - \frac{0,51 \cdot z_X^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \quad (2.2)$$

kus z_X on iooni laeng ja μ - lahuse ioonne jõud:

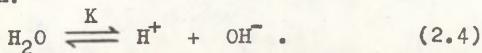
$$\mu = 1/2 \sum_{i=1}^n c_{Xi} z_i^2, \quad (2.3)$$

kus z_i on iooni laeng.

Võrrandit (2.3) võib kasutada vaid juhul, kui $\mu \leq 0,1$. Kui ioonne jõud on 0,1-st suurem, on γ_c arvutamine selle võrrandiga vähem täpne.

2.2. Vee ioonkorrutis. Vesilahuste pH mõiste

Puhtas vees on nii H^+ - kui ka OH^- -ioone, kuna toimub vee osaline dissotsiatsioon:



Selle tasakaalu dissotsiatsioonikonstant avaldub võrrandiga:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}. \quad (2.5)$$

Kuna vesi kuulub vähedissotsieeruvate ainete hulka, siis vee aktiivsus praktiliselt ei muutu:

$$K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} = K_{\text{w}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (2.6)$$

Suurust K_{w} nimetatakse veeioonkorruptiseks, 22 °C juures $K_{\text{w}} = 1 \cdot 10^{-14}$. Puhtas vees (22 °C) $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{w}}} = 10^{-7}$ g-iooni/l.

Vesinikioonide aktiivsust vesilahustes tähistatakse tavaliselt suuruse pH abil: pH on negatiivne logaritm vesinikioonide aktiivsusest lahuses:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (2.7)$$

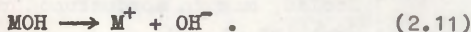
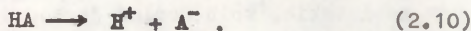
Põhimõtteliselt võib a_{H^+} väärtust iseloomustada ka a_{OH^-} väärtuse järgi, kuna võrrandi (2.6) järgi ($\text{pK} = -\log K$):

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_{\text{w}} = 14 \quad (2.8)$$

Lahustes, kus $\mu = 0,001$ ja $f_{\text{X}} = 1$:

$$\text{pH} = -\log \text{H}^+ \quad (2.9)$$

Tugevate hapete (HCl, HNO₃, H₂SO₄ jt.) ning tugevate aluste (KOH, NaOH, Ba(OH)₂ jt.) korral toimub täielik dissotsiatsioon:



Seetõttu vesinikioonide (2.10) või hüdroksiidioonide kontsentratsioon (2.11) võrdub vastavalt kas ühealuseliste hapete või ühehappeliste aluste kontsentratsiooniga:

$$\text{H}^+ = c_{\text{hape}} \quad (2.12)$$

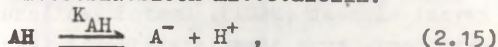
$$\text{OH}^- = c_{\text{alus}} \quad (2.13)$$

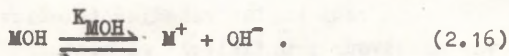
Kahealuseliste hapete puhul (H₂SO₄):

$$\text{H}^+ = 2c_{\text{hape}} \quad (2.14)$$

analoogiline on olukord ka kahehappeliste tugevate aluste korral.

Nõrkade hapete (CH₃COOH, HCN, H₂S, HF, H₂CO₃) ja nõrkade aluste puhul on dissotsiatsioon mittetäielik:





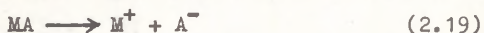
Vesinik- või hüdroksiidioonide kontsentratsiooni arvutatakse siis järgmiselt:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{AH}} \cdot c_{\text{hape}}}, \quad (2.17)$$

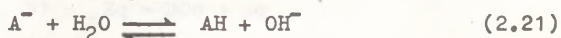
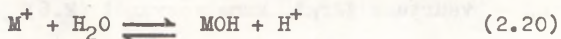
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{MOH}} \cdot c_{\text{alus}}}. \quad (2.18)$$

2.3. Soolade vesilahuste pH arvutused

Vees lahustunud soolad dissotsieeruvad:

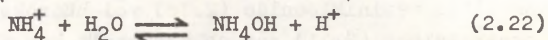


ning hüdrolyüsuvad, kui neile toimitakse vee molekulidega:



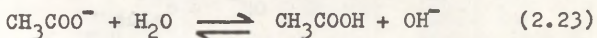
Kui tekivad kas nõrk alus MOH või nõrk hape AH, siis on need reaktsioonid nihutatud paremale. Sellega kaasneb vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsiooni muutus lahuses ning lahuse ei ole enam neutraalne ($\text{pH} \neq 7$). Sõltuvalt selle happe ja aluse omadustest, mille neutraliseerumisel vaadeldav sool tekib, võib soolad jagada 4 rühma:

1) Soolad, mis on moodustunud tugevast hapest ja nõrgast alusest (NH_4Cl). Hüdrolyüsib ainult NH_4^+ -ioon:



ning $\text{pH} < 7$.

2) Soolad, mis on moodustunud nõrgast hapest ja tugevast alusest (CH_3COONa). Hüdrolyüsib ainult CH_3COO^- -ioon:



ning $\text{pH} > 7$.

3) Soolad, mis on moodustunud nõrgast hapest ja nõrgast alusest ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Hüdrolyüsuvad nii anioon kui ka kation, lahuse pH sõltub happe ja nõrga aluse omadustest, mis tekivad hüdrolyüsil.

4) Soolad, mis on moodustunud tugevast hapest ja tugevast alusest (NaCl). Omavad vesilahustes neutraalset reaktsiooni, kuna dissotsiatsioonil tekkinud ioonid ei hüdrolyüsü.

Soolade vesilahuste pH arvutuste jaoks on järgmised valemid.

Soola tüüp

$$\text{NH}_4\text{Cl} \quad \left[\text{H}^+ \right] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \cdot c_{\text{sool}}} \quad (2.24)$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} \quad \left[\text{OH}^- \right] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot c_{\text{sool}}} \quad (2.25)$$

$$\text{CH}_3\text{COONH}_4 \quad \left[\text{H}^+ \right] = \sqrt{\frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \cdot K_w} \quad (2.26)$$

Hüdrolüüsiaste on määratud järgmise suhtega:

$$\beta_h = \frac{\text{hüdrolüüsil tekkiva nõrga elektrolüüdi kontsentratsioon}}{\text{aine analüütiline kontsentratsioon}} \quad (2.27)$$

Näiteks NH_4Cl hüdrolüüsi jaoks:

$$\beta_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{c_{\text{sool}}} \quad (2.28)$$

2.4. Puhverlahuste pH arvutused

Puhverlahustena vaadeldakse lahuseid, mis säilitavad lahuse pH lahjendamisel ning hapete ja aluste lisamisel suhteliselt konstantsena. Vaatleme kahte tüüpi puhverlahuseid:

a) moodustunud nõrgast hapest (AH) ja tema soolast tugeva alusega (ANa),

b) moodustunud nõrgast alusest (MOH) ja tema soolast tugeva happega (MCl).

Nende puhverlahuste pH arvutamiseks võib kasutada järgmisi valemeid:

$$\text{tüüp AH + ANa:} \quad a_{\text{H}^+} = K_{\text{AH}} \cdot \frac{c_{\text{hape}}}{c_{\text{sool}}} \quad (2.29)$$

$$\text{tüüp MOH + MCl:} \quad a_{\text{OH}^-} = K_{\text{MOH}} \cdot \frac{c_{\text{alus}}}{c_{\text{sool}}} \quad (2.30)$$

Lahuse puhvervõime kvantitatiivseks iseloomustamiseks kasutatakse puhvermahtuvuse mõistet (β). Puhvermahtuvus on selline tugeva happe või aluse hulk milligrammekvivalentides,

mis tuleb lisada 1 liitrile puhverlahusele, et muuta tema pH ühe ühiku võrra:

$$\beta = \frac{n_{\text{vaal}}}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}, \quad (2.31)$$

kus pH_1 ja pH_2 on puhverlahuse pH vastavalt enne ja pärast tiitrimist, n - tiitrimiseks kulunud aluse või happe vaalide hulk.

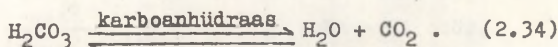
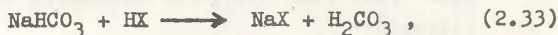
2.5. Vere puhversüsteemid

Terve inimese vere pH on umbes 7,4. Vastav vesinikioonide kontsentratsioon on konstantne, sõltumata sellest, et verre satub pidevalt happelisi ning aluselisi ühendeid, mis tekiavad ainevahetuse produktidena organites ja kudedes (H_3PO_4 , H_2SO_4), orgaanilised happed, ketokehad, ammoniaak, kreatiin, aminohapped jt.). Vere pH säilitamisel on oluline osa mitmesugustel puhversüsteemidel, mis efektiivselt puhverdavad vesinikioonide kontsentratsiooni muutusi.

1) Bikarbonaatne puhversüsteem. Koosneb vähe dissotsieeruvast süsihapest (H_2CO_3) ja hästi dissotsieeruvast naatriumvesinikkarbonaadist (NaHCO_3), puhvri tüüp: $\text{AH} + \text{ANa}$. pH füsioloogilistele väärtustele vastab suhe:

$$\frac{^{\circ}\text{H}_2\text{CO}_3}{^{\circ}\text{NaHCO}_3} = \frac{1}{20}. \quad (2.32)$$

Happeliste ühendite liig neutraliseeritakse bikarbonaadiga H_2CO_3 moodustumisel, mis erütrotsüütide ensüümi karboanhüdraasi poolt lagundatakse kiiresti veeks ja süsihappegaasiks, need eralduvad hingamisel:



Leeliseliste ühendite liig neutraliseeritakse H_2CO_3 arvel bikarbonaadi tekkega:



Lähteolek taastub hingamise aeglustumise ning CO_2 kuhjumise järel. Seega reguleerub bikarbonaatne puhversüsteem efektiivselt hingamise abil.

Bikarbonaatse puhversüsteemi pH arvutatakse Hendersoni-Hasselbachi võrrandi abil:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{c_{\text{bikarbonaat}}}{c_{\text{süsihape}}}, \quad (2.36)$$

kus pK on H_2CO_3 näilise dissotsiatsioonikonstandi negatiivne kümnendlogaritm (6,11). Kuna H_2CO_3 molaarne kontsentratsioon vereplasmas on CO_2 kontsentratsiooniga võrreldes palju väiksem, siis võib võrrandi (2.36) kirjutada:

$$\text{pH} = 6,11 + \log \frac{c_{\text{bikarbonaat}}}{c_{\text{CO}_2}}, \quad (2.37)$$

kusjuures c_{CO_2} väljendatakse tihti osarõhuna (pCO_2).

Hendersoni-Hasselbachi võrrandiga määratud seos suuruste pH, pCO_2 ja bikarbonaadi kontsentratsiooni vahel võimaldab määrata ühe neist, kui kaks ülejäänut on teada.

Vere puhveromaduste ja happe-aluse tasakaalude kindlakstegemiseks kasutatakse Astrupi aparati, mis võimaldab kiiresti ja täpselt minimaalses hulgas kapillaarses veres määrata potentsiomeetriliselt pH. Selleks mõõdetakse vere pH normaaltingimustes ja kahe erineva eksperimentaalselt loodud CO_2 osarõhu juures. Kasutades spetsiaalseid nomogramme, võib vere pH kolme mõõtmisega (tõelisel ja kahe kunstliku pCO_2 puhul) arvutada tõelise pCO_2 .

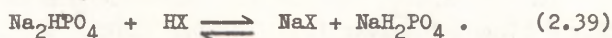
Happe-aluse tasakaalu iseloomustamiseks kasutatakse vere leelisreservi mõistet: CO_2 hulk, mis on seotud bikarbonaatsena. Selle määramiseks lahutatakse summaarsest CO_2 hulgast (seotud ja lahustunud) CO_2 hulk, mis on plasmas lahustunud. Leelisreserv väljendatakse tavaliselt CO_2 ruumalana (ml) 100 ml plasma kohta (mahuprotsent). Normaalsetel inimesel on leelisreserv 50 - 65 mahuprotsenti CO_2 .

Astrupi aparati abil määratakse leelisreserv nn standardse bikarbonaadina, s. o. bikarbonaatide kontsentratsioon vereplasmas, mis on tasakaalustunud 40 mm Hg pCO_2 juures ning pCO_2 juures, mis kindlustab hemoglobiini 100%-lise küllastumise hapnikuga.

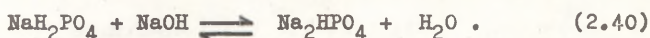
2) Fosfaatpuhverüsteem. Koosneb nõrgahappelisest NaH_2PO_4 -st ja nõrgaaluselisest Na_2HPO_4 -st vahekorras

$$\frac{c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}} = \frac{1}{4} . \quad (2.38)$$

Selle puhversüsteemi toimemehhanism seisneb järgmises. Happed toimivad Na_2HPO_4 -sse:

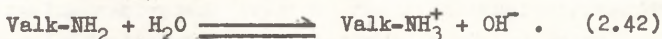


Kuigi sool Na_2HPO_4 on nõrgalt happeliste omadustega, on tema lahuse c_{H^+} tunduvalt madalam sellise lahuse c_{H^+} -st, mis tekiks juhul, kui HX ei oleks fosfaadiga seotud. Analoo-giliselt neutraliseeruvad aluselised ühendid NaH_2PO_4 -ga:



Fosfaatpuhversüsteemi reguleeritakse neerude abil: mono- või diasendatud fosforhapete soolade liig eraldub uriiniga ning süsteemi komponentide lähteolek taastub.

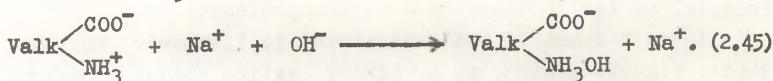
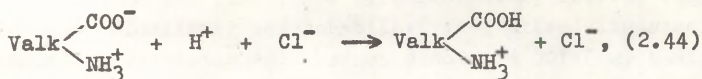
3) Vereplasma valkude puhvertoime. On teada, et valkude aminohappelised jäägid võivad olla nii happelised kui ka aluselised. Näiteks:



Na-ioonide juuresolekul moodustub puhversüsteem, mis koosneb nõrgast hapest (vt. 2.36) ja tema Na-soolast:



Valkude puhvertoimet võib üldiselt kirjeldada järgmiselt:



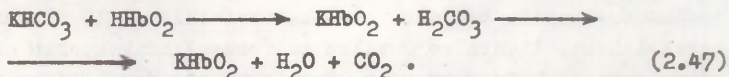
Vereplasma valkude puhvertoime on teiste puhversüsteemidega võrreldes väike.

4) Hemoglobiini puhversüsteem. Erütrotsüütide hemoglobiin (Hb) on tähtsaim vere puhversüsteem, talle kuulub 3/4 kogu vere puhvermahtuvusest. Hemoglobiini puhvertoime on tihedalt seotud tema osavõtuga O_2 ja CO_2 transpordist.

Kopsudes liitub O_2 hemoglobiiniga, moodustub oksühemoglobiin:

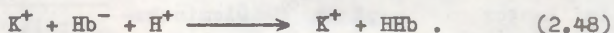


mida võib vaadelda tugevama happena ($HHbO_2$) kui Hb ja H_2CO_3 . Seetõttu toimub kopsukapillaarides mõningane vere happelisuse suurenemine ja osaline H_2CO_3 väljatõrjumine Na- ja K-bikarbonaatidest:



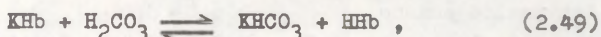
See viib leelisreservi mõningasele vähenemisele ilma pH muutumiseta.

Pärast hapniku loovutamist koekapillaarides eksisteerib Hb kaaliumsoolana (KHb), mis täielikult dissotsieerub. Selline sool võib neutraliseerida teatava hulga hapet:



Tekkiv hemoglobiinhape (HHb) kujutab endast vähedissotsieeruvat orgaanilist hapet.

Koekapillaarides KHb reageerib H_2CO_3 -ga:



mis viib leelisreservi kasvule. Seega ilmneb Hb puhvertoime O_2 transpordi käigus ning eksisteerib tihe side hemoglobiin- ja bikarbonaatse puhversüsteemi vahel.

2.6. Puhverkõverate graafiline kujutamine

Vastavalt võrrandile (2.29)

$$pH = pK_{AH} + \log \frac{v_2}{v_1}, \quad (2.50)$$

kus v_2 on soola (CH_3COONa) ruumala milliliitrites ja v_1 happe ruumala milliliitrites, tingimusel, et soola ja happe lahused on ühesuguse kontsentratsiooniga, $pK_{CH_3COOH} = 4,74$.

Arvutada nende puhversüsteemide pH, mis on koostatud ekvimolaarsete CH_3COOH - ja CH_3COONa -lahuste (0,2 M) kokkuvalamisel järgmiselt:

CH_3COONa (ml)	9,8	9,5	9,0	7,5	5,0	2,5	1,0	0,5	0,2
CH_3COOH (ml)	0,2	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	9,0	9,5	9,8

Joonestada millimeeterpaberile pH muutumise kõver sõltuvalt CH_3COONa lahuse ruumalast 10 ml lahuses. Abstsisteltjele kanda pH väärtused, ordinaatteljele CH_3COONa ruumala (v_2), millilitrites.

2.7. Puhverlahuse pH määramine puhvermeetodiga

Kõigepealt määratakse uuritava puhverlahuse ligikaudne pH indikaatori abil. Selleks valatakse katseklaasi 10 ml uuritavat lahust, lisatakse 2 tilka universaalindikaatorit ning võrreldakse tekkivat värvust värvusega universaalindikaatori skaalal (teine ligikaudse määramise võimalus on universaalindikaatorpaberi abil). Lähtudes saadud tulemusest, valida pH täpseks määramiseks üks järgmistest indikaatoritest.

Indikaator	pK 18 °C	Ülemineku-ala	Värvus	
			happelises osas	aluselises osas
Metüüloranž	3,7	3,1-4,6	punane	kollane
Metüülpunane	5,1	4,2-6,3	"	"
Neutraalne punane	-	6,8-8,0	"	"
Fenoolftaleiin	9,7	8,2-10,0	värvitu	punane

Indikaator valitakse nii, et eelnevalt leitud ligikaudne pH väärtus asuks indikaatori üleminekuala keskel. Näiteks kui ligikaudne pH on 5, siis täpseks määramiseks valitakse metüülpunane.

Kasutades töös 2.6. saadud puhverkõverat, valmistada puhvrite rida 5 katseklaasist, igaüks 10 ml puhverlahust. Naaberkatseklaasides võib pH erineda mitte rohkem kui 0,2 ühiku võrra, keskmises (3.) katseklaasis peab pH vastama ligikaudselt määratule. Näiteks kui eelmääramisel saadi pH 5,0, siis on tarvis koostada puhvrite rida järgmiste pH väärtustega: 4,6; 4,8; 5,0; 5,2; 5,4.

Igasse katseklaasi lisatakse 2 tilka vastavat indikaatorit ning määratakse pH kolorimeetriliselt komparaatori abil. Selleks asetatakse katseklaas uuritava lahusega keskmisse avasse, äärmistesse avadesse asetatakse katseklaas

puhvrite rea mõlemast otsast. Vaadeldakse vastu valgust, ning kui uuritava ja standardlahuste värvused ei kattu, siis asetatakse äärmistesse avadesse järgmised katseklaasid, kuni värvuste kattumiseni.

Kui uuritava lahuse värvus on võrdselt lähedane mõlema standardlahusega, siis nende pH väärtuste aritmeetiline keskmine ongi uuritava lahuse pH.

2.8. Uuritava lahuse pH määramine puhvermeetodil Michaelise indikaatorite komplekti abil

Pärast pH eelmääramist universaalindikaatori abil valitakse täpseks määramiseks üks nitrofenoolsetest indikaatoritest. Hapnelises keskkonnas on nitrofenoolid värvitud, leeliselis- ses keskkonnas kollased.

	pK	Värvuse üleminekuala
α -dinitrofenool	4,06	2,2 - 4,5
f -dinitrofenool	5,15	4,0 - 5,4
p-nitrofenool	7,18	5,2 - 7,0
m-nitrofenool	8,33	6,8 - 8,4

3 ml-le uuritavale lahusele lisatakse 0,5 ml vastava (di)nitrofenooli lahust. Segatakse ning võrreldakse komparaatoris värvust standardlahuste värvustega. Standardlahus- tena kasutatakse Michaelise komplekti vastavat pH rida, mis on kinnijoodetud ampullides koos (di)nitrofenoolide lahustega. pH väärtus on näidatud katseklaasil.

2.9. Uriini pH määramine Michaelise meetodil

Teades, et normaalse uriini pH on 5 - 7, valitakse indikaatoriks p-nitrofenool. Katseklaas koos 3 ml uriini ja 0,5 ml indikaatoriga viiakse komparaatori keskmisse pessa (5). Teise rea keskmisse pessa (2) pannakse katseklaas veega. Igasse teise rea külgavasse (1 ja 3) asetatakse katseklaasid 3 ml uriini ja 0,5 ml veega. Mõlemasse esimese rea külgavasse peigutatakse kinnijoodetud ampull indikaatoriga Michaelise komplektist. pH määratakse nii nagu eelmises töös, vahetades ampulle indikaatoritega seni, kuni ühe värvus neist langeb täielikult kokku uuritava lahuse värvusega.

Katseklaaside paiknemine komparaatoris on toodud skeemil:

1	2	3
4	5	6

Sellisel kombel on võimalik vältida tulemuste mõjutamist uriini kollaka värvuse poolt.

2.10. Puhvermahtuvuse määramine

Valmistatakse puhverlahus 10 ml 0,1 M NaH_2PO_4 -st ja 10 ml 0,1 M Na_2HPO_4 -st. Segu pH määratakse Michaelise meetodil, kasutades indikaatorina p-nitrofenooli.

1) 5 ml segule lisatakse 2 tilka fenoolftaleiini ja tiitritakse 0,05 M NaOH-ga püsiva roosa värvuse tekkeni. Arvestades, et roosa värvus tekib fenoolftaleiinil pH 8,5 juures, leida pH muutus. Tiitrimiseks kulunud leelise hulga järgi arvutada antud puhverlahuse puhvermahtuvus leelise suhtes (vrd. 2.31.)

2) 5 ml puhverlahusele lisada 2 tilka metüülpunast (värvuse muutus pH 5,1 juures) ja tiitrida 0,05 M HCl-lahusega. Arvutada puhvermahtuvus happe suhtes.

Kontrollküsimused

1. Mis on puhvervõime, puhvermahtuvus?
2. Kuidas arvutada puhverlahuste pH?
3. Miks muutub happelis-aluseliste indikaatorite värvus pH muutudes?
4. Mis on universaalindikaator?
5. Mis on indikaatori üleminekuala ja -punkt?
6. Nimetage tähtsamad vere puhversüsteemid.

3. POTENTSIOMEETRIA. LAHUSE ELEKTRIJUHTIVUSE MÄÄRAMINE

pH potentsiomeetriline määramine põhineb teatud elemendi elektromotoorjõu (emj.) mõõtmisel. Element koosneb teadaoleva potentsiaaliga abielektroodist ja vesinikioonide aktiiv-

susest sõltuva potentsiaaliga elektroodist. Sagedasti kasutatakse teadaoleva potentsiaaliga elektroodina kalomel- või AgCl-elektroode. Elektroodina, mille potentsiaal sõltub pH-st, kasutatakse vesinik-, kinhüdroon-, klaas- või antimonelektroode. Antimonelektroodi kasutatakse maomahla pH määramiseks. Selleks valmistatakse nn. pH-oliiv, mis kujutab endast mikroantimonelektroodi. pH-oliiv koos isoleeritud juhtmega neelatakse alla. Abielektroodiks on kalomel-elektrood.

pH määramiseks kasutatakse eriti laialdaselt klaaselektroodi. Klaaselektroodi kasutamine põhineb sellel, et klaas sisaldab katioone (Na^+ , Li^+), mis võivad vahetuda lahuses asuvate kationidega (H^+). Vahetus toimub vastavalt nende kontsentratsioonide suhtele klaasis ja lahuses. Potentsiaalide vahe piirpinnal klaas - lahus tekib sealsete ionide ebaühtlase jaotumise tagajärjel. Selle potentsiaalide vahe määrab vesinikioonide aktiivsus lahuses. Klaaselektrood on õhukeseseinaline klaaskerake, mis on täidetud kindla pH väärtusega puhverlahusega, milles asub sisemine elektrood, kõige sagedamini AgCl-elektrood. Lahuse pH määramiseks asetatakse klaaselektrood uuritavasse lahusesse.

Klaaselektroodil on suur elektirikustus. Galvaanielemendi (sellesse kuulub ka klaaselektrood) emj. mõõtmine on seetõttu võimalik ainult võimendussüsteemi juuresolekul. Potentsiomeetri mõõteskaala on gradueeritud millivoltides ja pH-ühikutes (pH-meeter).

Pärast tööd pestakse klaaselektrood veega ja hoitakse destilleeritud vees. Kategooriliselt on keelatud jätta klaas-elektrood kuivaks.

Klaaselektroodi ja tundliku pH-meetri abil jälgitakse vere pH muutusi südameoperatsioonide ajal kunstliku vereringe aparadi kasutamisel.

pH määramiste diapason klaaselektroodi puhul on 1 - 14.

3.1. Tugeva happe potentsiomeetriline tiitrimine

Kui koostada element püsiva potentsiaaliga elektroodist ja elektroodist, mis asub muutuva ionide kontsentratsiooniga lahuses, võib selle elemendi emj. muutumise järgi otsustada

ioonide kontsentratsiooni muutumise üle. Sellel põhinebki potentsiomeetrilise tiitrimise meetod. Potentsiomeetrilisel tiitrimisel on eeliseid indikaatori järgi tiitrimise ees, kui lahused ei ole värvusetud või kui lahuses on ioone, mis tekitavad sadet sisseviidavate reaktiividega või muudavad kergesti oma oksüdatsiooniastet. Peale selle, see meetod lubab tiitrimist suvalise soovitud pH väärtuseni.

Happe neutraliseerimisel lahusega muutub tiitrimise algul pH vähe, ekvivalentpunkti läheduses aga kasvab järsult, pärast ekvivalentpunkti muutub jälle vähe.

Tiitrimise tulemused esitada graafiliselt. Abatsisateljele kanda leelise (või happe) ruumala (lisatav koguruumala) järjekordsel tiitrimise momendil, ordinaatteljela vastavalt pH väärtused. Neutralisatsioonipunkt on pH 7,0 juures.

Töö käik

Töö viiakse läbi pH-meetri pH-262 abil. pH-meetri rakku valatakse 40 ml HCl lahust. Mõõdetakse lähtelahuse pH. Lisatakse algul 3 korda 2,0 ml haaval leelist (0,04 M KOH); ekvivalentpunkti lähenedes vähendatakse lisatava leelise hulka (0,5, 0,2 ja 0,1 ml). Olles läbinud ekvivalentpunkti, lisatakse veel leelist (0,2, 0,3, 0,5, 1,0 ja 2,0 ml).

Millimeeterpaberil joonestatakse graafikteljestikus pH ja lisatud leelise koguhulk. Määratakse graafiliselt leelise hulk, mis on vajalik antud happekoguse täielikuks neutraliseerimiseks. Happe kontsentratsioon arvutatakse valemist:

$$V_{\text{hape}} \cdot C_{\text{hape}} = V_{\text{alus}} \cdot C_{\text{alus}}$$

Andmed esitatakse tabelina.

Leelise portsjoni suurus (ml)

Leelise koguruumala (ml)

pH

3.2. Lahuse elektrijuhtivuse määramine

Kasutades standardina 0,1 M KCl-lahust, määratakse kigepealt elektrodinõu konstant. Selleks loputatakse nõud mitu korda KCl-lahusega. Seejärel valatakse nõusse niipalju KCl, et elektrodide ülemine pind oleks kaetud, ning määratakse lahuse takistus.

$$R = \frac{1}{\sigma S} = \frac{l}{\nu S} \cdot \frac{1}{S}, \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{S} = R \cdot \nu, \quad (3.2)$$

kus R on uuritava lahuse takistus oomides, ν - eritakistus (1 cm^3 lahuse takistus), ν - erijuhtivus (1 cm^3 lahuse elektrijuhtivus), l - elektrodidevaheline kaugus cm -tes ja S - elektrodide pindala cm^2 -tes, σS - elektrodide nõu konstant. 0,1 M KCl-lahuse erijuhtivus 18°C juures on $0,01119 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Seejärel määratakse analoogiliselt kindla kontsentratsiooniga etaanhappelahuse takistus. Kasutades võrrandit 3.1 ja 3.2, arvutatakse uuritava lahuse erijuhtivus:

$$\nu_2 = \frac{R_1 \cdot \nu_1}{R_2}, \quad (3.3)$$

kus R_1 ja R_2 on vastavalt 0,1 M KCl-lahuse ning etaanhappelahuse takistused, ν_1 ja ν_2 - nende lahuste erijuhtivused. Lähtudes etaanhappelahuse erijuhtivusest, arvutatakse tema ekvivalentne elektrijuhtivus (λ_∞), dissotsiatsiooniaste (α) ja dissotsiatsioonikonstant (K), kasutades järgmisi võrrandeid:

$$\lambda = \frac{\nu \cdot 1000}{c}, \quad (3.4)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \quad (3.5)$$

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}, \quad (3.6)$$

kus c on etaanhappelahuse molaarne kontsentratsioon, $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$ - etaanhappelahuse ekvivalentne elektrijuhtivus lõpmatul lahendusel (H^+ -ioonide liikuvus on 18°C juures 315 ning CH_3COO^- -ioonidel - $35 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Kontrollküsimused

1. Ioonide aktiivsuse poteatsiomeetrilise määramise põhimõte.
 2. Kirjeldada elektroode, mida kasutatakse potentsiomeetrilisel tiitrimisel.
 3. Kuidas viiakse läbi potentsiomeetrilist tiitrimist? Kus seda rakendatakse?
 4. Kirjeldada lahuse takistuse määramiseks kasutatava silla põhimõttelist skeemi.
 5. Kuidas määratakse lahuse takistust?
 6. Kuidas arvutatakse nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstanti?
 7. Kus kasutatakse potentsiomeetriat meditsiinis?
4. **ÄÄDIKHAPPE DISSOTSIATSIOONIASTME JA DISSOTSIATSIOONIKONS-TANDI MÄÄRAMINE FOTOELEKTROKOLORIMEETRI ФЭК-М ABIL**

Mingit keskkonda läbiv monokromaatne valgus absorbeerub seal. Absorbeeruv kiirgusenergia sõltub keskkonna omadustest ning selle kihi paksusest, mida valgus läbib. Valguskiirguse absorptsiooni mõõdetakse kiirguse intensiivsuse vähenemisega keskkonna läbimisel. Paljudel juhtudel on lahuse kontsentratsiooni ja lahusekihi paksuse vahel seos, mis väljendub nn. Beerri seadusena:

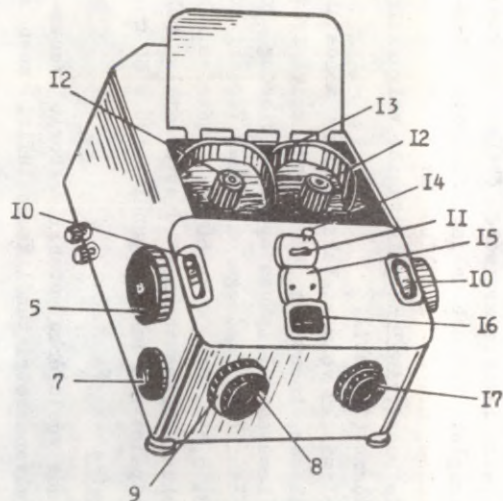
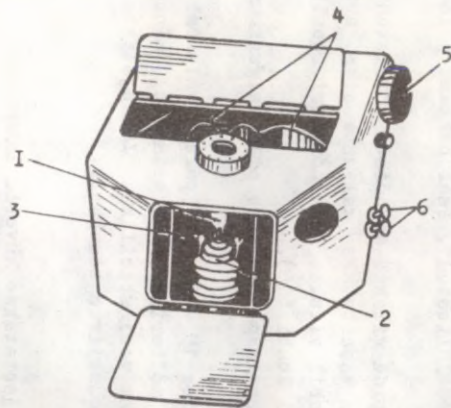
$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (4.1)$$

kus c on lahuse kontsentratsioon, D - lahuse optiline tihedus ja ε - molaarne ekstinktsioon.

Selle printsiibi järgi kasutatakse fotokolorimeetreid (fotomeetreid) ja spektrofotomeetreid. Nimetatute kasutamine põhineb nende standardsete valgusvoogude intensiivsuste võrdlemisel, mis läbivad lahust ja lahustit (või näidist). Fotokolorimeetrid, mida kasutatakse praktikumides, on ette nähtud töötamiseks spektri nähtavas osas (fotomeeter M, fotoelektrokolorimeetrid ФЭК-М, ФЭК-57, ФЭК-60).

Fotoelektrokolorimeetri ФЭК-М kirjeldus

Seade ФЭК-М on värviliste lahuste kontsentratsiooni määramiseks. Seadme töö põhimõte seisneb selles, et muutuva pildidiafragma abil võrdsustatakse lahust ja lahustit läbivate



Joon. 3. Fotoelektrokolorimeeter ФЭК-М:

1 - hõõglamp; 2, 3 - kruvid lambi paigaldamiseks; 4 - valgusfiltrid; 5 - loendustrumli käepide; 6 - galvanomeetri klemmid; 7 - galvanomeetri tundlikkuse lülitil käepide; 8 - täpse häälestuse käepide; 9 - jämeda häälestuse käepide; 10 - loendustrumlid; 11 - arretiiri käepide; 12 - küvetihoidjad; 13 - hoidja käepide; 14 - galvanomeetri osuti käepide; 15 - lambipadrundi kaas; 16 - luup galvanomeetri skaala jälgimiseks; 17 - valgusfiltrite paigaldamise käepide.

valgusvoogude intensiivsust. Mõõtmistäpsuse suurendamiseks on olemas värvusfiltrid, mis vabastavad valguskiire sellest kiirguse osast, mis antud lahuses ei neeldu (ballastkiirgus). Valgusfiltrite (4) komplekt koosneb neljast filtrite paarist: nr. 1 - neutraalne, nr. 2 - roheline, nr. 3 - sinine, nr. 4 - punane. Nende paariviisiline paigutamine valguskiirte ette toimub käepideme (17) abil.

Valgusfiltri valimiseks valmistatakse lahus, mõõdetakse selle optiline tihedus, kasutades järjekorras kõiki filtreid. Filter, mille kasutamisel lahuse optiline tihedus on suurim, valitakse mõõtmiseks. Seadmega on kaasas 7 paari küvette, paksused 1, 3, 5, 10, 20, 30 ja 50 mm. Töötades suhteliselt tumedate lahustega, kasutatakse küvette, mille paksus on 1 - 3 mm, läbipaistvate lahuste puhul - 30 - 50 mm.

Seadme ettevalmistamine

1. Lülitada seade vooluvõrku stabilisaatorit kasutades: käepide (7) (galvanomeetri tundlikkuse lüliti) asendisse "0".

2. Lülitada sisse valgusallika lamp, viies stabilisaatori lüliti asendisse "Sisse lülitatud". Peab hakkama põlema punane signaallamp.

3. Arretiiiri (11) käepide viiakse asendist "Suletud" asendisse "Avatud", sellega vabastatakse galvanomeeter arretiiirist. Käepideme (14) abil viiakse galvanomeetri osuti nulli, seda jälgitakse läbi luubi (16).

4. Käepideme (13) pööramisega avatakse pilu valguskiirte teel.

Mõõtma võib hakata alles 15 - 20 min. pärast valgusallika sisselülitamist, sest mõõteriist pole esimestel minutitel pärast sisselülitamist veel stabiilne. Lühiajalistel vaheaegadel töös tuleb valguskiirte tee katta.

Töö käik

1. Mõlema kiire ette asetatakse küvetid lahustiga.

2. Parema trumli indeks pannakse optilise tiheduse skaalale nulli. Piludiafragma laius on sealjuures minimaalne.

3. Fotomeetriliste kiilude pööramisega asetatakse galvanomeetri osuti nulli, algul väikesel, siis suurel tundlikkusel.

4. Käepide (7) pööratakse asendisse "1" (väike tundlikkus) ning viiakse parema kiire ette küvetti uuritava lahusega. Galvanomeetri osuti kaldub nullist kõrvale.

5. Mõõtetrumli pööramisega suurendatakse piludiafragnaat ja galvanomeetri osuti viiakse nulli.

6. Käepide (7) pööratakse asendisse "2" (kõrgem tundlikkus) ja galvanomeetri osuti viiakse nulli. Optilise tiheduse lugem võetakse paremalt trumlilt.

Valitud mõõtmisviisi tuleb hoida kogu töö vältel antud ainega. Mõõtmisviisi valik sõltub konkreetse ülesande tingimustest ja mõõdetava optilise tiheduse diapsoonist. Vasaku trumli skaala optilise tiheduse mõõtmise piirid on 0-2 (valguse läbilaskvus 1 - 100 %), paremal trumlil 0 - 0,52 (3-100%). Tuleb silmas pidada, et valguse läbilaskvuse määramise absoluutne viga on väikseim vahemikus $D = 0,8 - 0,2$. Seetõttu ei soovitata mõõtmistel väljuda sellest vahemikust. Kui uuritava lahusel on antud küvetis suurem optiline tihedus, tuleb valida lühem küvett; kui optiline tihedus on väiksem - laiem küvett.

Kui on ülesanne vahetult määrata lahuse kontsentratsioon, siis tuleb eelnevalt koostada kalibriimisgraafik standardlahuste optiliste tiheduste järgi.

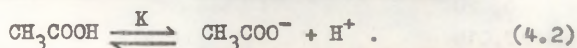
Kalibriimisgraafiku koostamine

Valmistatakse lahusteseeria (0,1, 0,05, 0,025, 0,0125 ja 0,00625 M). Mõõdetakse valmistatud lahuste optiline tihedus samal lainepikkusel (neeldumismaksimum). Mõõtmisteks kasutatakse küvetti laiusega 1 cm. Katsetulemused kantakse tabelisse. Küveti laius Lainepikkus

Lahuse kontsentratsioon c Optiline tihedus D

Tabelli andmete põhjal joonestatakse graafik $D = f(c)$.

Äädikhape dissotsieerub vesilahustes osaliselt:



Kui happe lähtekontsentratsioon on c ning ioonide kontsentratsioonid tasakaaluhetkel c_1 ja c_2 ($c_1 = c_2$), siis

$$K = \frac{c_1 \cdot c_2}{c} \quad (4.3)$$

Massitoimeseadust võib dissotsiatsioonil puhul väljendada ka teisiti:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V} \quad (4.4)$$

kus α on happe dissotsiatsiooniate, V - lahjendus, s.o. ruumala liitrites, mis sisaldab 1 mooli ainet. See on Ostwaldi lahjenduseadus. Tasakaalukonstanti nimetatakse antud juhul happe dissotsiatsioonikonstandiks, tema arvulist väärtust kasutatakse happe tugevuse iseloomustajana.

Töö käik

Äädikhappe 0,1 M lahusest valmistatakse lahjendamise teel 0,02, 0,015, 0,01 ja 0,005 M lahused. Seade viiakse töökorra, nagu eespool on kirjeldatud.

Indikaatorite värvus lahjendatud lahustes sõltub peamiselt lahuses olevate vesinik- või hüdroksiidioonide kontsentratsioonist. Arvestades, et lahjendatud tugevad happed on täielikult dissotsieerunud, võib valmistada nende lahuseid suvalise vesinikioonide kontsentratsiooniga. Nende lahuste värvusi pärast sobiva indikaatori lisamist võib võrrelda nõrga happe lahuse värvusega, kui sinna on lisatud sama indikaatorit. See on vajalik seetõttu, et nõrga happe üldkontsentratsioon on teada, ei ole aga teada vesinikioonide kontsentratsioon.

Tugeva happe ja uuritava nõrga happe ühesuguste analüütiliste kontsentratsioonidega lahused koos indikaatori lahusega viiakse kolorimeetri küveti ja mõõdetakse lahuste optiline tihedus. Tulemused kantakse tabelisse.

c_0 -happe kontsentratsioon (M)	Äädikhappe opt. tih. (D)	Tugeva happe opt. tih. (D)	c_{H^+}	α	K
0,020					
0,015					
0,010					
0,005					

Dissotsiatsiooniaste arvutatakse järgmise võrrandi abil:

$$\alpha = \frac{c_{H^+}}{c_0} = \frac{D}{D_0} . \quad (4.5)$$

Vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on määratud võrrandiga:

$$c_{H^+} = \frac{D}{D_0} , \quad (4.6)$$

kus c_0 on tugeva happe kontsentratsioon, M , D_0 - tugeva happe lahuse optiline tihedus, D - äädikhappelahuse optiline tihedus.

Lähtudes nii leitud vesinikioonide kontsentratsioonist ja äädikhappe analüütilisest kontsentratsioonist, arvutatakse tema dissotsiatsiooniaste ja -konstant. Teades äädikhappe dissotsiatsiooniastme, võib arvutada happe dissotsiatsiooniastme, tegemata mõõtmisi. Kui oletada, et happe dissotsiatsiooniaste on väike, võib valemi (4.4) esitada kujul:

$$K = \frac{\alpha^2}{V} = \alpha^2 \cdot c , \quad (4.7)$$

millest

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} . \quad (4.8)$$

Teades uuritavate äädikhappelahuste kontsentratsiooni, arvutada dissotsiatsiooniaste kõigil lahjendustel.

Kontrollküsimused

1. Mida kirjeldab Beeri seadus?
2. Kirjeldada fotoelektrokolorimeetri töö põhimõtet.
3. Ostwaldi lahjenduseseadus.
4. Kuidas määratakse kolorimeetriliselt dissotsiatsiooniastet?

5. ADSORPTSIOON JA PINDPINEVUS

Adsorptsiooniks nimetatakse gaasilise või lahustunud aine kontsentratsiooni muutust faasidevahelisel piirpinnal (lihtsamalt: ühe aine kogunemist teise aine pinnale) pinnale vaba

energia arvel. Seda faasi, mille pinnal adsorptsioon toimub, nimetatakse adsorbendiks, adsorbeeruvat ainet aga adsorptiiviks.

Adsorptsiooni võivad põhjustada kas nõrgad molekulidevahelised (van der Waalsi) või tugevad keemilise sideme (iooniline, kovalentne, koordinatiivne) jõud.

Adsorptsioon sõltub paljudest faktoritest, sealhulgas ka lahusti iseloomust. Näiteks fuksiin adsorbeerub hästi söepinnale vesilahustest, mitte aga etanoolilahusest.

Eristatakse kahte adsorptsiooni liiki:

- 1) adsorptsioon vedeliku pinnale (faasidevaheline piirpind: vedelik - gaas ja vedelik - vedelik);
- 2) adsorptsioon tahke aine pinnale (faasidevaheline piirpind: tahke aine - gaas ja tahke aine - vedelik).

Adsorptsiooni suurust vedeliku pinnale saab leida Gibbsi adsorptsiooni isotermi võrrandist

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (5.1)$$

kus Γ on adsorbeerunud aine hulk pinnauhiku kohta, c - adsorbeeruva aine kontsentratsioon, $\frac{d\sigma}{dc}$ - pindpinevuse muutus.

Pindaktiivsete ainete adsorptsioon tahke aine pinnale allub Langmuiri monomolekulaarse adsorptsiooni võrrandile:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{c}{\alpha + c}, \quad (5.2)$$

kus Γ_{∞} on adsorbeerunud aine hulk adsorbendi täielikul küllastumisel.

Tihti kasutatakse ka Freundlich'i empirilist võrrandit:

$$\Gamma' = a \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad \text{või} \quad \Gamma' = a \cdot p^{\frac{1}{n}}, \quad (5.3)$$

kus a ja n on konstandid, Γ' - adsorbeerunud aine hulk adsorbendi massiühiku kohta.

Vahetusadsorptsiooni all mõistetakse nähtust, kui lahuses olev mingi hästi adsorbeeruv iooniliik tõrjub adsorbendi pinnalt välja ekvivalentse koguse seal varem adsorbeerunud ioone. Vahetusadsorptsioon on väga spetsiifiline protsess, mis kulgeb pöördvalt ja võib põhjustada lahuse pH muutumise. Viimast täheldatakse siis, kui adsorbendi pinnale on eelnevalt adsorbeerunud H^+ või OH^- .

Pindpinevus on põhjustatud pinna vabast energiast. Pinnakihi molekulid avaldavad survet faasi sisemuse osakestele ja pind püüab omandada minimaalse võimaliku väärtuse (vedelike korral kera kuju). Mida polaarsem on aine, seda suurem on selle pindpinevus, sest viimase määravad molekulidevahelised jõud. Pindpinevus (σ) avaldub valemiga:

$$\sigma = \frac{F}{S}, \quad (5.4)$$

kus F on pinna vaba energia (jõu või töö-ühikutes), S - pindala.

Aineid, mis vähendavad süsteemi pindpinevust, nimetatakse pindaktiivseteks. Pindaktiivse aine lahuses sõltub pindpinevus suurel määral pindaktiivse aine kontsentratsioonist lahuses ning on arvutatav Szyszkowski võrrandist:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + bc), \quad (5.5)$$

kus σ on lahuse pindpinevus, σ_0 - lahusti pindpinevus, a ja b - konstandid.

Vesilahustes on tüüpilised pindaktiivsed ained pikkade süsivesinikahelatega rasvhapete soolad (seebid), sapphapete soolad, kõrgemad alkoholid jt. orgaanilised ühendid.

Sapphapetel kui pindaktiivsetel ainetel on suur tähtsus sooles, kus nende osavõtul toimub rasvade emulgeerimine. Suured õliemulsiooni tilgad lagunevad paljudeks väikesteks tilgakesteks pindpinevuse languse tõttu vee-õli piirpinnal. Peale selle moodustub emulsioonitilgakeste pinnal õhuke sapphapete kile, mis kaitseb tilku üksteisega ühinemast.

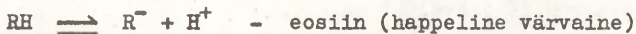
5.1. Fuksiini adsorptsioon söel

Kallata katseklaasi 3 ml fuksiinilahust ja lisada umbes 0,5 g pulbriks hõõrutud sütt. Loksutanud söesuspensiooni läbi, lasta sel seista umbes 5 min. ning seejärel filtrida läbi filterpaberi. Võrrelda filtraadi ja fuksiini lähtelahuse värvust. Lehter söega paigutada puhtasse katseklaasi, sütt pesti filtril 3 ml alkoholis. Mis toimub?

5.2. Metüleensinise valikadsorptsioon kaoliinil

Kallata ühte katseklaasi eosiini- ja teise metüleensiniselahust (kumbagi umbes 5 ml). Lisada ligikaudu 0,5 g kaoliini, loksutada ning filtrida läbi filterpaberi. Protokollis sele-

tada filtraadi värvuse muutumist, võttes arvesse, et kaoliinisuspensiooni osakesed vees kannavad negatiivset laengut ning eosini ja metüleensinise dissotsiatsioon kulgeb vastavalt skeemile:



Lõpuks saadud filtraat hapustatakse 1 ml 10%-lise HCl-lahusega, lisatakse uuesti umbes 0,5 g kaoliini, loksutatakse ja filtritakse. Seletada protokollis vaadeldavaid nähtusi, arvestades, et kaoliinil on amfoteersed omadused.

5.3. Ioonide vahetusadsorptsioon söel ja MnO_2 -l

3 katseklaasi kallata 2%-list KCl-lahust, igasse 5 ml. Esimene katseklaas jätta kontrolliks, teise raputada 0,5 g loomset sütt, kolmandasse 1 g MnO_2 , loksutada hästi ja lasta seista 5 min. Võtta 2 puhast katseklaasi, filtrida lahused söe- ja MnO_2 -suspensiooniga läbi paberfiltri valmisseatud katseklaasidesse. Lisada igasse kolmest katseklaasist (kontrollkatseklaasi ja kahte katseklaasi filtraatidega) 1 tilk universaalindikaatorit. Protokollis seletada pH nihet 2. ja 3. katseklaasis, võrreldes kontrollkatseklaasiga (MnO_2 -l on seotud H^+ ja söel - OH^-).

5.4. Villa värvimine happeliste ja aluseliste värvidega, sõltuvalt pH-st

Belkatse filterpaberiga. Filterpaberi kapillaaride seinad on vees negatiivse laenguga. Filterpaberile asetatud aluselise värvaine tilk (metüleensinine) moodustab intensiivse värvusega laigu, mida ümbritseb lai veesöör. Happeline värvaine (eosiin) valgub aga filterpaberil laiali, moodustades suure laigu, mida piirab kitsas veesöör:



aluseline



happeline

Värvimine põhineb värvaine adsorptsioonil. Neutraalses ja aluselises keskkonnas on villa- ja siidikiududel (valgulised ained) negatiivne, happelises positiivne laeng.

Võetakse 2 rida katseklaase à 5 tk. Mõlema rea katse-
klaasidesse mõõdetakse järgmisi valmisolevaid puhverlahu-
seid:

- nr. 1: 10 ml CH_3COOH 0,2 M lahust (pH = 2,72)
nr. 2: 10 ml CH_3COOH + CH_3COONa segu (pH = 3,78)
nr. 3: 10 ml CH_3COOH + CH_3COONa segu (pH = 4,74)
nr. 4: 10 ml CH_3COOH + CH_3COONa segu (pH = 5,69)
nr. 5: 10 ml 0,2 M CH_3COONa lahust (pH = 9,02)

Siis asetatakse mõlema rea igasse katseklaasi tükike
villast lõnga; 1. rea igasse katseklaasi lisatakse 1 ml me-
tüleensinise- ja 2. rea igasse katseklaasi 1 ml eosiinila-
hust. Kõik katseklaasid asetatakse 5 minutiks keevasse vee-
vanni.

Pärast värviseigust väljavõtmist loputatakse lõngatüki-
kest vastava puhverlahusega, mida kasutati värvimisel, kui-
vatatakse filterpaberi vahel ja märgitakse protokollis ta-
belisse lõnga värvuse intensiivsus 5-pallises süsteemis.

Katseklaasi nr.	1	2	3	4	5
pH	2,72	3,78	4,74	5,69	9,02

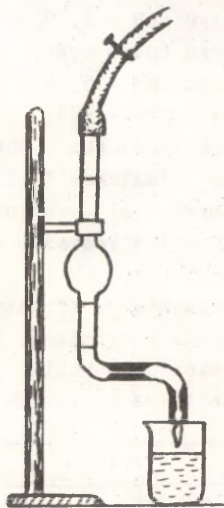
Värvuse intensiivsus
metüleensinisega

Värvuse intensiivsus
eosiniga

5.5. Pindpinevuse määramine tilkade lugemise meetodiga (stalagmomeetria)

Selle meetodi korral kasutatakse pindpinevuse määramiseks
seadeldist, mida nimetatakse stalagmomeetriks (tilkadeluge-
jaks). Seadeldis kujutab endast pipetti märkkriipsuga üle-
mises ja alumises osas. Nende märkkriipsude vahel on kindel
ruumala vedelikku. Pipeti alumine osa on lihvitud lameda ket-
ta kujuliseks. Pipeti alumises otsas ripuvad tilk eraldub pi-
petist sel momendil, kui tilga raskus ületab pindpinevuse
jõu, mis hoiab tilka pipeti küljes. Mida suurem on tilga
ruumala, seda suurem on selle kaal ning järelikult ka pind-
pinevus.

Pindpinevuse määramiseks imetakse uuritav vedelik pipetti ja lastakse sealt tilkadena välja voolata. Mida suurem on üksiku tilga ruumala, seda vähem tilku on stalagmomeetri ülemise ja alumise märkkriipsu vahel. Järelikult on



Joon. 4. Stalagmomeetri skeem.

konstantsetes tingimustes pindpinevuse suurus tilkade arvuga pöördvõrdeline. Meetodit kasutatakse suhtelise pindpinevuse väärtuse leidmiseks, mis iseloomustab puhta vee pindpinevust.

Kui vee pindpinevus (σ_{H_2O}) on $73,26 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, vastav tilkade arv n_{H_2O} , uuritava lahuse pindpinevus σ_x ja vastav tilkade arv n_x , siis

$$\frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_x} = \frac{n_x}{n_{H_2O}} \quad \text{ehk} \quad (5.6)$$

$$\sigma_x = \sigma_{H_2O} \frac{n_{H_2O}}{n_x} \quad (5.7)$$

Töö käik

Võtta keeduklaasi destilleeritud vett ja asetada sellesse stalagmomeetri alumine ots. Imeda stalagmomeetrisse vett üle ülemise märkkriipsu. Tõsta stalagmomeetrit, et tilgad saaksid vabalt keeduklaasi tilkuda. Alata tilkade lugemist sellest hetkest, mil vedeliku pind on puudutanud ülemist märkkriipsu, ja lõpetada lugemine, kui vedeliku pind on alanenud stalagmomeetri alumise märkkriipsuni. Korrata katset ja leida tulemuste aritmeetiline keskmine.

Samal viisil määratakse tilkade arv, kasutades uuritava vedelikku. Leitud tilkade arvu põhjal arvutatakse lahuste pindpinevused eeltoodud valemi abil.

Uuritavate lahustena kasutada järgmisi vedelikke:

a) 1 M CH_3COOH ; b) FeCl_3 -lahus; c) 2,5; 5 ja 10 korda lahjendatud sapp.

Enne uue lahuse juurde asumist on vaja stalagmomeeter kõigepealt loputada destilleeritud veega ja lõpuks uue lahusega.

Katse tulemused märkida tabelisse ja teha graafik, kandes ordinaadile pindpinevuse väärtuse ja abstsissile sapi lahjenduse. Selgitada, miks σ muutub või ei muutu pindaktiivse aine kontsentratsiooni suurenemisel.

Uuritav lahus	Tilkade arv	σ
---------------	-------------	----------

Kontrollküsimused

1. Milliseid aineid nimetatakse pindaktiivseteks, milliseid pindinaktiivseteks? Tuua näiteid.
2. Millised vedelikud ei segune teineteises ja millised vedelikud segunevad hästi?
3. Omandada tähtsamad pindpinevuse määramise meetodid.
4. Omandada Gibbsi, Langmuiri ja Freundlichi adsorptsiooni isotermid.
5. Loetleda vahetusadsorptsiooni iseärasusi.

6. KROMATOGRAAFIA

Kromatograafiaks nimetatakse füsikokeemilist meetodit segust komponentide eraldamiseks. Selle käigus jaotuvad segu komponendid korduvalt kahe faasi vahel (vedelik - geel, gaas - tahke aine pind, gaas - vedelik, vedelik - tahke aine pind). Tavaliselt on üks neist faasidest liikumatu ja suure kokkupuutepinnaga (kandja), teine aga liikuv, filtreerudes läbi liikumatu faasi.

Komponentide eraldamine segust on võimalik, kui neil on kas erinevad adsorptsioonikoefitsiendid, lahustuvused,ioonivahetusvõimed, molekuli mõõtmed või mingid teised parameetrid. Kromatograafilist analüüsi tehakse kolonnides, kapillaarides, sorbendi õhukesel kihil, paberil jne. Vastavalt toi-

muva protsessi iseloomule eristatakse 1) adsorptsioonkromatograafiat, 2) ioonivahetuskromatograafiat, 3) jaotuskromatograafiat, 4) sadestuskromatograafiat.

Adsorptsioonkromatograafia põhineb ainete erineval adsorptsioonivõimel (elektriliselt neutraalseid osakesi seotakse kandjal ja lahutatakse üksteisest adsorptsioonijõudude erinevuse tõttu). Läbi adsorbendiga (kandjaga) ühtlaselt täidetud kolonni lastakse uuritav lahus. Kolonni ülasosad adsorbeeruvad kõik komponendid nõrkade elektrostaatiliste sidemete tõttu. Lahusti, mida kromatografeerimise käigus lastakse pidevalt voolata läbi kolonni, viib endaga kaasa nõrgalt adsorbeerunud komponendid, millised adsorbeeruvad uuesti kolonnis allpool. Selliselt toimub korduv komponentide ümberjaotumine kolonni eri piirkondades. Uuritava segu komponendid kanduvad kolonnis järjest allapoole, kuni nad väljuvad kolonnist koos lahustiga, s. t. saadakse vastavad fraktsioonid.

Ioonivahetuskromatograafia põhineb ioonide vahetamisel lahuse (liikuva vesifaasi) ja adsorbendi vahel, viimaseks on mingi ioonivahetaja (kationiit või anioniit). Blueerimiseks kasutatakse mingi soolalahuse tõusvat kontsentratsioonigradienti. Adsorbendid võivad omada nii positiivseid kui negatiivseid laenguid. Kui adsorbent kannab positiivseid laenguid, adsorbeeruvad tal negatiivselt laetud ioonid. Desorptsiooniprotsessis vahetatakse negatiivselt laetud adsorbeerunud komponendid (anioonid) välja soolalahuse gradienti anioonide poolt ekvivalentses laengusummas. Iga komponent desorbeerub mingi kindla ioonse jõe juures ja pestakse kolonnist välja.

Jaotuskromatograafia põhineb ainete erineval jaotusel kahe vedela faasi vahel, kusjuures üks neist faasidest on liikumatu, teine liikuv. Aine on mõlemas faasis lahustunud kujul. Vedelat faasi on võimalik teha liikumatuks, kasutades tahket kandjat. Kõige sagedamini tarvitatakse liikumatu faasina vett. Kui liikumatu faasina kasutatakse orgaanilisi lahusteid, peavad need olema polaarsemad kui liikuva faasi vedelik.

Jaotuskromatograafia eeliseks on ainete jaotuse lineaarsus. Ainete jaotus allub Nernsti jaotuvusseadusele. Ühe mooli aine ülekandmiseks faasist, kus selle aine kontsentratsioon on c_1 , faasi aine kontsentratsiooniga c_2 tehtav töö on avaldatav järgmise võrrandiga:

$$A = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (6.1)$$

Tasakaaluolekus määrab selle töö ainete keemiliste potentsiaalide erinevus mõlemas faasis. Sel puhul on A suurus sõltuv ainult temperatuurist. Seega konstantsel temperatuuril suhe

$$\frac{c_2}{c_1} = \text{const.} \quad (6.2)$$

Seda suhet tuntakse Nernsti jaotuvusseadusena.

Erilise tähtsuse jaotuskromatograafia alaliikide seas on omandanud gaaskromatograafia, kus liikumatuks faasiks on mingi mittelenduv vedelik (näiteks glütserool). Viimasega on immutatud tahke pulbriline adsorbent (aktiveeritud süsi, räniiliiv). Kolonn täidetakse adsorbendiga. Liikuva faasi osa täidab mingi inertgaas (vesinik, argoon, heelium jt.), millesse viiakse eraldatav aine (segu) kas gaasi või auru kujul. Saadud gaaside (aurude) segu voolutatakse kolonnist läbi inertgaasi püsiva intensiivsusega jao abil. Kolonnis toimub segu komponentide korduv jaotumine kahe faasi vahel, kuni komponendid lahutuvad üksteisest ja väljuvad kolonnist individuaalsete fraktsioonidena gaasi-kandja voolus. Kolonnist väljunud komponendid identifitseeritakse spetsiaalse automaatse detektoriga vastavate füüsikaliste ja keemiliste omaduste muutuste järgi ning tulemused registreeritakse vastavate diagrammide kujul isekirjuti poolt.

Väga levinud jaotuskromatograafia alaliigiks on paber-kromatograafia.

Õhukese kihi kromatograafia. See tehniliselt uus kromatograafia alaliik ühendab endas adsorptsioon-, ioonivahe- tus- ja jaotuskromatograafia põhimõtteid. Õhukese kihi kromatograafia on väga sarnane paberkromatograafiaga, ainult et paberi asemel kasutatakse klaasplaadile kantud õhukest ad-

sorbendi kihti. Analoogiliselt paberchromatograafiaga osutub ka õhukese kihi chromatograafias R_f püsivates katsetingimustes antud aine jaoks konstantseks parameetrik.

Geelchromatograafia. Uueks meetodiks chromatograafias on geelfiltratsioon ehk molekulaarsete sõelade meetod, mille abil saab lahutada kõrgmolekulaarseid ühendeid madalmolekulaarsetest ühenditest. Meetodi aluseks on molekulide erinev liikumiskiirus sefadeksi geelis. Sefadeks kujutab endast graanulaarset dekstraani, mille sisse võivad tungida mitmesugused ained. Vastavalt graanulite pooride läbimõõtudele eristatakse erinevaid sefadeksi tüüpe (G-25, G-75, G-100 jt.). Dekstraani geeliga täidetakse kolonnid (vesi on nii graanuleis kui ka väljaspool graanuleid). Kui geeliga täidetud kolonnile kantakse uuritavat segu, siis jaotuvad väikesed molekulid mõlemasse veefaasi, suuremad molekulid aga graanulitesse sisse ei pääse, jäävad väljaspool graanuleid olevasse veefaasi ning hakkavad seal graanulitevahelisi teid pidi laskuma mööda kolonni allapoole, kuni väljuvad kolonnist. Kõige suuremad molekulid väljuvad kolonnist kõige kiiremini. Väikesed molekulid jäävad graanulitesse ja nende eraldamiseks on vaja rakendada spetsiaalseid elueerimismeetodeid.

Keemiline (sadestus-) chromatograafia. Keemilises chromatograafias eraldatava aine ja liikumatu faasi vahel tekib väga tugev side.

Keemilise chromatograafia eriliigiks on sadestuschromatograafia. Sadestuschromatograafia korral lastakse eraldatavate soolade segu läbi kandja, mis on eelnevalt immutatud sadestajaga. Sadestava lahuse ioonid reageerivad eraldatavate sooladeioonidega, moodustades sademeid. Vastavalt moodustuvate sademete lahustuvusele toimubki erinevate soolade üksteisest eraldamine.

Afiinsuschromatograafia. Sel puhul lahutatakse komponendid üksteisest nende erineva bioloogilise spetsiifilisuse alusel, nagu näiteks süsteemides antigeen - antikeha või ensüüm - inhibiitor. Soovitava spetsiifilise sugulusega ligand seotakse kovalentselt adsorbendiga. Uuritava segu voolutamisel

läbi adsorbendi adsorbeerub ainult see aine, millel on spetsiifiline sugulus ligandiga, kõik teised komponendid pestakse segust välja koos eluaadiga. Adsorbeerunud aine desorptsioon on võimalik kas eluaadi pH või kontsentratsiooni muutmisega.

Praktilised tööd

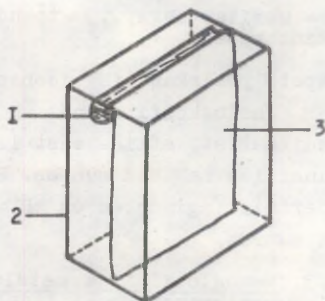
6.1. Raua ja vase lahutamine segust adsorptsioonkromatograafiliselt

Läbi kuiva alumiiniumoksiidiga täidetud kolonni (adsorbendi kõrgus 2,5 cm, diameeter 0,8 cm) lastakse 3 ml lahust, mis sisaldab 0,05 % CuSO_4 ja 0,05 % FeCl_3 . Läbivoolamise kiiruseks reguleerida 1 ml eluaati 10 minuti jooksul. 1%-lise $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahusega töestatakse kvalitatiivselt Fe^{3+} - ja Cu^{2+} -ioonide puudumine eluaadis. Erineva adsorptsioonivõime tõttu jaotuvad raud ja vask piki kolonni kahe tsoonina. Raua ja vase töestamiseks lastakse läbi kolonni 3 ml 1%-list $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust, moodustub sinine $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ja pruun $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tsoon.

6.2. Aminohapete paberchromatograafiline määramine

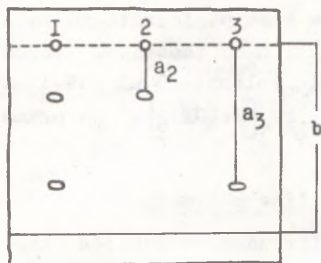
Antud töös kasutatakse protsessi kiirendamise huvides lastuvat voolutust. Selleks asetatakse paberilehe stardiserv spetsiaalsesse vannikesse, mis asub kromatograafilise anuma ülalosas.

Kromatograafiapaberile, 3 - 4 cm kaugusele lehe ülemisest äärest (stardiservast) kantakse uuritav aminohapete segu ja tuntud individuaalsed aminohapped (tõendaminohapped), vahe 2,0 - 2,5 cm, ning kuivatatakse ventilaatori abil. Pealekandmist tehakse 2 korda. Mida väiksemale ringile aminohape kantakse, seda paremad analüüsitulemused saadakse. Stardiserv sukeldatakse kromatograafiaanumas olevasse vannikesse, mis on täidetud voolutusseguga



Joon. 5. Kromatograafia-seadeldis:
1 - vann voolutusseguga,
2 - hermeetiliselt suletud anum, 3 - kromatograafiapaber.

(butanool - CH_3COOH - H_2O). Paberile kantud aminohapete proovid (tilgad) peavad jääma 1,0 - 1,5 cm madalamale voolutuslahuse pinnast. Anum suletakse klaaskaanega ja tihendatakse, et vältida voolutuslahuse aurumist paberilt, voolutuslahus hakkab mööda paberit allapoole filtreeruma, vedades endaga kaasa aminohapped. Kromatografeerimine lõpetatakse, kui voolutuslahus on jõudnud 2 - 3 cm kaugusele paberilehe alumisest servast. Paber asetatakse kuivama tõmbekappi. Pärast paberi täielikku kuivamist niisutatakse see vastavas vannis 0,1%-lise ninhüdriniilahusega atsetoonis. Ilmutamiseks kuumutatakse paberilehte 10 min. kuivatuskapis 100°C juures.



Joon. 6. Kromatogrammi skeem: 1 - uuritav segu, 2, 3 - töendaminohapped.

hapete pealekandmise joonest.

Jaotuskoefitsiendi R_f väärtused olenevad aminohappe radikaalist, afiinsusest liikumatu vesifaasi ja liikuva orgaanilise lahusti suhtes. Samades konstantsetes kromatografeerimistingimustes on R_f antud kindla aine jaoks konstantne suurus.

6.3. Hemoglobiini ja metüleensinise lahutamine geelkromatograafiliselt

Kolonnile, mis on täidetud pundunud sefadeksiga G-25, kantakse 1 ml kahe värvaine segu (hemoglobiini- ja metüleensinise lahused võrdsetes hulkades). Sõltuvalt molekuli suurusest jaotuvad hemoglobiin ja metüleensinine kolonnis erinevalt. Kuidas? Kumb aine liigub kiiremini?

Leitakse töendaminohapete ja segus leiduvate aminohapete jaotuskoefitsiendid (R_f). Jaotuskoefitsiendiks (R_f) nimetatakse antud komponendi liikumise kauguse suhet voolutuslahuse frondi kaugusse:

$$R_f = \frac{a}{b},$$

kus a on aminohappe liikumine (mm) (kaugus kandmise kohast kuni ninhüdriniga reageerimisel tekkinud värvilise laigu tsentrini), b - voolutuslahuse frondi kaugus (mm) amino-

7. KOLLOIDLAHUSED. HÜDROFOOBSED SOOLID, NENDE VALMISTAMINE JA KOAGULATSIOON

Kolloidlahuste üldiseks iseloomulikuks omaduseks on dispergeeritud faasi vastastikune toime dispersioonikeskkonnaga. Eristatakse kahte tüüpi soole.

1) Lüfoobsed soolid, milleles osakesed ei oma sugu-
lust lahustiga. Osakesed moodustavad enda ümber õhukese ki-
hi lahusti molekulidest. Kui dispersioonikeskkonnaks on ve-
si, räägitakse hüdrofoobsetest soolidest.

2) Lüofiilsed soolid - dispergeeritud aine ja lahusti
vahel valitseb sugulus, seetõttu moodustub osakeste üm-
ber tihe lahusti molekulide kiht. Vee kui dispersioonikesk-
konna puhul räägitakse hüdrofiilsetest soolidest.

Seega mõistetakse lüfoobseid ja lüofiilsed kolloidlahused
tähistavad dispergeeritud faasi ja keskkonna omavahelist toi-
met kolloidlahustes.

Lüfoobseid kolloidlahuseid iseloomustab nende vähene
püsivus - juba väikeste elektrolüütilahuste hulka lisa-
misel eraldub dispergeeritud faas sademena. Seejuures säi-
litavad sademed dispergeeritud faasi keemilise koostise. Eris-
tatakse agregatiivset ja molekulaarkineetilist püsivust. Ag-
regatiivseks püsivuseks nimetatakse süsteemi võimet säilita-
da oma dispersiooniastet, kineetilise püsivuse all mõiste-
takse süsteemi võimet vastu seista raskusjõule.

Lüfoobsete kolloidlahuste valmistamine on seotud ener-
giakuluga ja nõuab spetsiaalsete meetodite kasutamist. Olu-
line on siinjuures stabilisaatorite (enamasti sobivate elekt-
rolüütide) olemasolu, vastasel juhul saadakse sooli asemel
sade.

Kolloidlahuste valmistamiseks on 2 lähtevõimalust:

1) dispergeerimine - lähtutakse tahkest ainest, see peenes-
tatakse kolloidosakeste mõõtmeteni; 2) kondenseerimine - läh-
tutakse väiksematest osakestest (molekulidest, aatomitest,
ioonidest), mis liidetakse suuremateks agregatideks.

I. Dispergeerimismeetodid

Mehhaanilised meetodid. Nii laboratooriumis kui tööstuses kasutatakse ainete dispergeerimiseks kolloid- või vibroveskeid, milles aine peenestatakse mehhaaniliselt stabilisaatori ja lahusti juuresolekul. Kolloidveskites saadakse peendispergeeritud ravimpreparaate ja värve.

Dispergeerimine ultraheli abil on oma olemuselt keeruline ja seni väheuuritud meetod. Oletatakse, et osakeste dispergeerimine saavutatakse süsteemi kokkusurumise ja paisumise (laiendamise) teel muutuva heli toimel. Ultraheli abil saadakse grafiidi, värvli, mitmesuguste metallide (elavhõbe, seatina, tsink jt.), tärklise, kautšuki, želatiini jt. kolloidlahuseid.

Peptisatsioon. Valmistatakse värsket kohev sade (näit. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ jt.) ning sellele kas lisatakse peptisaatorit (enamasti on selleks mingi elektrolüüt) või eemaldatakse sadet ümbritsevast keskkonnast koaguleerivad ioonid. Peptisaator vähendab osakestevahelisi tõmbejõude, tekitab sädeme väikeste osakeste ümber ionide kihi ja annab neile seega laengu ning suurendades osakeste solvatatsiooni.

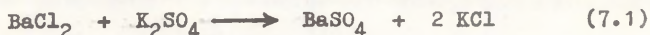
II. Kondenseerimismeetodid

Energeetilisest seisukohast on kondenseerimismeetodid kasulikud kui dispergeerimismeetodid, kuna kondenseerimisel pind väheneb. Suuremad osakesed tekivad üleküllastuse seisundis. Oluline on kondenseerimisprotsess õigeaegselt pidurdada, et osakesed ei kasvaks liiga suureks, sest vastasel korral toimuks osakeste liitumine.

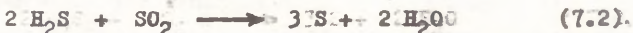
Keemilise reaktsiooni meetod

1) Vahetusreaktsiooni meetod. Lähtutakse tõelisest lahusest. Keemilise reaktsiooni tulemusena moodustub mingi lahustumatu aine, mis vastava stabilisaatori juuresolekul annab kõrge disperssusega kolloidlahuse.

Näiteks BaSO_4 kolloidlahuse saamine:

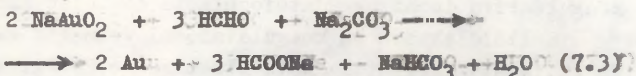


2) Oksüdatsioonireaktsiooni meetod. Selle tulemusena saadakse kolloidlahused, näiteks:

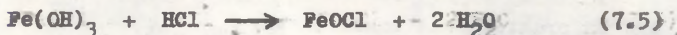
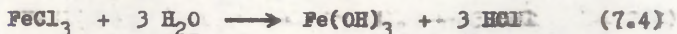


Moodustuvad neutraalsed värvli aatomid kondenseeruvad kolloidosakesteks.

3) Reduktsioonireaktsiooni meetod. Taandajatenä kasutatakse tavaliselt nõrku taandajaid, nagu gaasiline vesinik, metaan, tanniin jt.



4) Hüdrolyüsireaktsiooni meetodit kasutatakse nende soolade kolloidlahuste valmistamiseks, millede hüdrolyüsi käigus tekivad raskestilahustuvad ained. Näiteks lahustumatu raudhüdroksiidi kolloidlahust saadakse raudkloriidi hüdrolyüsil vastavalt järgmistele võrrandele:



Dissotsiatsioonil tekkinud ioonid moodustavad ionogeense kihi raudhüdroksiidi osakeste ümber, hoides osakesi tsokaaluseisundis.

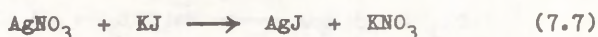
Lahusti vahetamise meetod. Lähtesüsteemiks võetakse tõeline lahus, sellele lisatakse tilkhaaval uut lahustit, milles aine praktiliselt ei lahustu, kuid millega lahusti hästi seguneb. Lahustuvuse järsku vähenemise tõttu läheb lahustunud aine uues keskkonnas üle kolloidispergeeritud olekusse. Näiteks värvli või kampoli kolloidlahuse valmistamiseks valatakse vastava aine alkoholne lahus vette.

Elektriline meetod. Dispergeeritavast metallist (hõbe, kuld jt. väärismetallid) valmistatakse elektroodid. Nende vahel tekitatakse elektrikaar, metall aurustub. Dispergeeritud aine (metalli) ja dispergeeritav keskkonna (vee) aurud kondenseeritakse üheaegselt vaakuumjahutuses.

Kolloidlahuste osakeste ühinemine suuremateks agregaatideks kannab koagulatsiooni nime. Sellega kaasneb kolloidlahuste hõgustumine ja silmaga nähtavate agregaatide sadenemine. Hüdrofoobsete kolloidlahuste koagulatsiooni võib esile kutsuda elektrolüütide lisamisega, mis vähendavad kolloidosakeste elektrokineetilist ehk ζ -potentsiaali. Koaguleeriva toimega on tavaliselt see ioon, mis on laengult vastasmärgiline kolloidosakese potentsiaali määravate ioonide laengule, ning toime on seda suurem, mida suurem on koaguleeriva iooni oksüdatsiooniaste (Schulze-Hardy reegel).

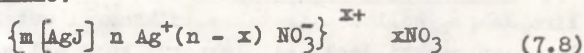
Kolloidlahuses on koagulatsiooni võimalik esile kutsuda ka teiste kolloidlahuste lisamise teel, kui selle lahuse kolloidosakeste laengu märk on vastupidine koaguleerivate osakeste märgile. Nähtust nimetatakse kolloidlahuste vastastikuseks koagulatsiooniks.

7.1. AgJ-sooli valmistamine vahetusreaktsiooni meetodil. Reaktsioon kulgeb järgmise võrrandi kohaselt:

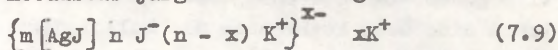


AgJ on praktiliselt lahustumatu.

Kolloidosakese laeng määratakse nende ioonide poolt, mis reaktsiooni alguses on liias. Vastavalt valmistamisviisile võib saada nii negatiivselt kui positiivselt laetud AgJ kolloidosakesi. AgNO₃ liia korral adsorbeerib kolloidosakese tuum, mis koosneb paljudest AgJ molekulidest, Ag-ioonid oma pinnale:



KJ liia korral moodustub järgmise koostisega mitsell:



Elektroforeetilise sondi abil saab kontrollida moodustunud kolloidosakeste märki.

1) 5,0 ml 0,01 n AgNO₃-lahusele lisatakse tilkhaaval 5 ml 0,01 n KJ-lahust. Mis tekib?

2) 5,5 ml 0,01 n AgNO₃-lahusele lisatakse 5 ml 0,01 n KJ. Mis tekib?

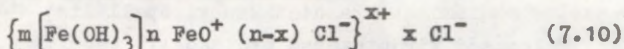
7.2. Kampolisooli valmistamine lahusti vahetamise teel

Võtta noatsatäis kampolit ja lahustada see 2-3 ml etanoolis. Mõõta teise katseklaasi 5 ml vett ja lisada mõni tilk kampolilahust, segada.

7.3. Raudhüdrosiidisooli valmistamine hüdrolüüsireaktsiooni teel

Kolbi mõõdetakse mõõtesilindri abil 95 ml destilleeritud vett ja soojendatakse keemiseni. Siis lisatakse keevale veele vähehaaval 5 ml 10%-list FeCl_3 -lahust. Toimub FeCl_3 hüdrolüüs.

Moodustub raudhüdrosiididimtsell:



7.4. Raudhüdrosiidisooli valmistamine peptisatsioonil $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sademest FeCl_3 -ga

25 ml destilleeritud veele lisatakse 1 ml 10%-list FeCl_3 , segatakse ja lisatakse tilkhaaval 5%-list NH_4OH -lahust HCl neutraliseerimiseks (kasutada universaalindikaatorpaberit). Tekib $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mis seismisel sadeneb. Pealmine selge vedelik kallatakse ära (dekanteerimine). Sadet dekanteeritakse veel 2 korda destilleeritud veega. Saadud sade jaotatakse kahte ossa: ühele lisatakse juurde 5 ml destilleeritud vett ja loksutatakse, teisele osale lisatakse 5 ml destilleeritud vett ja 0,5 ml FeCl_3 -lahust. Mis toimub?

7.5. Raudhüdrosiidisooli koagulatsioon KCl, K_2CrO_4 ja $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ toimel

Valmistatakse read KCl-, K_2CrO_4 - ja $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahuste erinevate kontsentratsioonidega.

Rida nr. 1. Võetakse 6 katseklaasi. 1. katseklaasi mõõdetakse 10 ml 2,5 M KCl-lahust, ülejäänud 5 katseklaasi igasse 9 ml destilleeritud vett. Järgnevalt viiakse 1. katseklaasist pipetiga 1 ml lahust 2. katseklaasi, segatakse ja saadud segust viiakse 1 ml üle 3. katseklaasi. 3. katseklaasist pärast segamist viiakse 1 ml segu üle 4.-sse, edasi 4.-st katseklaasist 1 ml 5.-sse ja 5.-st katseklaasist kallatakse 1 ml segu ära. 6.-sse katseklaasi jääb 9 ml H_2O (kontrollkatse).

Rida nr. 2. Võetakse 5 katseklaasi. 1.-sse mõõdetakse 10 ml 0,1 M K_2CrO_4 -lahust ja ülejäänud 4 katseklaasi 9 ml H_2O . Edasi valmistatakse lahjendused, nagu kirjeldatud rea nr. 1 puhul.

Rida nr. 3. Võetakse 5 katseklaasi. 1.-sse mõõdetakse 10 ml 0,01 M $K_3[Fe(CN)_6]$ -lahust, ülejäänud 4 katseklaasi 9 ml H_2O ja valmistatakse lahjendused nagu rea nr. 1 puhulgi.

Lõpuks lisatakse kõikidesse katseklaasidesse 1 ml raudhüdrosiidisooli ja 20 minuti pärast märgitakse hägususaste, võrreldes seda kontrollkatsega (rida nr. 1, katseklaas nr. 6), mis sisaldab 9 ml H_2O + 1 ml $Fe(OH)_3$ -sooli). Hägususaste määramiseks kasutatakse viiepallilist süsteemi.

Tulemused kirjutatakse protokollis tabelisse, kus märgitakse ühtlasi ära ka elektrolüüdi kontsentratsioonid millimoolides liitri kohta.

	Katseklaas	1	2	3	4	5
Rida nr. 1	KCl kontsentratsioon	2500	250			
	Hägusus					
Rida nr. 2	K_2CrO_4 kontsentratsioon	100	10			
	Hägusus					
Rida nr. 3	$K_3[Fe(CN)_6]$ kontsentratsioon	10	1			
	Hägusus					

7.6. MnO_2 -sooli koagulatsioon KCl.

$BaCl_2$ ja $AlCl_3$ toimed

Samuti nagu eelmise katse puhulgi valmistatakse ka siin 3 rida erineva kontsentratsiooniga KCl-, $BaCl_2$ - ja $AlCl_3$ -lahuseid. Lähtelahustena kasutatakse rea nr. 1 valmistamisel 2,5 M KCl-lahust, rea nr. 2 valmistamisel 0,15 M $BaCl_2$ ja rea nr. 3 valmistamisel 0,01 M $AlCl_3$ -lahust.

Lõpuks lisatakse igasse katseklaasi 1 ml MnO_2 -sooli ja 20 min. pärast märgitakse hägususaste, kasutades võrdlusena esimese rea 6. katseklaasi (9 ml H_2O + 1 ml MnO_2 -sooli).

Tulemused esitatakse protokollis järgmise tabeli kujul (kontsentratsioon millimoolides liitri lahuse kohta).

	Katseklaas nr.	1	2	3	4	5	6
Rida nr. 1	KCl kontsentratsioon	2500	250				
	Hägusus						
Rida nr. 2	BaCl ₂ kontsentratsioon	150					
	Hägusus						
Rida nr. 3	AlCl ₃ kontsentratsioon	10					
	Hägusus						

Protokollis selgitada, milles väljendub antud katsetes Schulze-Hardy reegel.

7.7. MnO₂- ja Fe(OH)₃-sooli vastastikune koaguleerimine

Valmistatakse 2 rida erineva kontsentratsiooniga MnO₂- ja Fe(OH)₃-sooli lahuseid.

Rida nr. 1. Võetakse 5 katseklaasi. 1. katseklaasi mõdetakse 2 ml Fe(OH)₃-sooli, 4 järgmisse - 2 ml H₂O-d. Siis lisatakse 2. katseklaasi 2 ml Fe(OH)₃-sooli, segatakse ja pipeti abil viiakse sellest 2 ml 3. katseklaasi, viimasest pärast segamist 2 ml 4. katseklaasi ja 4. katseklaasist omakorda 2 ml segu 5. katseklaasi. Viimasest kallatakse 2 ml segu ära. Järgnevalt lisatakse igasse katseklaasi 7 ml H₂O-d ja 1 ml MnO₂-sooli.

Rida nr. 2. Võetakse 5 katseklaasi. 1. katseklaasi mõdetakse 2 ml MnO₂-sooli, 4 järgmisse 2 ml H₂O-d. Siis lisatakse 2. katseklaasi 2 ml MnO₂-sooli ja valmistatakse lahendused, nagu kirjeldatud rea nr. 1 puhulgi. Lõpuks lisatakse igasse katseklaasi 7 ml H₂O-d ja 1 ml Fe(OH)₃-sooli. 10 min. pärast märgitakse koagulatsiooniate viiepäällises süsteemis. Tulemused esitatakse protokollis tabeli kujul.

	Rida nr. 1					Rida nr. 2				
Katse- klaas nr.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Fe(OH) ₃ , ml	2	1	0,5	0,25	0,125	1	1	1	1	1
MnO ₂ , ml	1	1	1	1	1	2	1	0,5	0,25	0,125
Hägusus										

Kontrollküsimused

1. Milline on mitselli ehitus?
2. Mida nimetatakse sooli agregatiivseks ja kineetiliseks püsivuseks?
3. Miks elektrolüüdi lisamine kolloidlahusele kutsub esile selle koagulatsioon?
4. Milline on koagulatsiooniläve sõltuvus koaguleeriva iooni laengu suurusest?
5. Kuidas toimivad elektrolüütide segud soolidele? Tooge näide ionide antagonismist organismis.
6. Millist praktilist kasutamist leiab soolide vastastikune koagulatsioon?
7. Milles seisneb kolloidosakese ümberlaadumise nähtus?

8. HÜDROFIILSED SOOLID. KAITSETOIME

Hüdrofiilseid soole iseloomustab osakeste tugev vastastikune toime neid ümbritseva vesikeskkonnaga. Siia kuuluvad eeskätt kõrgmolekulaarsete ühendite tõelised lahused, kus kolloidlahuse osakese moodustab makromolekul.

Kõrgmolekulaarsete ühendite lahused on suhteliselt püsivad. Nende ühendite sadestamiseks võib kasutada teiste lahustite lisamist, milles antud ühend ei lahustu (näit. etanooli lisamine valgu vesilahusele), või elektrolüüdi (näit. ammooniumsulfaadi) kõrgeid kontsentratsioone. Sel juhul hävineb makromolekuli ümbritsev solvaatkate.

Kolloidosakeste seisundit, kus nende laeng on võrdne nulliga, nimetatakse isoelektriliseks olekuks. Keskkonna pH väärtust, mille puhul valgu molekul on isoelektrilises olekus, nimetatakse isoelektriliseks täpiks. See on tingitud valgu molekuli amfoteersest iseloomust. Enamikul valkudel asetseb isoelektriline täpp nõrgalt happelises keskkonnas. Isoelektrilises olekus valgud tävaliselt välja ei sadene.

Koatservatsioonina käsitatakse kõrgmolekulaarsete ühendite lahustes tilgakeste tekkimist, kus lahuse kontsentratsioon on kõrgem võrreldes lahuse ülejäänud osaga. Kompleksne koatservatsioon võib tekkida erinevate kõrgmolekulaarsete ühendite segunemisel.

Teatud kõrgmolekulaarsete ühendite väikeste koguste lihsamine vähendab elektrolüütide koaguleerivat toimet hüdrofoobsetes kolloidlahustes. Seda nähtust nimetatakse kolloidide kaitsetoimeks. Kaitsetoime on spetsiifilise iseloomuga ja sõltub kaitsva ning kaitstava kolloidi omadustest.

8.1. Munavalgu isoelektrilise täpi määramine

Moodustada atsetaatpuhverrida 0,2 M CH_3COOH - ja CH_3COONa -lahustest, segades neid järgmistes vahekordades (ml-tes).

Katseklaas nr.	1	2	3	4	5	6
CH_3COOH	0	0,2	0,4	1,0	1,6	1,8
CH_3COONa	2	1,8	1,6	1,0	0,4	0,2
Hägusus						

Lisada igasse katseklaasi 1 ml 1 : 20 lahjendatud munavalgulahust ja lahused segada. Mõõta igasse katseklaasi 1 ml etanooli ja samuti hoolikalt segada. 10 minuti pärast märkida hägustumisaste 5-pallilise süsteemi järgi. Arvutada esimese katseklaasi lahuse pH, lähtudes hüdrolüüsikonstandist:

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (8.1)$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{hüdr.}} [\text{CH}_3\text{COONa}]} \quad (8.2)$$

Teiste lahuste puhul aga lähtuda pH arvutamisel puhverlahuste valemist:

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \frac{[hape]}{[sool]}, \quad K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (8.3)$$

Isoelektriline täpp vastab selle lahuse pH-le, milles ilmnes maksimaalne hägusus. Kui lahuseil kahes raaberklaasis on ühesugune hägusus, siis võib isoelektriliseks täpiks võtta nende pH-de aritmeetilise keskmise.

8.2. Temperatuuri ja elektrolüütide mõju hüdrofiilsete kolloidlahuste püsivusele

1) Võetakse 4 katseklaasi. Esimesse katseklaasi pipetteeritakse 5 ml tärklis, teise želatiini, kolmandasse albumiini ja neljandasse kaseiini ning kuumutatakse. Leida, milline 4 uuritavast soolist on püsiv kuumutamise suhtes.

2) Võetakse 5 katseklaasi. 1. katseklaasi mõõdetakse 5 ml "berliini sinise" sooli, 4 järgmise ühte järgmistest soolidest: tärklis, želatiini, albumiini või kaseiini. Igasse 5 katseklaasist lisatakse tilkhaaval (tilgad lugeda!) külastatud ammooniumsulfaadilahust, kuni toimub vastava kolloidlahuse koagulatsioon. Saadud tulemused kanda tabelisse.

Sool	Tilkade (ml) arv $(NH_4)_2SO_4$ -lahust, mis kutsus esile koagulatsiooni
Berliini sinine	
Tärklis	
Albumiin	
Kaseiin	
Želatiin	

8.3. Želatiini ja tärklise kaitsetoime MnO_2 -sooli suhtes

1) Võetakse 7 katseklaasi. 1. katseklaasi mõõdetakse 2 ml 1%-list želatiinilahust ja ülejäänutesse 1 ml H_2O -d. Siis kantakse pipetiga 1. katseklaasist 1 ml lahust teise, 2.-st 3.-sse jne., viimasest katseklaasist valatakse 1 ml lahust ära. Järgnevalt lisatakse igasse katseklaasi 2 ml MnO_2 -sooli ja segatakse. Siis mõõdetakse igasse katseklaasi 8 ml 0,15 M $BaCl_2$ -

lahust, segatakse ja 10 min. pärast registreeritakse tekkinud sademete intensiivsus.

Võrdluslahusena kasutatakse segu, mis koosneb 1 ml želatiinilahusest, 2 ml MnO_2 -soolist ja 8 ml H_2O -st.

2) Teine rida valmistatakse samuti nagu esimenegi. Želatiini asemel kasutatakse 1%-list tärkliselahust.

Mõlema katse tulemused esitada protokollis tabeli kujul.

Katseklaas nr.	1	2	3	4	5	6	7
Želatiini või tärklise kogus (mg)	10	5	2,5	1,25	0,625	0,313	0,156
Koagu- lat- sioon	Želatiin						Tärklis

Kontrollküsimused

1. Loetlege põhilised erinevused kõrgmolekulaarsete ühendite ja tüüpiliste kolloidsüsteemide vahel.
2. Millised on kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste püsivuse tingimused?
3. Mida nimetatakse väljasoolamiseks? Milline on väljasoolamise mehhanism?
4. Millised on valgu omadused isoelektrilises täpis?
5. Kuidas kaitsevad kõrgmolekulaarsed ühendid hüdrofoobseid kolloide, milline on selle kaitse mehhanism?

9. PUNDUMINE

Pundumiseks nimetatakse madalmolekulaarse lahusti märkimisväärsede hulkade neeldumist kõrgmolekulaarse ühendi poolt, millega kaasneb ruumala ja kaalu suurenemine.

Geeli pundumine viib tihti sooli tekkele. Nii näiteks kummiaraabik vees ja kautšuk benseenis esialgu punduvad ja seejärel, aja möödudes lähevad üle kolloidlahusteks. Kuid tihti protsess piirdub vaid pundumisega ja sooli ei moodustu.

Esimest liiki geele nimetatakse piiramatult punduvateks, teist liiki - piiratult punduvateks.

Želatiin külmas vees kujutab endast piiratult punduvat geeli, temperatuuri tõusuga muutub aga piiramatult punduvaks geeliks, mis viib sooli tekkeni.

Pundumisega kaasneb soojusefekt, eraldub nn. pundumis-soojus.

Pundumise suurust võib mõõta nii mahulise (määratakse aine maht enne ja pärast pundumist) kui ka gravimeetrilise meetodiga (massi suurenemise järgi pundumisprotsessis).

Pundumise iseloomustamiseks kasutatakse pundumisastet. Pundumisaste antud töödes leitakse ruumala juurdekasvu järgi.

9.1. pH mõju pundumisele

8-asse gradueeritud katseklaasi puistatakse 0,5 g peenestatud želatiini. Igasse katseklaasi lisatakse 10 ml atsetaatpuhvrüt, mille pH arvutatakse. Katseklaase segatakse aeg-ajalt. 1 tunni möödumisel määratakse želatiini ruumala suurenemine katseklaasides ja arvutatakse pundumisaste. Tulemused kantakse tabelisse.

	Katseklaasi nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0,1 N CH ₃ COOH, ml	10	9	7	5	3	1	-	-
0,1 N CH ₃ COONa, ml	-	1	3	5	7	9	10	-
H ₂ O, ml	-	-	-	-	-	-	-	10

Želatiini ruumala enne pundumist V_0

Želatiini ruumala pärast pundumist V

Pundumisaste

$$\omega = \frac{(V - V_0) \cdot 100}{V_0}$$

Saadud andmete alusel koostada graafik

$$\omega = f(\text{pH})$$

9.2. Anioonide mõju pundumisele

7-sse gradueeritud katseklaasi puistatakse 0,5 g peenestatud želatiini ning lisatakse vastavalt juuresolevale tabelile 8 ml erinevat 0,5 M kaaliumsoolalahust. Katseklaase segatakse aeg-ajalt. 1 tunni möödumisel määratakse želatiini ruumala suurenemine katseklaasides ja arvutatakse pundumisaste .

Lahus	CH ₃ COOK	K ₂ CO ₃	KCl	KJ	K ₂ SO ₄	KNO ₃	H ₂ O
Želatiini ruumala enne pundumist V ₀							
Želatiini ruumala pärast pundumist V							
Pundumisaste							
$\omega = \frac{(V - V_0) \cdot 100}{V_0}$							

Saadud andmete alusel reastatakse anioonid pundumist soodustava toime järgi (koostada Hofmeisteri ümberpööratud rida).

Kontrollküsimused

1. Millist mõju avaldavad mitmesugused elektrolüüdid pundumisele?
2. Milline on pundumisprotsessi praktiline tähtsus?
3. Kuidas selgitab pundumise osmootne teooria pundumisprotsessi?
4. Milline on pundumisaste isoelektrilises täpis?

10. ELEKTROFOREES

Elektroforeesi avastas 1899. a. W. B. Hardy. Elektroforeesiks nimetatakse laetud osakese liikumist elektriväljas. Osakese liikuvuse elektriväljas määrab peamiselt tema elektrilaeng.

Tuntakse paljusid elektroforeetilisi meetodeid. Kõige efektiivsemaks neist on osutunud tsooniline elektroforees. Tsoonilise elektroforeesi korral liiguvad uuritava aine osakesed kitsa tsoonina tahkel poorsel kandjal. Teatud aja möödudes

jagunevad erineva liikuvusega osakesed erinevatesse tsoonidesse, kust neid saab identifitseerida ja elueerida.

Kandjana kasutatakse paberit, tärklisi, agar-agarit, polüakrüülamiidgeeli pulbreid jt. aineid.

Geelidel on mitmeid eeliseid, võrreldes paberi ja teiste materjalidega. Geeli pooriline struktuur lahuse suure "vaba mahuga" tagab elektroforeesi suure kiiruse. Pooride suurust on võimalik reguleerida (näiteks polüakrüülamiidgeeli korral akrüülamiidilahuse kontsentratsiooni muutmisega), mis omakorda mõjub komponentide lahutamisele üksteisest. Geelelektroforees on väga kõrge lahutusvõimega. Nii on õnnestunud polüakrüülamiidgeelil lahutada vereseerumi valgud 15 - 20 komponendiks. Agargeel omab suhteliselt suuri poore ja sellest tingitult väiksemat lahutusvõimet kui tärklis ja polüakrüülamiidgeel. Kuid agargeel on läbipaistev ja temas toimub difusioon väga kiiresti, mistõttu teda kasutatakse väga sageli elektroforeesis (valkude eraldamiseks), eriti aga immunoelektroforeesis. Immunoelektroforees seisneb selles, et valgukomponentide identifitseerimiseks elektroforegrammil kasutatakse sadestamist immuunse vereseerumiga.

Vereseerumi valkude elektroforeesi teostatakse pH 8,6 juures. Selle pH väärtuse juures on vereseerumi valgud laetud negatiivselt ja liiguvad seega anoodile. Kuna vereseerumi albumiini isoelektriline punkt on pH 5 lähedal, aga -globuliinil pH 7 juures, siis pH 8,6 juures on suurim liikuvus albumiinil, kõige väiksem aga -globuliinil. Ülejäänud valgud omavad vahepealseid liikuvusi.

Osakese poolt läbitud tee pikkus sõltub lisaks laengule veel ajast, elektrivälja tugevusest, puhverlahuse omapärast, selle pH-st ja ioonsest jõust.

Elektroforeesi lõppedes värvitakse elektroforegrammid mingi värviga, mis seostub valkudega. Värvunud ribad oma asukohaga iseloomustavad kvalitatiivselt segu, ribad värvuse intensiivsuse järgi saab otsustada kvantitatiivselt segu koostise üle. Kvantitatiivselt saab valgufraktsioonide hulka määrata, elueerides vastavad fraktsioonid kandjalt.

10.1. Valkude lahutamine paberelektroforeesi abil

Vereseerumis on parkümmend individuaalset valku, mis jaotatakse nelja põhirühma: albumiinid, α -, β - ja f -globuliinid.

Elektroforeesiaparaadi puhvrivannid täidetakse puhvriga (pH 8,6) selliselt, et puhver ulatuks 1 - 2 cm elektroodist kõrgemale. Puhverlahuste nivood mõlemas vannis peavad olema täpselt ühekõrgused.

Kromatograafiapaberist ribadele tehakse ühele otsale 6 cm kaugusele lihtpliatsiga märk, kuhu hiljem kantakse vereseerum. Ribad asetatakse aparati, üksteisest umbes 1-cm vahedega, nii et paberi mõlemad otsad ulatuvad puhverlahusesse. Aparaat suletakse kaanega ja oodatakse ribade märgumist.

Vereseerum kantakse märgunud ribadele mikropipeti ja katteklaasi abil. Pärast pealekandmist lülitatakse aparati vool, nii et anood asuks pealekandmis^{is} kohast kaugemal. Elektroforees kestab 15 - 18 tundi, selle lõppedes lülitatakse vool välja, ribad kogutakse klaaspulgale ja kuivatatakse kuivatuskapis 100 °C juures 10 minutit.

Kuivatatud ribad asetatakse 10 - 20 minutiks amidomustalahusesse, misjärel see kallatakse tagasi pudelisse. Järgnevalt pestakse ribasid fenooläädikhappelahusega, kuni paberi foon muutub valgeks. Ribad kuivatatakse õhu käes ja identifitseeritakse eraldunud fraktsioonid.

Töö vastamiseks omandada valkude eraldamise printsiip elektroforeesi teel, lisada saadud elektroforeogramm ja näidata, millisele valgule mingi fraktsioon vastab.

Ülesanded

1. Arvutada 5%-lise sahharoosilahuse osmootne rõhk, kui lahuse tihedus on 1,176 g/cm³.
2. 20 ml lahuses sisaldub 0,171 g lahustunud ainet. Antud lahuse osmootne rõhk 20 °C juures on 0,6 atm. Leida lahustunud aine molekulmass.
3. Arvutada 0,6%-lise karbamiidi (M = 60) vesilahuse osmootne rõhk 0 °C juures, kui lahuse tihedus on 1 g/cm³.

4. 0,6%-lise äädikhappelahuse osmootne rõhk 0 °C juures on 2,48 atm. Arvutada äädikhappe dissotsiatsioonikonstant antud lahuses.
5. 0,988%-lise hemoglobiinilahuse osmootne rõhk 15 °C juures on 2,88 mm Hg. Leida hemoglobiini molekulmass.
6. Milline on -1 °C juures külmuva sahharoosilahuse protsendiline kontsentratsioon?
7. Lahus, mis sisaldab 2,1 g KOH-d ja 250 g vett, külmub -0,519 °C juures. Arvutada KOH dissotsiatsiooniasete antud lahuses.
8. Leida 0,1 M piimhappelahuse pH, kui tema dissotsiatsioonikonstant on $1,44 \cdot 10^{-14}$.
9. Vere pH on 7,36. Leida c_{H^+} veres.
10. Milline peab olema 0,5 M äädikhappe- ja naatriumatsetaadi lahuste ruumalade suhe, et kokkusegamisel saada puhverlahus pH-ga 5,0. Äädikhappe dissotsiatsioonikonstant on $1,8 \cdot 10^{-5}$.
11. Ammooniumkloriidilahuse pH = 4,63. Leida lahuse kontsentratsioon, kui ammooniumhüdrosiidi dissotsiatsioonikonstant on $1,8 \cdot 10^{-5}$.
12. Arvutada selle segu pH, mis saadi 200 ml 1 M CH_3COOH , 500 ml 0,1 M HCl ja 2 ml 0,5 M NaOH kokkusegamisel.
13. Ammooniumhüdrosiidi 0,1 M lahus külmub 0,1879 °C juures. Leida antud lahuse pH.
14. 5 l lahuses on 3,4 g naatriumformiaati. Leida lahuse pH, kui sipelghappe $K_D = 2,3 \cdot 10^{-4}$.
15. 1 liitrile äädikhappe 0,22 M lahusele lisati mingi (x) hulk NaOH 0,5 M lahust. Saadud lahusesse viidi vesinikelektrood. Vesinik- ja kalomelektroodist koosneva elemendi abil mõodeti elektromotoorjõud (E_x) kompensatsioonimeetodil. Kompensatsioonipunkt, mis vastab elemendi emf-le, asub 36,4 cm kaugusel silla algusest. Westoni normaalelemendi puhul ($E_{NE} = 1,0183$ V) oli see suurus 63,6 cm. Leida x 18 °C juures.
16. Vesinikelektroodi potentsiaal kalomelektroodi suhtes 20 °C juures on 0,548 V. Arvutada lahuse pH.
17. Kinhüdronielektroodi potentsiaal tundmatu pH-ga lahuses on 0,251 V küllastatud kalomelektroodi suhtes. Leida lahuse pH 20 °C juures.

18. NH_4OH 0,0109 M lahuse erielektriivjuhtivus on $1,22 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Leida elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant ja lahuse pH. NH_4OH ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel on $271 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{vaal}^{-1}$.
19. Leida lahuse pH: a) 1 M KOH, b) 0,00000009 M CH_3COOH , c) 0,06 M NH_4Cl .
20. Leida segu pH: 200 ml 0,6 M KOH + 700 ml 0,1 M HCl.
21. Leida 5,6%-lise NH_4Cl -lahuse pOH.
22. Leida puhverlahuse pH: 200 ml 0,5 M CH_3COOH + 400 ml 0,005 M CH_3COONa .
23. Pentaanhappe pindpinevuse sõltuvus kontsentratsioonist 80°C juures on avaldatav võrrandiga:
- $$\sigma = 62,6 \cdot 10^{-3} - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72 c).$$
- Arvutada pentaanhappe adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk, kui lahuse kontsentratsioon on $0,5 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$.
24. Arvutada temperatuuril 273°K butaanhappe adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk, kui lahuse kontsentratsioon on $0,1 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$ ja kui pindpinevuse sõltuvus kontsentratsioonist avaldub võrrandiga
- $$\sigma = 75,62 \cdot 10^{-3} - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5 c).$$
25. Pindpinevuse määramisel stalagmomeetriga saadi vee korral 48 tilka ja heksaani korral 126 tilka. Arvutada heksaani pindpinevus, kui vee pindpinevus on $73,26 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ja heksaani tihedus on $6,6 \cdot 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
26. Pindpinevuse määramisel stalagmomeetriga saadi vee korral 85 tilka, butanooli 0,4 M lahusega 135 tilka. Arvutada lahuse pindpinevus, kui vee pindpinevus on $73,26 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.
27. Arvutada temperatuuril 273°K butaanhappe adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk, kui lahuse kontsentratsioon on $0,5 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$ ning Szyszkowski võrrandi konstandid $a = 12,5 \cdot 10^{-3}$ ja $b = 7,8$. $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 75,5 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.
28. Aniliini pindpinevuse määramisel stalagmomeetriga saadi 44 tilka, vee korral 19 tilka. Aniliini tihedus on $1,4 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Arvutada aniliini pindpinevus, kui $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,55 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

29. Määrata, millise elektroodi suunas liiguvad kolloidosa- kesed, mis on saadud järgmise reaktsiooni tulemusena (H_2S on võetud liias):
- $$2 H_3AsO_3 + 3 H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6 H_2O$$
30. Kirjutage baariumsulfaadimitselli ehitus, mis on saadud baariumkloriidi reageerimisel naatriumsulfaadi liiaga.
31. Kirjutage tsinksulfiidimitselli ehitus, kui see tekib a) $ZnSO_4$ liia korral, b) $(NH_4)_2S$ liia korral.
32. Millisele elektroodile liiguvad alumiiniumhüdrosiidi osakesed, mis on moodustunud mittetäieliku hüdrolüüsi- reaktsiooni tulemusena.
33. Hõbejodiidi sool saadi järgmise reaktsiooni tulemusena:
- $$KJ + AgNO_3 \rightarrow AgJ + KNO_3,$$
- kusjuures KJ võeti liias. Kumb elektrolüüt, kas kaa- liumsulfaat või kaltsiumetanaat avaldab tugevamat koa- guleerivat toimet?
34. Vees on ultramikroskoopilised radioaktiivsed osakesed. Vee puhastamiseks nendest osakestest on soovitatud li- sada veele järgmisi elektrolüüte: alumiiniumkloriidi või naatriumfosfaati. Belnevalt on määratud, et osakesed lii- guvad elektroforeesil katoodi suunas. Kumba elektrolüü- ti eelistada antud juhul?
35. Raudhüdrosiidisooli, mis on saadud raudkloriidi mitte- täielikul hüdrolüüsil, koaguleeritakse naatriumsulfaadi, naatriumkloriidi- ja baariumkloriidilahusega. Milline toodud elektrolüütidest avaldab kõige tugevamat koagu- leerivat toimet?
36. $AgCl$ -sooli valmistamiseks segati 10 ml 0,02 M KCl -lahust ja 100 ml 0,005 M $AgNO_3$ -lahust. Kirjutada mitselli va- lem.
37. 20 ml 0,01 M KBr -lahusele lisati 30 ml 0,004 M $AgNO_3$ - lahust. Kirjutada mitselli valem. Millise elektroodi suu- nas liiguvad osakesed elektroforeesil?
38. $AgCl$ kolloidlahus saadi võrdsete ruumalade 0,0095 M KCl - ja 0,012 M $AgNO_3$ -lahuste segamisel. Kirjutada mitselli valem. Milline elektrolüütidest $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4 , $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ omab suurima koagulatsiooniläve?

39. Kolme kolbi valati igasse 20 ml $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -sooli. Koagulatsiooniliseks esilekutsumiseks oli vaja lisada esimesse 2,1 ml 1,0 M NaCl-lahust, teise 12,5 ml 0,01 M Na_2SO_4 -lahust ja kolmandasse 7,4 ml 0,001 M Na_3PO_4 lahust. Arvutada koagulatsiooniläved ja määrata osakese laengu märk.
40. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -sooli elektroforees teostati järgmiste näitajate juures: pinge 150 V, elektroodidevaheline kaugus 30 cm, temperatuur 20 °C. Seejuures liikusid osakesed 20 min. jooksul 2,4 cm. Arvutada ζ -potentsiaal, kui $\epsilon = 81$ ja $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ N. s. m}^{-2}$.

Kordamisküsimused.

1. Füüsikalise keemia aine ja tähtsus meditsiinis.
2. Erijuhtivus ja ekvivalentjuhtivus.
3. Ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel.
4. Ioonide liikuvus ja absoluutne liikumiskiirus. Kohlrausch'i seadus.
5. Konduktomeetria ja selle rakendusi. Konduktomeetriline tiitrimine.
6. Kudede ja rakkude elektri juhtivus.
7. Vee ionkorrutis ja lahuste pH arvutamine.
8. Puhverlahused, nende klassifikatsioon ja toimemehhanism.
9. Puhvermahtuvus.
10. pH tähtsus elavas organismis.
11. Vere puhversüsteemid. Hendersoni-Hasselbachi võrrand.
12. Vere happe-leelise tasakaal ja vere leelisreserv.
13. Elektroodipotentsiaalid, nende tekemehhanism.
14. Esimest ja teist liiki elektroodid.
15. Nernsti võrrand. Normaalpotentsiaalid.
16. Kalomel- ja hõbekloriidelektroodid.
17. Klaaselektrood.
18. Vesinik- ja kinhüdroonelektrood.
19. Kontsentratsioonielemendid.
20. Redokssüsteemid ja redokspotentsiaalide tekemehhanism. Petersi võrrand.
21. Difusiooni- ja membraanipotentsiaalid.
22. Lahuse pH elektromeetriline määramine. Potentsiomeetriline tiitrimine.

23. Elektroodide polarisatsioon. Polarograafia.
24. Pinnaenergia ja pindpinevus. Pindpinevuse isoterm.
25. Pindaktiivsus. Duclaux'-Traube reegel. Pindaktiivsed ja pindinaktiivsed ained.
26. Adsorptsioon piirpinnal vedelik - gaas ja vedelik - vedelik.
27. Molekulide orientatsioon pindkihis. Gibbsi võrrand.
28. Adsorptsioon piirpinnal tahke aine - gaas ja tahke aine - vedelik (lahus).
29. Langmuiri ja Freundlichi võrrandid. BET teooria.
30. Kemosorptsioon.
31. Tugevate elektrolütide adsorptsioon.
32. Ioonivahetusadsorptsioon. Ioniidid.
33. Kromatograafia.
34. Kolloidkeemia aine ja tähtsus meditsiinis.
35. Dispergeeritud süsteemide mõiste ja klassifikatsioon.
36. Kolloidlahuste saamise ja puhastamise meetodid.
37. Kolloidsüsteemide molekulaar-kineetilised omadused.
38. Kolloidsüsteemide optilised omadused.
39. Kolloidsüsteemide klassifikatsioon.
40. Kolloidosakeste kuju, mõõtmete ja suhtelise massi määramine.
41. Kolloidosakese ehitus.
42. Kolloidosakese elektrokineetiline potentsiaal ja elektrolütide mõju selle suurusele.
43. Elektroforees ja selle kasutamine meditsiinis.
44. Elektroosmoos ja selle praktiline kasutamine.
45. Soolide agregatiivne ja kineetiline püsivus. Püsivuse faktorid.
46. Koagulatsioon. Koagulatsioonilävi, selle määramine.
47. Harjumise nähtus. Koagulatsiooni- ja püsivustsoonide vaheldumine. Koagulatsioon elektrolütide segude toimel.
48. Koagulatsiooni adsorptsiooniline teooria. Landau-Derjagini koagulatsiooniteooria.
49. Kolloidide kaitsetoime. Kolloidide vastastikune koagulatsioon.
50. Aerosoolide saamine ja klassifikatsioon.
51. Emulsioonid, nende saamine ja omadused.

52. Emulsiooni tüübid. Emulgaatorid ja nende toimemehhanism.
53. Poolkolloidid. Seepide ja detergentide pesemisvõime.
54. Kõrgmolekulaarsed ühendid ja nende omadused.
55. Kõrgmolekulaarsete ühendite klassifikatsioon.
56. Pundumine.
57. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste viskoossus. Polümeerilahuse viskoossuse seos tema molekulmassiga.
58. Polüelektrolüüdid.
59. Isoelektriline täpp ja selle määramise meetodid.
60. Biopolümeeride osmootne rõhk. Vereplasma osmootne rõhk.
61. Donnani membraantasakaal.
62. Želatineerumine. Tiksotroopia. Väljasoolamine. Koatservatsioon.
63. Geelid, nende omadused.
64. Geelfiltratsioon.

L i s a

Mõningate füüsikaliste suuruste mõõtühikud
(SI süsteem)

Suuruse nimetus ja tähis valemites	Mõõtühiku nimetus	Mõõtühiku tähis rahvus- vaheline	tähis vene
1	2	3	4
A. Põhiühikud			
Pikkus, l	meeter	m	М
Mass, m	kilogramm	kg	КГ
Aeg, t	sekund	s	С
Voolutugevus, I	amper	A	А
Termodünaamiline temperatuur, T	kelvin	K	°К
Ainehulk, M	mool	mol	МОЛЬ
B. Tuletatud ühikud			
Pindala, S	ruutmeeter	m ²	М ²
Ruumala, V	kuupmeeter	m ³	М ³
Kiirus, v	meeter sekundis	m/s	М/С
Jõud, kaal, F	njuuton	N	Н

1	2	3	4
Töö, energia, A	džaul	J	Дж
Võimsus, N	vatt	W	Вт
Tihedus, ρ	kilogramm kuupmeetri kohta	kg/m ³	кг/м ³
Erikaal, γ	njuuton kuupmeetri kohta	N/m ³	H/м ³
Rõhk, p	paskal	Pa	Па
Dünaamiline viskoossus, η	paskalsekund	Pa.s	Па.с
Pindpinevus, σ	njuuton meetri kohta	N/m	H/м
Potentsiaal, pinge, elektromotoorjõud, U	volt	V	В
Takistus, R	oom	Ω	Ом
Juhtivus, G	siimens	S	См
Erijuhtivus, ν	siimens meetri kohta	S/m	См/м
Eritakistus, ρ	oommeeter	Ω m	Ом.м
Molaarne kontsentratsioon, c	mooli kuupmeetri lahuse kohta	mol/m ³	моль/м ³
Molaalne kontsentratsioon, m	mooli kg lahusti kohta	mol/kg	моль/кг

Eesliited kordsete ühikute tähistamiseks

Kordaja, millega korruptada antud mootühikut	Eesliide	Eesliite tähis	
		rahvusvaheline	vene
10 ⁹	giga	G	Г
10 ⁶	mega	M	М
10 ³	kilo	k	к
10 ²	hekto	h	Г
10 ¹	deka	da	да
10 ⁻¹	detsi	d	д
10 ⁻²	senti	c	с
10 ⁻³	milli	m	м
10 ⁻⁶	mikro	μ	МК
10 ⁻⁹	nano	n	н

Üleminekud ühtedelt rõhutihikutelt teistele

	Pa	atm	Torr	mm Hg	N/mm ³
1 Pa	1	$1,02 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$	10^{-6}
1 mm Hg	133,3	$1,36 \times 10^{-3}$	1	1	$1,333 \times 10^4$
1 Torr	133,3	$1,36 \times 10^{-3}$	1	1	$1,333 \times 10^4$
1 atm	$9,81 \times 10^4$	1	736	736	$9,81 \times 10^{-2}$
1 N/mm ³	10	10,2	$7,5 \times 10^3$	$7,5 \times 10^3$	1

K i r j a n d u s

Füüsikalise ja kolloidkeemia ja bioloogilise keemia praktikumide juhendid arstiteaduskonna üliõpilastele. Trt., 1978.

Koorits, A. Ülesandeid kolloidkeemiast. Trt., 1979.

Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. - М.: Просвещение, 1980.

Захарченко В.Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. - М.: Просвещение, 1978.

Маршев П.М. Практикум по физической и коллоидной химии. - М.: Высшая школа, 1967.

Равич-Щебро М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1975.

Рубина Х.М., Добринская М.А., Романчук Л.А. Практикум по физической и коллоидной химии. - М.: Высшая школа, 1972.

S i s u k o r d

1. Krüoskoopia	3
2. Vesilahuste pH määramine. Puhverlahused	10
3. Potentsiomeetria. Lahuse elektrijuhtivuse määramine	20
4. Äädikhappe dissotsiatsioonistme ja dissotsiatsioonikonstandi määramine fotoelektrokolorimeetri ФЖ-М abil	24
5. Adsorptsioon ja pindpinevus	29
6. Kromatograafia	35
7. Kolloidlahused. Hüdrofoobsed soolid, nende valmistamine ja koagulatsioon	41
8. Hüdrofiilsed soolid. Kaitsetoime	48
9. Pundumine	51
10. Elektroforees	53
Ülesanded	55
Kordamisküsimused	59
Lisa	61
Kirjandus	63

X

2558

10 kop.