

# Asszociációs kolloidok képződésének vizsgálata

Elméleti alap: Szántó Ferenc: *A kolloidkémia alapjai*, IX.1 – 3. fejezet.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Egy adott anyag c.m.c. értékének meghatározása több módszerrel, majd a módszerek eredményeinek összehasonlítása egymással és (ha lehetséges) irodalmi adatokkal.

## 1. Bevezetés

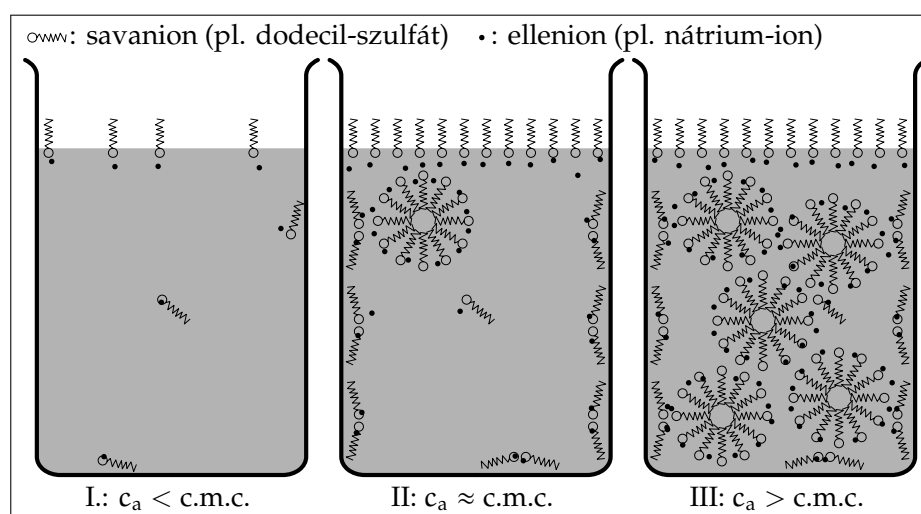
Ha egy olyan vegyületet akarunk feloldani, amely tartalmaz poláris és apoláris részt<sup>1</sup>, akkor az oldás során egyidőben egymással ellentétes kölcsönhatások érvényesülnek. Ha az oldószer poláris (pl. víz), akkor az oldott anyag poláris része kölcsönhatásba akar lépni az oldószerrel, míg az apoláris rész nem. Ez utóbbi jobban szeretne apolárisabb közegekkel kapcsolatba kerülni, mint pl. a vizes közeggel érintkező levegő, műanyag tartóedény, vagy nem elegyedő másik oldószer, pl. sebbenzin. E hatások eredményeként az oldott anyag a határfelületek(b)en próbál felhalmozódni úgy, hogy a részecske poláris része a poláris közeggel, az apoláris része pedig az apoláris közeggel érintkezik. Ezt szemlélteti az 1. ábra I. része. Az így viselkedő vegyületeket felületaktív anyagoknak, rövidebb nevükön tenzideknek nevezzük.

Növelve a tenzid analitikai koncentrációját, az amfipatikus részecskék továbbra is a határfelület(b)en próbálnak elhelyezkedni, így az oldat belsejében kisebb mértékben nő az oldott anyag egyensúlyi koncentrációja, mint ahogy az analitikai bemérésekből számolni lehetne. Ennek a jelenségnek sokféle másodlagos hatása is lehet, pl. ha a tenzid ionos, akkor az ellenion koncentrációja sem lesz homogén az oldatban, az is a határfelület közelében dúsul fel az elektrosztatikus vonzás miatt. Ez a folyamat addig folytatódhat, amíg a határfelület telített nem lesz az oldott anyagra nézve. Ezt az állapotot az 1. ábra II. része mutatja.

További oldódásra az oldandó anyagnak más módot kell találnia, hiszen a határfelület már megtelt. A tenzidek elkezdnek olyan összetett szerkezeteket képezni, amelyek belsejében az oldott anyag apoláris részei kapcsolódnak másodlagos kötésekkel egymáshoz, míg kifelé az egyedi molekulák poláris részei lépnek kölcsönhatásba a poláris oldószerrel.<sup>2</sup> Ezeket az összetett – általában 30–100 egyedi részecskéből álló – szerkezeteket micellának nevezik. Alakjuk változatos lehet, léteznek gömböt, hengert, réteget, tóruszt közelítő

<sup>1</sup>Az ilyen részecskéket amfilnek vagy amfipatikusnak (vagyis kettős oldhatóságúnak) nevezzük.

<sup>2</sup>Ha az oldószer apoláris, akkor természetesen mindez fordítva történik, belül lesznek a poláris részek. Ez főleg nem ionos tenzidekkel lehetséges, hiszen az ionos tenzidek poláris részei elektrosztatikusan taszítják egymást.



1. ábra. A felületi koncentráció és a micellaképződés változásának szemléltetése egy hosszú apoláris láncú, amfipatikus savanion sója analitikai koncentrációjának ( $c_a$ ) függvényében, víz–levegő határfelület, illetve víz tömbfázis esetén.

szerkezetek. Mivel a micellák mérete a kolloid mérettartományba (1–1000 nm) esik, ezért a fentiekben részletezett módon oldódó anyagokat, illetve azok micelláit asszociációs kolloidoknak is nevezik. A micellákat jelentős mértékben tartalmazó oldatot az 1. ábra III része szemlélteti.

Azt a koncentrációt, amelynél a micellák képződése jelentős – vagyis kísérleti módon kimutatható – mértékben elkezdődik, *kritikus micella koncentrációnak* nevezzük. Ez az érték jellemző az oldott anyagra, és az irodalom (a hivatalos  $c_M$  jelölés mellett) a c.m.c., C.M.C., cmc vagy CMC rövidítéseket használja az angol „critical micelle concentration” kifejezés alapján.

A legtöbb (akár magyar, akár angol nyelvű) tankönyv az előző bekezdés első mondatát használja a c.m.c. definíciójaként, de néhány gyakran használt mérési módszer a felület telítettségét vizsgálja, és ebből következtet a micellaképződésre. Ez azonban csak két ki nem mondott feltétel teljesülése esetén lehet érvényes:

1. A felület teljes telítődése a tenziddel ugyanannál az analitikai koncentrációnál következik be, amelynél a micellaképződés elkezdődik. Ez azonban nem szükségszerűen van így. A telítődés és a micellaképződés koncentrációtartománya részben átfedhet egymással, vagy ellenkezőleg; a micellaképződés még nem indul meg a felület telítésekor, ehhez nagyobb egyensúlyi tenzid koncentrációra van szükség. Ilyen esetekben más-más c.m.c. érték határozható meg attól függően, hogy a felületi telítettséggel vagy a micellák koncentrációjával arányos mennyiséget mérünk.
2. Azonos térfogatú és koncentrációjú minta felületének nagysága jelentősen változhat az alkalmazott kísérleti módszertől és elrendezéstől függően. Minden kísérletben van egy jellemző felület/térfogat arány ( $A/V$ ), amelytől a c.m.c. értéke függhet, de ettől az aránytól független a c.m.c. értéke a fenti definíció szerint.

Ezen pontatlanságok miatt a c.m.c. értéke nem annyira jól definiált, mint pl. egy moláris tömeg, moláris abszorbancia, stb., ahogy ezt a hivatalos IUPAC definíció<sup>[1]</sup> is tükrözi:

„Létezik egy viszonylag szűk koncentrációtartomány, amelynél kisebb koncentrációnál micella gyakorlatilag nem detektálható, és nagyobb koncentrációnál minden további hozzáadott tenzid gyakorlatilag teljesen micellává alakul. A tenzid oldatok sok tulajdonsága eltérő módon változik a koncentráció függvényében a fenti tartomány alatt, illetve felett. Ezen változások extrapolációja egy metszéspontot adhat a fenti koncentrációtartományban, amelynek koncentrációértékét kritikus micella koncentrációnak nevezzük. ... Mivel a különböző tulajdonságok mérése nem teljesen ugyanazt az értéket eredményezi, a c.m.c. meghatározására használt módszert egyértelműen meg kell adni.”

E definíció alapján, egyetlen mérés egy konkrét koncentrációt ad meg a c.m.c. értékeként. Több mérés együttes figyelembevétele azonban nem ezt az értéket pontosítja,<sup>3</sup> hanem egy koncentrációtartomány rajzolódik ki, amelynek bármely pontját tekinthetjük a c.m.c. értékének.

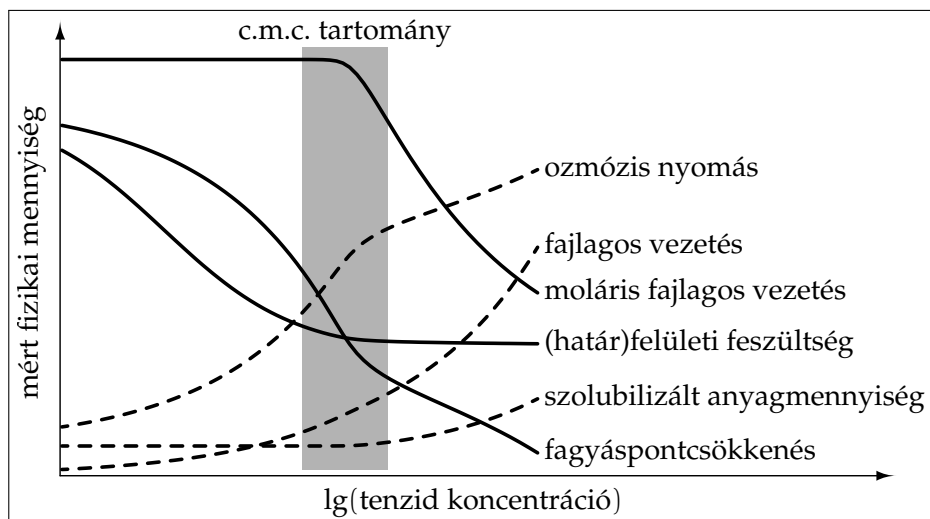
## 2. Kísérleti módszerek a c.m.c. meghatározására

A gyakran használt eljárások kísérleti görbéinek jellemző alakjait a 2. ábra mutatja be. Ezek a módszerek két nagy csoportba sorolhatók, amelyek közül az első csoportot azok alkotják, amelyek segítségével mért jel valamilyen módon a képződött micellák anyagmennyiségével arányosak.

### **Konduktometria:**

A módszer használhatósága azon alapul, hogy az ionos formában oldódó amfipatikus vegyületek vezetése jelentősen megváltozik, ha micellát képeznek. Ha a mért vezetést, fajlagos vezetést, moláris fajlagos vezetést, vagy ezek logaritmusát az oldott tenzid analitikai koncentrációjának (vagy logaritmusának) függvényében ábrázoljuk, akkor olyan görbét kaphatunk, amelynek töréspontja lehet a c.m.c. tartományában (ld. a 2. ábrát). Bár ez az egyik legtöbbet használt módszer, nagy hátránya, hogy csak ionos tenzidekre használható. Előnye a gyorsaság és a könnyű kivitelezhetőség.

<sup>3</sup>Mint ahogy az általában történt, pl. az egyetemes gázállandó, vagy az Avogadro állandó esetén.



2. ábra. A fontosabb c.m.c. meghatározási módszerek által kapható, tipikus alakú kísérleti görbék.

### **Kolligatív sajátságok mérése:**

A micellák képződésével az oldott részecskék száma máshogy változik az oldott anyag analitikai koncentrációjának függvényében, ahhoz képest, mintha az oldott anyag csak monomolekulás (nem aggregált) formában létezne. Ezek alapján elvileg bármilyen kolligatív sajátság mérése használható a c.m.c. meghatározására, de a gyakorlatban csak a fagyáspontcsökkenés és az oszmózis nyomás mérése terjedt el. A 2. ábra alapján látható, hogy ezek a módszerek jól meghatározható töréspontokat adnak.

### **Szolubilizáció:**

Egy adott oldószerben gyakorlatilag nem oldódó anyagok oldhatóságát nagymértékben megnövelheti a micellák képződése, ha a micella képes magába zárva oldatban tartani (vagyis szolubilizálni) az oldandó anyagot. A szolubilizált oldott anyag mennyiségének nagymértékű növekedése jelzi, hogy az oldatban jelentős mennyiségben vannak micellák. Ez a jelenség azonban erősen függ az oldószer, az oldandó anyag és az alkalmazott tenzid kémiai tulajdonságaitól, ezért a módszer alkalmazhatóságának határait nehéz megadni. A 2. ábra mutatja, hogy ebben az esetben nem töréspont, hanem egy görbe hirtelen emelkedése adja meg a c.m.c értékét.

A másik csoportot azok a módszerek alkotják, amelyek a tenzid felületi koncentrációjával arányos jelet adnak. Ezt pl. a határfelületi feszültség<sup>4</sup> (jele:  $\gamma$ ) méréssel követhetjük. Mivel a felületaktív anyagok a felületi feszültség értékét csökkentik drasztikusan, a felület telítődésekor ez a csökkenés megáll (ld. a 2. ábrát). A  $\gamma$ -lg c görbe csökkenő és vízszintes szakaszára illesztett egyenesek metszéspontja adja a c.m.c. értékét. A felületi feszültség meghatározására a következő módszerek használatosak:

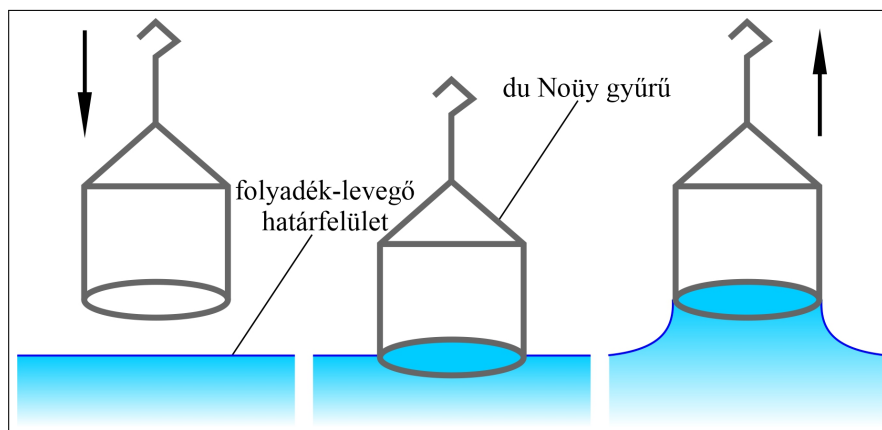
### **A felületi feszültség közvetlen mérése:**

A tenziométerek olyan mérőeszközök, amelyekkel a felületi feszültség közvetlenül mérhető. Többféle elven működhetnek, az egyik gyakori típus a du Noüy féle gyűrűkiszakítást használja fel (ld. a 3. ábrát). Az ilyen készülékek azt az erőt mérik, ami ahhoz szükséges, hogy egy felület(b)en lévő platina-irídium gyűrűt kiszakítsunk. A készülékek ezt az erőt átszámítják, és közvetlenül mN/m (vagy analóg) egységben jelzik ki.

### **Csepptömeg meghatározása:**

Köztudott, hogy a cseppek azért nem esnek le azonnal, mert a súly, a felhajtóerő és a felületi feszültség által a csepegtető peremén fellépő erő éppen kompenzálja egymást, így a csepptömeg egyenesen

<sup>4</sup>Definíció szerint a határfelületi feszültség a felület megnöveléséhez szükséges munka és a felületnövekedés hányadosa. A gyakorlat során kizárólag a levegő/folyadék határfelülettel foglalkozunk, ezért a határfelületi feszültséget egyszerűen felületi feszültségnek nevezzük. SI mértékegysége  $J/m^2$ , a gyakorlatban mN/m ( $=mJ/m^2$ ) egységben szokás megadni.



3. ábra. Folyadék–levegő határfelületi feszültség meghatározása du Noüy-féle gyűrűkiszakítós módszerrel. Bal oldal: a gyűrű közelítése a folyadék–levegő határfelülethez. Középső kép: a gyűrű a folyadék felületén. Jobb oldal: a gyűrű távolítása, illetve a kiszakítás előtti állapot.

arányos a  $\gamma$  értékével:

$$\frac{\gamma_{\text{oldat}}}{\gamma_{\text{oldószer}}} = \frac{m_{\text{egy csepp oldat}}}{m_{\text{egy csepp oldószer}}} \quad (1)$$

Eszerint, ha az oldószer felületi feszültségét ismerjük, akkor egyszerű tömegméréssel az oldat felületi feszültsége becsülhető széles koncentrációtartományban.

### 3. A gyakorlat kivitelezése

A laboratóriumi munka során kettő feladatot kell elvégezni. *Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond,* ezek a tenziométeres és a konduktometriás mérések. Az első esetben levegő/víz határfelületi feszültség, míg a második esetben elektromos vezetés meghatározása a cél.

Egy kilenctagú oldatsorozatot készítünk a gyakorlatvezető által kijelölt anyagból, ami 2,0–4,0 g nátrium-dodecyl-szulfát (NaDS,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$ ) vagy 0,5–1,0 g nátrium-dodecyl-benzol-szulfonát (NaDBS,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ) lehet. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor 2 g NaDS-t kell használni, és az 1. táblázat c. sorozatát kell elkészíteni. A vizsgálandó oldatsorozat elkészítése a mérésekhez a következő módon történik:

1. táblázat. A készítendő oldatsorozat 100 cm<sup>3</sup>-re hígítandó térfogatai.

sorozatjel	a.	b.	c.	d.	e.
$V_1/\text{cm}^3$	60	60	60	50	60
$V_2/\text{cm}^3$	60	60	60	50	60
$V_3/\text{cm}^3$	60	60	60	60	50
$V_4/\text{cm}^3$	60	50	50	60	40
$V_5/\text{cm}^3$	60	50	50	60	40
$V_6/\text{cm}^3$	60	50	40	60	40
$V_7/\text{cm}^3$	60	50	40	60	60
$V_8/\text{cm}^3$	60	50	40	40	60

1. Az oldatokat két 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombik segítségével készítjük el. Mindkét lombiknak (jelöljük ezeket **A**-val és **B**-vel) tisztának kell lennie az oldatkészítések előtt, de vizesek lehetnek.
2. Az **A** lombikban 100 cm<sup>3</sup> oldatot készítünk a gyakorlatvezető által kijelölt felületaktív anyagból az adott tömegben. Az oldatkészítés során ügyeljünk arra, hogy az oldat erősen habzik. Nem spriccelünk, csak a lombik belső fala mentén folytatjuk a desztillált vizet; csak óvatosan, oldalirányban rázzuk a lombikot; ha lehetséges, használjunk ultrahangos keverőt.
3. Az **A** lombikban lévő oldatból  $V_1$  térfogatot (ld. az 1. táblázatot) bemérünk a **B** lombikba egy megtisztított és átmosott pipetta segítségével.
4. Jelre töltjük a **B** lombikot.
5. Az **A** lombikban maradt oldatot félretesszük egy tiszta száraz Erlenmeyer-lombikba a későbbi mérésekre, majd tisztára mossuk az **A** lombikot (6–8-szoros átmosás).
6. A fenti 3–5. pontokat megismételjük úgy, hogy az **A** és **B** lombikok ciklusonként szerepet cserélnek, valamint az egymást követő ciklusokban a 3. pontban nem  $V_1$ -et, hanem  $V_2$ -t,  $V_3$ -at, stb. használjuk az 1. táblázat gyakorlatvezető által kijelölt sorából, vagyis változhat a hígítás mértéke.
7. A fenti eljárást annyiszor ismételjük, hogy 10 különböző koncentrációjú oldatunk legyen (beleértve a kiindulási oldatot és a desztillált vizet is).

Megmérjük az elkészített oldatok alábbi fizikai-kémiai tulajdonságait a megfelelő eszközökkel és a kijelölt módszerekkel. Legelőször mindig a desztillált vizet mérjük, és utána az oldatokat, szigorúan növekvő koncentráció sorrendjében.

#### **Felületi feszültség közvetlen mérése:**

A félretett oldatok felületi feszültségét megmérjük a tenziométerrel. Minden mérés előtt a mintatartó edényt átmoszuk 2–3-szor a mérendő oldat 1–2 cm<sup>3</sup>-ével, majd pontosan 20,0 cm<sup>3</sup> mérendő oldat felületi feszültségét mérjük meg. Az oldatsorozat megmérése után a mintatartó edény átmérőjét ( $d_{tm}$ ) is meg kell mérni egy vonalzó vagy tolómérő segítségével.

A műszer használatát a mellékelt leírás és a gyakorlatvezető segítségével sajátítjuk el a mérések előtt.

#### **Konduktometria:**

A desztillált vizet és a félretett oldatokat konduktométerrel vizsgáljuk. Mivel az elektród korábban kalibrálva lett, a cellaállandót a műszer tartalmazza és így közvetlen fajlagos vezetést ( $\kappa$ ) olvashatunk le. Viszont a leolvasott értékeket korrigálni kell a víz fajlagos vezetásával. A fajlagos vezetést kb. 10 cm<sup>3</sup> minta felhasználásával kell megmérni mindegyik oldat esetében.

Ahhoz, hogy a készített oldatok mennyisége elegendő legyen, az eszközöket minden esetben mossuk át a mérendő oldat kis részletével. A mérést követően visszamaradt oldatot használjuk fel a további mérés során. A mérések végén le kell olvasni a laboratórium hőmérsékletét.

## **4. A mérési adatok értékelése**

1. Számoljuk ki a víz felületi feszültségének ( $\gamma_v$ ) a Celsius fokban megadott hőmérséklet ( $t$ ) függvényében a  $\gamma_v(t) = -2,7 \times 10^{-4} \cdot t^2 - 0,1406 \cdot t + 75,657$  empirikus képlet alapján, mely megadja a mN/m mértékegységben kifejezett  $\gamma_v$  értékeket  $\pm 0,01$  mN/m pontossággal.
2. Ha a tenziométer nincs pontosan kalibrálva (a desztillált vízre mért adat jobban eltér az irodalmi adattól, mint  $\pm 0,5$  mN/m), akkor a tenziométerrel mért adatokat átszámítjuk a fentiek alapján, az irodalmi értéket alapul véve. Ha pl. az elméleti 72 mN/m érték helyett tiszta víznél 70 mN/m-t mérünk, az összes többi mért értéket is a 72/70 korrekciós tényezővel kell megszorozni.

2. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

$m_{\text{tenzid}} = \dots \text{ g}$ ,  $t = \dots \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{tm}} = \dots \text{ m}$ ,  $(A/V) = \dots \text{ 1/m}$ ,  $\kappa_0 = \dots \text{ S/m}$

c (M)	$\lg(c/M)$	$\gamma$ $(\frac{mN}{m})$	$\gamma_k$ $(\frac{mN}{m})$	$\kappa$ (S/m)	$\kappa_k$ (S/m)	$\Lambda_c$ ( $\text{S}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ )	$\lg \kappa_k$	$\lg \Lambda_c$

3. A mért, valamint a számolandó adatokat a 2. táblázatnak megfelelően foglaljuk össze, ahol a még nem definiált rövidítések a következők:  $c$  – moláris koncentráció,  $k$  – korrigált,  $A/V$  – a mért folyadék felület/térfogat aránya,  $\kappa$  – fajlagos vezetés,  $\kappa_0$  – tiszta oldószerre vonatkozó érték,  $\Lambda_c$  – moláris fajlagos vezetés.
4. A tenziométerrel meghatározott adatokat használva készítsük el a  $\gamma$ – $\lg c$  diagramot, és a módszerek leírásánál bemutatott módon határozzuk meg az adott felületaktív anyag c.m.c. értékét/tartományát moláris koncentrációban kifejezve.  
A konduktometriás mérés esetén a  $\lg \Lambda_c$ – $\lg c$  és a  $\lg \kappa_k$ – $\lg c$  ábrát készítsük el egy diagramon, két különböző  $y$ -tengelyt használva.
5. Hasonlítsuk össze az eltérő mérési módszerrel kapott görbéket és c.m.c. értékeket, és próbáljuk meg az (esetleg jelentős) eltéréseket értelmezni.

## Hivatkozások

- [1] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.

## Ellenőrző kérdések

1. Mit nevezünk amfipatikus vagy amfilil vegyületnek?
2. Mit nevezünk tenzidnek?
3. Ismertesse 4–5 mondatban a micellaképződés mechanizmusát!
4. Milyen feltételeknek kell teljesülni, hogy a felület telítettségéből a micellaképződésre következtethessünk?
5. Definiálja a kritikus micella koncentrációt!
6. Ismertesse 2–2 mondatban azokat a c.m.c. meghatározási módszereket, amelyeknél a mért jel a micellák anyagmennyiségével arányos!
7. Ismertesse 2–2 mondatban azokat a c.m.c. meghatározási módszereket, amelyeknél a mért jel a felület telítettségével arányos!
8. Írja le 4–5 mondatban, hogyan készíti el az méréshez az oldatsorozatot!
9. Egy tenzid törzsoldat készítéséhez 2,3 g NaDS-t oldunk fel és töltünk jelre egy 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban (**A**-lombik). Az első hígítási lépés során 60 cm<sup>3</sup>-t kipipettázunk ebből az oldatból egy **B**-vel jelölt 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba, majd a lombikot desztillált vízzel jelre töltjük. Mekkora az **A**-lombikban maradt törzsoldat, és a **B**-lombikban készített hígított oldat molaritása?  $M_r(\text{NaDS}) = 288,4$
10. Egy tenzid törzsoldat készítéséhez 2,3 g NaDS-t oldunk fel és töltünk jelre egy 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban. Az első hígítási lépés során 50 cm<sup>3</sup>-t kipipettázunk ebből az oldatból egy tiszta, 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba, majd a lombikot desztillált vízzel jelre töltjük (azaz kétszeres hígítású oldatot állítunk elő). Ebből ismét kipipettázunk 50 cm<sup>3</sup>-t egy következő 100 cm<sup>3</sup>-es lombikba és azt is jelre töltjük, és így tovább. Hányad része lesz a 6. hígítás során előállított oldat molaritása a törzsoldaténak, és mekkora ennek értéke?  $M_r(\text{NaDS}) = 288,4$
11. Írja le 4–5 mondatban, hogyan készíti ábrát a mért adataiból!