

реносят в другую мерную колбу с последующим доведением объема до метки дистиллированной водой. Растворы готовят непосредственно перед измерением электропроводности (для предотвращения гидролиза ПАВ). Измеряют сопротивление каждого раствора по методике, приведенной выше для раствора KCl. Удельную κ и эквивалентную λ электропроводности растворов рассчитывают по формулам

$$\kappa = K/R; \quad \lambda = \kappa/c_{\text{ПАВ}}, \quad (\text{IV.12})$$

где K — константа кондуктометрической ячейки; $c_{\text{ПАВ}}$ — концентрация раствора ПАВ.

Результаты записывают в таблицу (табл. IV.1).

Таблица IV.1. Результаты кондуктометрических измерений

$c_{\text{ПАВ}}$, экв/л	$\sqrt{c_{\text{ПАВ}}}$	R , Ом	κ , См·м ⁻¹	λ , См·м ² /экв

Строят графики зависимостей $\lambda = f(\sqrt{c_{\text{ПАВ}}})$, $\kappa = f(c_{\text{ПАВ}})$ и находят ККМ исследуемого ПАВ.

Вариант 2. Определение ККМ по изменению поверхностного натяжения растворов ПАВ

Для проведения работы необходимы:

- прибор для определения поверхностного натяжения;
- мерные колбы емкостью 100 мл;
- пипетки емкостью 25 мл;
- раствор ПАВ, например, Triton X-100.

Готовят растворы ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора известной концентрации, как описано в варианте 1 работы. Поверхностное натяжение измеряют одним из методов, описанных в работе 1. Результаты измерений записывают в таблицу (табл. IV.2).

Таблица IV.2. Результаты измерений поверхностного натяжения растворов ПАВ

$c_{\text{ПАВ}}$, моль/л	$\ln c_{\text{ПАВ}}$	Наибольшее давление в пузырьке Δp или сила отрыва кольца F	σ , Дж/м ²

По полученным данным строят график зависимости $\sigma = f(\ln c_{\text{ПАВ}})$ и по излому кривой находят ККМ.

Работа 20

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАСТВОРОВ ПАВ

Цель работы:

определение зависимости мольной солюбилизации маслорастворимого красителя от концентрации ПАВ; определение ККМ методом солюбилизации.

Солюбилизация нерастворимых или малорастворимых в воде веществ, например углеводов, спиртов, фенолов, красителей, заключается в растворении их во внутренней части (углеводородных ядрах) мицелл ПАВ. В результате солюбилизации вещество равномерно распределяется между мицеллами и водной фазой. Процесс солюбилизации в растворах ПАВ включает стадии растворения солюбилизата в воде, диффузии его молекул к поверхности мицелл и проникновения внутрь мицелл.

В зависимости от строения молекул ПАВ и солюбилизата возможен различный характер их включения в мицеллу. Неполарные вещества (углеводороды) растворяются во внутренней углеводородной части прямых мицелл (рис. IV.7, а). Полярные вещества, например спирты, встраиваются в такие мицеллы, как это схематически показано на рис. IV.7, б.

Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и соответственно к увеличению их размеров. Процесс солюбилизации является медленным, равновесие может устанавливаться в течение нескольких суток. Перемешивание и повышение температуры ускоряют наступление равновесия. С ростом концентрации ПАВ солюбилизация растет, отражая перестройку мицелл в растворах, причем их насыщение солюбилизатом может не достигаться.

Контроль за солюбилизацией можно осуществлять различными методами. Рефрактометрический метод исследования солюбилиза-

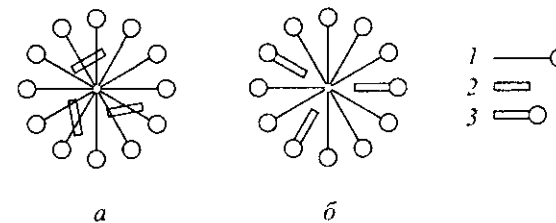


Рис. IV.7. Солюбилизация углеводов (а) и полярных веществ (б) в прямых мицеллах ПАВ:

1 — молекулы ПАВ, 2 — молекулы неполярного вещества, 3 — молекулы полярного вещества

ции основан на измерении показателя преломления растворов ПАВ в зависимости от содержания солюбилизированного вещества в растворе. Показатель преломления увеличивается и достигает постоянного значения для раствора, насыщенного солюбилизатором. Появление избыточных количеств углеводорода в водном растворе приводит к образованию эмульсии, поэтому резко возрастает мутность дисперсной системы. Это дает возможность контролировать солюбилизацию также турбидиметрическим методом.

Солюбилизирующую способность ПАВ часто оценивают с помощью олеофильных красителей (например, судан III, оранжевый ОТ). Такие красители, практически нерастворимые в воде, растворяются в гидрофобной части мицелл, окрашивая раствор. Интенсивность окраски раствора тем выше, чем больше количество коллоидно-растворенного красителя. Содержание солюбилизированного красителя определяют, измеряя оптическую плотность раствора. По оптической плотности с помощью калибровочного графика определяют количество солюбилизированного красителя в единице объема раствора S . Молярную солюбилизующую способность S_m данного раствора ПАВ рассчитывают как отношение полученного значения S к концентрации ПАВ:

$$S_m = S/c_{\text{ПАВ}} \quad (IV.13)$$

где $c_{\text{ПАВ}}$ — концентрация ПАВ в растворе, моль/л.

По концентрационной зависимости оптической плотности солюбилизированных растворов ПАВ можно определить ККМ, экстраполируя начальный участок кривой до пересечения с осью концентрации.

Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- фотоэлектроколориметр;
- конические колбы с пробками емкостью 50 мл;
- мерная колба емкостью 50 мл;
- воронки для фильтрования;
- бюретки или градуированные пипетки;
- фильтровальная бумага;
- раствор ПАВ, например, 0,2М раствор олеата натрия;
- краситель, например, судан III.

В конических колбах готовят 6—8 растворов ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора. В каждый приготовленный раствор ПАВ вносят 5—10 мг красителя (количество на кончике скальпеля). Колбы закрывают пробками, смеси перемешивают

интенсивным встряхиванием, выдерживают 40—60 мин и фильтруют через бумажный фильтр.

С помощью фотоэлектроколориметра измеряют оптическую плотность D каждого фильтрата, начиная с раствора минимальной концентрации, при определенной длине волны падающего света (например, для раствора с суданом III измерения проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм).

По калибровочной кривой [$D = f(c)$ для раствора красителя] находят молярную солюбилизующую способность S_m растворов ПАВ. Результаты исследования записывают в таблицу (табл. IV.3).

Таблица IV.3. Результаты исследования солюбилизации красителя в зависимости от концентрации ПАВ

$c_{\text{ПАВ}}$		Оптическая плотность D	$D_{\text{ср}}$	S_m
г/л	моль/л			

Для построения калибровочной кривой измеряют оптическую плотность растворов красителя (без ПАВ) в бензоле. Растворы готовят следующим образом. Точную навеску красителя (~10 мг) вносят в мерную колбу, приливают некоторое количество бензола, перемешивают и доводят объем раствора до метки бензолом. Из исходного раствора последовательным разбавлением готовят 5—6 растворов.

Строят графики зависимости D и S_m от концентрации ПАВ. Определяют ККМ путем экстраполяции начальных участков зависимостей на ось концентраций.

Работа 21

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ МОЛЕКУЛ ПАВ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ И МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Цель работы:

установление взаимосвязи между поверхностными и объемными свойствами водных растворов солей карбоновых кислот; определение зависимости поверхностной активности и ККМ от длины углеводородного радикала ПАВ; исследование влияния электролитов на ККМ; расчет работы адсорбции и работы мицеллообразования.

Свойства коллоидных ПАВ, такие как поверхностная активность, адсорбционная способность и способность образовывать мицеллы