

2a. gyakorlat

SZILÁRD/FOLYADÉK HATÁRFELÜLETI ADSZORPCIÓ

2.1. Elméleti bevezető: adszorpció híg oldatokból szilárd adszorbenseken

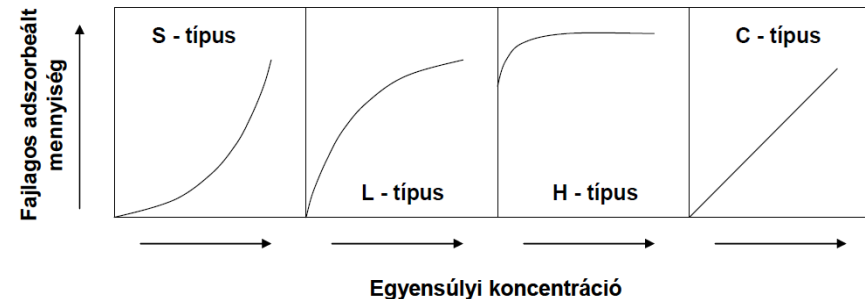
Folyadékfázisból történő adszorpció esetén az adszorbens felülete mindig teljesen borított a folyadék molekuláival. A felületi erőhatások következtében megváltozik a határfelületi fázisban a komponensek aránya a vele egyensúlyban lévő folyadék halmazállapotú tömbfázishoz képest. Az adszorpciós folyamatok mennyiségileg jellemezhetők az egységnyi tömegű adszorbens határrétegében felhalmozódott adszorptívum (az oldatfázis ugyanazon térfogatában jelenlevő anyaghoz képesti többlet) anyagmennyiségének meghatározásával. Híg oldatok esetében ez a fajlagos (azaz egységnyi tömegű szilárd fázis által) adszorbeált többlet anyagmennyiség leírható az (1) összefüggéssel:

$$n^{\sigma(v)} = \frac{V(c_0 - c)}{m} \quad (1)$$

ahol c_0 az oldott anyag koncentrációja¹ adszorpció előtt (kiindulási koncentráció), c adszorpció után (az egyensúlyi oldat koncentrációja), V az oldat térfogata, m pedig az adszorbens tömege. Az adszorpciót a mennyiségi viszonyok szempontjából adszorpciós izotermákkal jellemezhetjük. Ezek állandó hőmérsékleten és egyensúlyi állapotban az egységnyi tömegű adszorbens által adszorbeált anyagmennyiség és az oldatfázis egyensúlyi összetétele közötti kapcsolatot jelentik. Giles és munkatársai osztályozták a híg oldatokból történő adszorpció esetén kapott függvényeket. A kísérleti izotermák kezdeti szakaszának alakja szerint

¹ „c”-vel gyakran nem a moláris mennyiséget, hanem a tömegkoncentrációt jelöljük. Utóbbi esetben az adszorbeált mennyiségek mértékegysége is más, pl. mg/g. Itt a mértékegységekkel természetesen nem lehet egyszerűsíteni, mert az egyik tömeg az adszorbátumra, a másik az adszorbensre vonatkozik. Az adszorptívum felületigénye (A_m) is megadható többféleképpen: nm²/molekula, m²/μmol, m²/mg, stb.

megkülönböztetnek S-, L-, H- és C-típusúakat (2.1. ábra). Ezek az osztályok az adszorptívum adszorbenshez való kötődési erősségét, affinitását mutatják (részletek a Határfelületek és nanostruktúrák MSc kurzuson).



2.1. ábra: Híg oldatokra vonatkozó adszorpciós izoterma-típusok (Giles-féle izotermaosztályok)

Híg oldatokból történő adszorpció esetén $n^{\sigma(v)}$, az adszorbeálódó komponens ún. térfogati redukált többlete, közel azonos n^s -sel, a komponens tényleges anyagtartalmával az adszorpciós rétegben. A felületi borítottság (θ) $n^{\sigma(v)}$ és a monomolekulás borítottsághoz tartozó adszorbeált anyagmennyiség ($n_m^{\sigma(v)}$) hányadosa. Állandó hőmérsékleten a felületi borítottság és az adszorptívum oldatfázisbeli koncentrációja között gyakran a (kísérleti izotermákra jól illeszthető) (2) összefüggés áll fenn (Langmuir-izotermaegyenlet):

$$\theta = \frac{n^{\sigma(v)}}{n_m^{\sigma(v)}} = \frac{c}{K + c} \quad (2)$$

Ha $1/n^{\sigma(v)}$ -t $1/c$ függvényében ábrázoljuk, akkor a Langmuir-egyenlet érvényessége esetén egyenest kapunk, mely az ordinátát $1/n_m^{\sigma(v)}$ értéknél metszi. Ekkor az adszorptívum felületigénye (A_m) ismeretében az adszorbens fajlagos felülete kiszámítható ($a^s = n_m^{\sigma(v)} \times A_m$).

Az oldat adszorpció jellegét nagymértékben befolyásolja az, hogy az adszorbeálódó komponens ionos szerkezetű-e vagy sem. Ezen az alapon különböztetünk meg elektrolit- és nemelektrolit-adszorpciót. Az adszorpció mértékét egyaránt befolyásolhatja az adszorbens, az adszorptívum és a

közeg anyagi minősége. Több oldott anyag egyidejű adszorpciója esetén a komponensek kisebb mértékben adszorbeálódnak, mint külön-külön, bár az adszorpció mértékének sorrendje ugyanaz, mint az egyes komponensek különálló oldataiban. Ez az alapja a szelektív adszorpció, ill. kromatográfias elválasztási műveleteknek. Az oldat adszorpciót az adszorbens és az adszorptívum mennyiségi aránya is befolyásolja. A fajlagos adszorbeált mennyiség csökken az adszorbens tömegének növekedésével állandó kiindulási koncentráció esetén (Krocker-összefüggés). Ennek gyakorlati szempontból is megnyilvánuló jelentősége a textilfestésben van. A textilanyag által megkötött festék mennyisége attól függ, hogy a festékfürdőben mennyi a festendő anyag tömege, vagyis milyen az ún. fürdőarány (a festék anyagmennyiségének és a textil tömegének viszonya).

Az oldat adszorpció alkalmas síkfelületű adszorbensek fajlagos felületének közelítő meghatározására is. Pórusos szorbensek esetén az adszorptívum megfelelő kiválasztásával a pórusméretre következtethetünk. Míg kisméretű molekulákkal – pl. fenollal – végzett adszorpció mérésnél az összes felületet, addig metilénkéssel vagy kongóvörössel csak a nagyobb pórusok felületét határozhatjuk meg. A festékek (pl. a metilénkék) adszorpciója számos adszorbens (szén, cellulóz, szilikagél, alumínium-oxid, agyagásványok) vizsgálatára alkalmas. A gyakorlatban ez a módszer annyira elterjedt, hogy sok adszorbent közvetlenül az ún. „metilénkék titer”-rel, az 1 g adszorbens által adszorbeált metilénkék anyagmennyiségével jellemezzük. **Gyakorlati tapasztalatok alapján 1 mg metilénkék felületigénye 1 m²** (moláris felületigénye 319850 m²/mol – ez kb. 45 futballpályányi területnek felel meg!).

2.2. Az oldatadszorpció izotermák meghatározásának fontosabb gyakorlati vonatkozásai

Az oldatadszorpció izotermák megszerkesztéséhez „mindössze” az adott hőmérsékleten, több különböző egyensúlyi oldatkoncentráció mellett meghatározott (ill. ezekhez tartozó) fajlagos adszorbeált többlet anyagmennyiségek ismeretére van szükség. Ezen adatok pontos meghatározása alapvetően analitikai kémiai feladat, de még az egyszerűbb

szilárd-folyadék adszorpciók rendszerek is rejtenek magukban néhány jellemző buktatót; a kísérlet sikeres végrehajtása némi kolloidkémiai gyakorlatot, tapasztalatot igényel. Az ezekkel kapcsolatos legfontosabb tudnivalókat az alábbiakban részletezzük.

Az oldatadszorpció vizsgálatok során a következő három kísérleti lépést végezzük el:

- 1) **A szilárd anyag immerziója (bemerítése) az adszorptívumot tartalmazó folyadékfázisba.** Az adszorbens minták pontosan ismert tömegét ismert térfogatú és koncentrációjú oldatokban szuszpendáljuk. Előkísérletek hiányában a konkrét tömeg-, térfogat-, ill. koncentrációértékeket legfeljebb nagyságrendileg lehet előzetesen becsülni, mert ezek a paraméterek igen jelentősen függenek a fajlagos adszorbeált mennyiségtől és az analitikai lehetőségektől. A felhasznált mennyiségeket meghatározza továbbá az adszorptívum ill. adszorbens elérhetősége, ára, a rendelkezésre álló kísérleti eszközök, stb.²

Az adszorpciók egyensúly beállításának idejét alapvetően az határozza meg, hogy milyen sebességgel érik el az adszorptívum molekulái az adszorbens felületét, mert a felület közeli molekulák megkötődése ennél általában sokkal gyorsabb folyamat. Az oldott molekulák diffúziója makroszkopikus távolságokra lassú, ezért a felület és az adszorptívum érintkezését keveréssel vagy rázással segítjük elő. Ezen kívül az egyensúly eléréséhez szükséges idő az adszorptívum és az adszorbens anyagi minőségének, valamint azok kolloid szerkezetének (pl. makromolekulák konformációjának, koherens kolloid vagy durva diszperz halmaz szerkezetének) is függvénye. Pórusos adszorbensek (pl. aktív szenek) esetén ugyanis az adszorbens pórusain belüli felületi helyeket az oldatfázis keveredésével nem, csak a pórusokon keresztül történő diffúzióval közelíthetjük meg az adszorptívum molekulái. Az adszorpció vizsgálatok során először célszerű kísérletileg meghatározni az

² „Ökölszabályként” célszerű az adszorbensből 0,1-1 g-nyi, az adszorptívum kb. 0,01-10 mM-os oldatából néhányszor 10 cm³-nyi mennyiséget kimérni, ha az adszorbeált mennyiség nagyságrendjéről sincs becsülésünk.

adszorpciós időt. Általános szabályként érvényes, hogy síkfelületű, vagy makropórusos³ adszorbensek esetén az egyensúly kb. egy óra alatt beáll, míg mezopórusos anyagok esetén (a pórusmérettől, ill. az adszorbeálódó molekulák méretétől függően) ehhez több napra is szükség lehet. Mikropórusos anyagok esetén az adszorptívum molekuláinak anyagtranszportja többnyire gátolt.

- 2) **Az adszorbens elválasztása az egyensúlyi oldattól.** Az adszorbenst diszperzitás-fokától függően dekantálással, szűréssel, centrifugálással vagy ultraszűréssel különíthetjük el az egyensúlyi oldattól. A szilárd fázis teljes eltávolítása rendkívül fontos, mert amennyiben szuszpendált kolloid részecskék maradnak a folyadékfázisban, akkor annak látszólagos fényelnyelését (különösen az UV-tartományban) megnövelik intenzív fényszórásuk miatt, és ezzel az egyensúlyi oldatkoncentrációt jelentősen túl, míg az adszorbeált mennyiséget jelentősen alábecsülhetjük. Szűrés esetén olyan membránt kell választani, amelyen az adszorptívum megkötődése nem számottevő. Hosszan tartó centrifugálás esetén a centrifugacsöveket le kell zárni a párolgási veszteség elkerülése végett.
- 3) **Az egyensúlyi oldat koncentrációjának meghatározása.** Az analitikai módszer kiválasztásakor figyelembe kell venni annak kimutatási határát, szelektivitását, stb. A leggyakrabban (kromofór csoportokat tartalmazó adszorptívumok esetén) alkalmazott módszer a spektrofotometria, amely viszonylag egyszerű, de ügyelni kell arra, hogy az adszorptívum moláris abszorbanciája és elnyelési hullámhossza az adszorpció során ne változzon. Ennek kiküszöbölése céljából állandó pH és ionerősség mellett célszerű dolgozni, amely egyébként is kívánatos a vizes kolloid rendszerek vizsgálata során (a felületi töltésállapot változásának kiküszöbölésére). Figyelembe kell venni azt is, hogy a

háttélektrolitnak is lehet fényelnyelése, így pl. UV-tartományban elnyelő nitrátsókat csak a látható tartományban adszorbeáló adszorptívum esetén alkalmazhatunk ionerősség-beállításra.

2.3. A gyakorlat célja

A szilárd/folyadék határfelületi adszorpció tanulmányozásának, az adszorbeált anyagmennyiségek és adszorbensek fajlagos felületének meghatározásának igen jelentős gyakorlati aspektusai vannak, felhasználási területe kiterjedt. A teljesség igénye nélkül az adszorpciónak szerepe van az elválasztási és tisztítási eljárásokban, a bányászatban (pl. kőolaj-kitermelés), ipari technológiákban (pl. textilipar), környezetvédelemben (pl. nehézfémzennyezők, mérgező anyagok eltávolítása talajból, ivó- és szennyvizekből), vagy gyógyszeriparban (pl. biomolekulák megkötése hordozókon, szabályozott hatóanyag-leadás), a katalízisben (katalizátor prekursorok megkötése szilárd hordozók felületén), stb.

A gyakorlat során a hallgatók az adszorpciós folyamat jellemzésére szolgáló izotermák meghatározásának alapjait tanulják meg egy viszonylag egyszerű és könnyen kezelhető kísérleti rendszer vizsgálatával.

2.4. Híg festékoldatok (metilénkék, MK) adszorpciója cellulózon

Eszközök: 7 db 100 cm³-es (száraz!) Erlenmeyer-lombik, 7 db 20 cm³-es (száraz!) kémcső, kémcsőállvány, laboratóriumi szögcentrifuga, 1 db 20 cm³-es osztott pipetta (MK törzsoldathoz), 1 db 10 cm³-es osztott pipetta (elektrolitoldathoz), 3 db 100 cm³-es főzőpohár, 1 db 25 cm³-es büretta, spektrofotométer polisztirol küvettákkal.

Anyagok: Cellulóz (fogászati tampon), ismert koncentrációjú metilénkék-törzsoldat, elektrolitoldatok (NaCl, KNO₃), sósav- és mosószeroldat, ioncserélt víz.

A kalibrációhoz szükséges eszközök: 6 db 20 cm³-es (száraz!) kémcső, kémcsőrázó, 3 db osztott pipetta (1,2 és 5 cm³-es), 1 db 100 cm³-es főzőpohár, 100 és 50 cm³-es mérőlombik, 1 db 10 cm³-es hasas pipetta

³ A szilárd halmazokban található pórusok méret (d, átmérő) szerinti osztályozása a IUPAC ajánlása alapján: d < 2 nm: mikropórusok (pl. zeolitok, agyagásványok, aktív szenek), 2 nm < d < 50 nm: mezopórusok (pl. aktív szenek, szilikák), d > 50 nm: makropórusok (pl. szinterelt fémek, kerámiák)

Figyelem! A feladatot (a Pockels-kísérlettel együtt) esetenként két hallgató végzi párhuzamosan. Mivel mindketten ugyanazzal a fotométerrel fognak dolgozni, az adszorpciós mérést kezdje az egyik hallgató, majd cseréljenek és a még el nem végzett gyakorlattal folytassák! A gyakorlat elején **ellenőrizzük**, hogy az Erlenmeyer-lombikok és a kémcsövek tökéletesen **szárazak-e**; ha nem, jelezzük a technikusnak vagy a gyakorlatvezetőnek!

0,01 g pontosságú mérlegen mérjük ki papírcsónakokba hétszer a gyakorlatvezető által megadott (1-2 g közötti) tömeget a cellulózmintából. Az egyes adszorbens-minták tömegei kissé eltérhetnek, de a pontos tömegeket jegyezzük fel! Az ismert koncentrációjú MK törzsoldatból készítsünk ionmentesített vizes hígítással a 7 db Erlenmeyer-lombikban $50,0 \text{ cm}^3$ térfogatú, $20\text{-}120 \text{ mg/dm}^3$ tömegkoncentrációjú oldatokat! A hallgatónak lehetősége van ezen tartományon belül az adott koncentrációk kiválasztására. Célszerű egyenletes léptékben növekvő értékeket választani, de a választott koncentrációértékeket „sűrítethetjük” annak megfelelően, hogy 1 g vagy 2 g körüli-e az adszorbens tömege (kisebb tömegek esetén kisebb kiindulási koncentrációkat kell beállítani). Az oldatkészítésnél ügyeljünk arra is, hogy azok háttérelektrolit-koncentrációja állandó (a gyakorlatvezető által megadott) érték legyen; ehhez a kiadott elektrolit-törzsoldatokat kell használni. Az osztott pipettákat a metilénkék- ill. az elektrolitoldat, a bürettát a víz kiméréséhez használjuk!

Az elkészített festékoldatokba külön-külön tegyük bele **késedelem nélkül**⁴ a rétegekre szétválasztott cellulózmintákat, és 5-10 percenként enyhe rázogatással keverjük fel a leülepedett szilárd fázist! A várakozási idő alatt készítsük el az egyensúlyi koncentráció meghatározásához szükséges fotometriás kalibráló oldatokat (a következő bekezdés útmutatása szerint)! Egy óra múlva öntsünk le az adszorbenssel egyensúlyban levő festékoldatokból kb. $20\text{-}20 \text{ cm}^3$ -nyit kémcsövekbe, ezt követően centrifugáljuk le az oldatot a szögcentrifugával! A diszpergált cellulózsálak teljes eltávolítását ellenőrizzük szabad szemmel és

lézerceruzával! Szemmel látható zavarosság nagy mennyiségű diszpergált szilárd anyag jelenlétére utal. Ha az oldatunk már látszólag kristálytiszta, de látszik a lézernyaláb fényútja, akkor sokkal kevesebb cellulózszál maradt a szuszpenzióban. A centrifugálást addig folytassuk, míg a fényút már nem észlelhető!

A fotometriás mérés analitikai mérőgörbéjének meghatározásához ismert koncentrációjú kalibráló-oldatsorozat elkészítésére van szükség. A kiadott kémcsövekbe készítsünk $10\text{-}15 \text{ cm}^3$ térfogatban $1\text{-}5 \text{ mg/dm}^3$ tömegkoncentrációjú MK-oldatokat (legalább hatpontos kalibráció, a metilénkéket nem tartalmazó oldattal együtt)! Mivel a tömény törzsoldatból a kis térfogatok közvetlen bemérése nagy kísérleti hibával terhelt, először készítsünk tízszeres hígítást a törzsoldatból! A kalibrálóoldatok elektrolittartalma egyezzen meg az adszorpciós kísérlet során vizsgált oldatokéval, tehát ne feledkezzünk el a megfelelő sóoldatoknak a kalibráló oldatokhoz történő hozzáadásáról sem! Mérjük meg a kalibráló oldatok abszorbancióját 663 nm hullámhosszon! Összehasonlító oldatként ne ionmentesített vizet, hanem a megfelelő koncentrációjú elektrolitoldatot használjuk!

Ezt követően a diszpergált adszorbenstől megtisztított egyensúlyi oldatok abszorbancióját is mérjük meg! Tisztított küvettát használjunk! Végezzünk három párhuzamos mérést a kisebb egyensúlyi koncentrációktól a várhatóan nagyobb koncentrációk felé haladva! Szükség esetén (kalibráción kívül eső abszorbanancia) hígítsuk az egyensúlyi oldatokat, ehhez tiszta kémcsövet kérjünk a technikustól!

Eszközök tisztítása: A MK készségesen adszorbeálódik az üveg- és műanyagesszközök felületén is. Meleg vízzel, súrolószerrel az Erlenmeyer-lombikok könnyen tisztíthatók. A műanyag küvettákat az egyes méréssorozatok között híg sósavoldattal, majd vízzel öblítsük át!

⁴ A hét mintát maximálisan 1-2 perc eltéréssel kényelmesen hozzá lehet adni a megfelelő folyadékfázishoz. A nagyjából egyidejű bemerítés célja az egyes minták adszorpciós idejének állandó értéken tartása.

2.5. A mérési eredmények kiértékelése

1. Szerkesszük meg a kalibrációs görbét! Illesszünk egyenest a görbe kezdeti szakaszára (ha az adatpontok a teljes tartományban jól illeszkednek, vegyük figyelembe mindegyik mérési pontot)! A hitelesítő egyenes segítségével határozzuk meg a festékoldatok egyensúlyi koncentrációit!
2. Számítsuk ki az adszorbeált metilénkék mennyiségét ($n^{\sigma(v)}$) mg/g egységben az (1)-es összefüggéssel és ábrázoljuk az egyensúlyi koncentráció függvényében!
3. Ábrázoljuk az adszorbeált mennyiség vs. c_1 függvényt a Langmuir-egyenlet linearizált formájának megfelelően is, és határozzuk meg grafikusán a monomolekulás borítottsághoz tartozó adszorbeált anyagmennyiséget (a monomolekulás adszorpció kapacitást)! Ennek segítségével számoljuk ki az adszorbens fajlagos felületét (a_s) m²/g egységben!

Az eredményeket foglaljuk össze az alábbi táblázat szerint:

m (g)	c_0 (mg/dm ³)	A (663 nm)	H*	c (mg/dm ³)	1/c (dm ³ /mg)	$n^{\sigma(v)}$ (mg/g)	1/ $n^{\sigma(v)}$ (g/mg)
----------	--------------------------------	---------------	----	----------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------

*H: hígítás, a hígított oldat térfogata/az egyensúlyi oldat térfogata

Ellenőrző kérdések

1. Mit értünk adszorpció alatt? Írjon fel 1-1 olyan gyakorlati alkalmazási területet, ahol a szilárd/gáz, a szilárd/folyadék és a folyadék/gáz adszorpciónak fontos szerepe van!
2. Mi a különbség a fiziszorpció és a kemiszorpció között? Legalább három aspektust fogalmazzon meg!
3. Definiálja a felületi borítottságot!
4. Mit nevezünk adszorpció izotermának? (Sematikusan ábrázoljon egy tetszőleges S/L adszorpció izotermát!)

5. Mi a termodinamikai oka annak, hogy a fiziszorbeálódó gázok adszorpciója exoterm folyamat?
6. Írja fel a Langmuir-típusú adszorpció izoterma S/L határfelületre vonatkozó egyenletét a benne szereplő változók megadásával!
7. Milyen közelítések mellett érvényes a Langmuir-izoterma?
8. Definiálja a fajlagos felületet! Hogyan számítható ki a fajlagos felület az adszorpció kísérlet alapján? Ne a kísérleti lépéseket írja le, hanem az abból származó adatok alapján a számoláshoz alkalmazandó képletet vagy elvet!
9. Adszorpció egyensúly esetén az egyes komponensek parciális moláris szabadentalpiája az oldatfázisban nagyobb, kisebb, vagy egyenlő-e a határfelületi rétegben felhalmozódott komponensek parciális moláris szabadentalpiájával?
10. Hogyan számolható ki az adszorpció többlet anyagmennyiség híg oldatokból történő adszorpció esetén?
11. Milyen paraméterek befolyásolják az oldott anyag adszorpcióképességét (legalább 4 példa)?
12. Milyen tulajdonság vizsgálatával lehet követni a metilénkék megkötődését vizes oldatból szilárd adszorbenseken? Írjon példát olyan adszorptívumra, amelyre ez a módszer nem alkalmazható!

2b. gyakorlat**MONOMOLEKULÁS FILM VIZSGÁLATA FOLYADÉK/GÁZ
HATÁRFELÜLETEN****2.6. Elméleti bevezető: molekuláris vékonyrétegek**

Folyadékok felületén az aszimmetrikusan poláris molekulák orientált monomolekulás filmet képezhetnek. A határfelületi réteg kialakulhat „alulról”, a folyadékfázis (ún. szubfázis) felől az oldott anyag adszorpciója, vagy „felülről”, a gázfázis felől rávitt oldat szétterülése révén. A monomolekulás felületi hárták az anyagi minőségtől, a felületi koncentrációtól és a hőmérséklettől függően kétdimenziós gázként, folyadékként vagy szilárd testként viselkednek. A felületi koncentrációt az oldott anyag adszorpciója esetén a határfelülettel egyensúlyban levő tömbfázis oldottanyag-koncentrációja befolyásolja (egyensúlyi, ún. Gibbs-monorétegek). A szétterüléssel előállított oldhatatlan monorétegek ugyanakkor nincsenek egyensúlyban a szubfázissal (a szubfázis és a határfelület között nincs dinamikus egyensúlyra vezető molekula-transzport). A felületi koncentrációt ebben az esetben az ún. terítőoldat térfogatával és koncentrációjával (azaz a határfelületre felvitt anyagmennyiséggel), ill. a képződött molekuláris réteg összterületével (a Langmuir-féle filmmérlegben mozgatható lécek segítségével) lehet szabályozni.

Az oldhatatlan monomolekulás rétegeket (a L/G határfelületen „úszó”, angolul „floating” vékonyrétegeket) régóta ismerik (pl. a japán „sumi-nagashi” papírfestési technikában). Tudományos vizsgálatuk Franklin megfigyeléseivel, majd Pockels kísérletével kezdődött. Ebből fejlődött ki a Langmuir-Blodgett (LB) technika, amellyel az adszorpciósi rétegek szerkezetére, a molekulák irányítottságára, felületigényére és alakjára, továbbá a molekulák közötti kölcsönhatásokra következtethetünk (pl. alkalmas biológiai membránok modellezésére). Az LB-módszerrel előállított rendezett polimolekulás vagy részecske-filmek elsősorban optikai tulajdonságaik miatt számítanak gyakorlati érdeklődésre pl. szemüvegek, fényképezőgép-lencsék antireflexiós (tükröződésgátló) bevonataként, elektrotechnikában (optikai hullámvezetőként), stb.

A Pockels-kísérlet során vízben rosszul oldódó felületaktív anyagot oldunk illékony, apoláris vagy gyengén poláris oldószerben (pl. kloroformban, dietil-éterben). Ennek ismert mennyiségét óvatosan rárétegezzük a tiszta folyadékfázisra. Az oldószer gyors elpárolgása után a felületaktív anyag megfelelő módon (poláris fejcsoport a szubfázis, a szénhidrogénlánc a levegő felé) orientált monomolekuláris rétege keletkezik a levegő/víz határfelületen. A monomolekulás réteget láthatóvá lehet tenni a felületre előzetesen finom rétegben felvitt talkumszemcsékkel; ezek szerepe az is, hogy a rendelkezésre álló határfelületet teljes mértékben kitöltő (2D gázként viselkedő) monoréteget komprimálják. A komprimált film teljes felületének, és az azt alkotó molekulák össz mennyiségének hányadosa a molekuláris felületigényt adja meg. A határfelületi film komprimálása, összenyomása szoros illeszkedésű molekulákból felépülő monoréteggé a Pockels-kísérlettel viszonylag nehezen reprodukálható, így a számolt felületigény-értékek csak jó közelítést adnak a valódi értékre, amelyet pontosabban Langmuir-mérleggel lehet meghatározni. Nem minden amfifil molekula alkalmas oldhatatlan monorétegek előállítására. Ehhez ugyanis a molekula hidrofil és hidrofób része(i) közötti egyensúlynak (a tenzid HLB-értékének) megfelelőnek kell lennie. Amennyiben az alkilánc túl rövid, a molekula fokozatosan beoldódik a szubfázisba. A beoldódás sebessége az oldhatóságon kívül a monorétegre kifejtett oldalirányú nyomástól is függ. Ha a fejcsoport kevésbé poláris, a szétterülő molekulák – egymással való kedvezőbb kölcsönhatásuk miatt – nem monomolekulás, hanem polimolekulás rétegeket képeznek.

2.7. A gyakorlat célja

A gyakorlat során a hallgatók a monomolekulás filmek előállítási, ill. a monoréteg-képző vegyületek felületigényének meghatározási módszerei közül a legegyszerűbbet (Pockels módszerét) tanulmányozzák. A rendezett mono-és polimolekulás rétegek depozíciójára (leválasztására) alkalmas Langmuir-mérlegeket ennek kísérleti továbbfejlesztésével tervezték meg, de elvi alapjai ugyanazok. A kísérlet egy igen szemléletes példa arra is, hogy lehetséges igen egyszerű, olcsó eszközök felhasználásával, de ötletes módszerrel olyan anyagi jellemzők (pl. a felületigény, molekulaméretek) viszonylag pontos meghatározása, amely még nagyműszeres módszerekkel sem könnyen valósítható meg.

2.8. Monomolekulás filmek előállítása Pockels módszerével

Eszközök: 1 db Petri csésze, vagy szélesebb kristályosító tál, 1 db 50 vagy 100 µl-es mikropipetta (ún. Hamilton-fecskendő), vasháromláb, üveglap, 60 µm-es lyukbőségű szita

Anyagok: szerves savak (sztearinsav, palmitinsav, mirisztinsav, laurinsav) dietil-éteres oldatai, talkum por

Figyelem! A feladatot (az oldatadszorpciós kísérlettel együtt) esetenként két hallgató végzi párhuzamosan. Mivel mindketten ugyanazzal a fotométerrel fognak dolgozni, a Pockels-kísérletet kezdje az egyik hallgató, majd cseréljenek és a még el nem végzett gyakorlattal folytassák!

A hallgató 2 db milliméterpapírt és alkoholos filctollat hozzon magával!

A kísérlet megkezdése előtt a petricsészét mossuk el súrolószerrel, majd öblítsük le jelentős mennyiségű (lehetőleg meleg!) csapvízzel az üveg felületén adszorbeálódott tenzid eltávolításának céljából! A petricsészét ezután töltjük kb. 2/3 részéig hideg vezetéki vízzel⁵, majd szitáljunk a tiszta vízfelületre egyenletes rétegben talkumport. A talkum szemcsék ne fedjék be teljesen a víz felszínét, csak laza réteget képezzenek.⁶ Ezután következik

⁵ A Pockels-kísérlet azon ritka esetek közé tartozik, ahol a csapvíz alkalmasabb, mint az ionmentesített víz. Ennek oka az, hogy az ionmentesített vízben a gyengén savas fejcsoportot tartalmazó zsírsavmolekulák részlegesen disszociálnak. Az ionizált tenzidmolekulák oldhatósága azonban sokkal nagyobb, mint a „csupán” poláris fejcsoportot tartalmazóké, amelyre tipikus példa a vízben oldhatatlan sztearinsav és a vízben viszonylag jól oldódó sója, a szappan (Na-sztearát). Ennek megfelelően ionmentesített vízzel elvégezve a kísérletet a szubfázisra terített monoréteg területe lassan, de fokozatosan csökken. Az ivóvízben oldott Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionok ugyanakkor két disszociált tenzidmolekulával képeznek ionasszociátumot, ezáltal HLB-értékük, és ezzel együtt oldhatóságuk is, lecsökken, amely stabil monoréteg kialakulását teszi lehetővé.

⁶ A talkumréteg felületi borítottságát szitálással nem lehetséges pontosan szabályozni. A borítottság akkor elégséges, ha a felcseppentett oldat elpárologása után kapott film nem terjed ki a petricsésze széléig.

az ismert anyagmennyiségű zsírsav szétterítése a felületen. Ezt a következőképpen végezzük el: (1) az ismert koncentrációjú zsírsav éteres oldatát tartalmazó, teflon szeleppel zárható kupakkal ellátott fiolából a mikropipettával 40-50 µl-es folyadéktérfogatot szívunk fel (mintavétel után a szelepet zárjuk vissza az illékony oldószer eltávozásának megakadályozására), (2) a pipettába esetlegesen belekerült buborékot távolítsuk el (szükség esetén a gyakorlatvezető segítségével), (3) adagoljunk a talkummal beszórt felszín közepére 10-20 µl közötti, pontosan ismert térfogatú oldatot úgy, hogy a pipetta hegye szinte érintse a folyadékfelszín, azaz a kiáramló néhány folyadékcseppet próbáljuk „ráültetni” a felületre! A szétterítés során a talkum szemcsék „szétfutnak” a vízfelületen, és egy látszólag üres felületrész alakul ki. Ez az üres folt a monomolekulás hártya, amely az éteres oldat nem egyenletes szétterülése miatt általában csillag alakú lesz.

A monomolekulás film területének meghatározása a következőképpen lehetséges: a petricsészét fedjük le üveglappal, amelyre rajzoljuk át a monomolekulás film által elfoglalt területet alkoholos filccel! Törekedjünk arra, hogy a leképezett felület legfeljebb csak néhány %-ban térjen el a valódi filmfelülettől, amely a legfinomabb alakzat-részletek figyelmen kívül hagyásával is biztosítható! A leképezett területet ezután rajzoljuk át milliméterpapírra; szükség (rossz fényviszonyok) esetén helyezük előtte az üveglemezt egy alulról megvilágított vasháromlábba! Ezt követően vágjuk ki pontosan a „folt”-nak megfelelő területet, amelyet az ún. vegyészintegrállal határozhatunk meg legegyszerűbben és legpontosabban⁷. Ehhez vágjunk ki egy olyan, tetszőlegesen választott síkidomot a mm-papírból, amelynek területét pontosan ismerjük, és mérjük le a pontos tömegét!

A fenti kísérleti lépéseket ismételjük meg még kétszer (a referenciaalakzat kivágását kivéve) úgy, hogy a talkumréteg felületi sűrűsége szemmel láthatóan egyre nagyobb legyen!

⁷ A milliméterpapír apró, 1 mm²-es négyzeteinek területének összeadásával is lehetne közelíteni az összterületet, de ez meglehetősen hosszadalmas – és a töredék négyzetek miatt – pontatlanabb is lenne.

Eszközök tisztítása: A kísérletek között, ill. az ismétlések végeztével, súrolószerszettel mossuk el a Petri csészét és az üveglemezt is, és öblítsük ezeket csapvízzel! A Hamilton-fecskendőből nyomjuk ki a feleslegben maradt oldatot, és többször öblítsük át acetonnal!

2.9. A mérési eredmények kiértékelése

A víz felszínére felvitt oldat pontos tömegkoncentrációjának és térfogatának ismeretében számítsuk ki a zsírsavmolekulák tömegét! A hallgató feladata továbbá a zsírsav moláris tömegének utánanézni, és ezen adat felhasználásával kiszámítani a L/G határfelületen található molekulák darabszámát! A molekulák által elfoglalt összterület a vegyészintegrállal számítható, amely azon alapul, hogy a mm-papírból kivágott ismeretlen területű folt és ismert területű síkidom tömegei egyenesen arányosak a felülettel, mivel a papír vastagsága és sűrűsége a mérési hibán belül állandónak tekinthető. **Számítsuk ki** a molekulák száma és összterületük alapján **egy molekula felületigényét** (A_m) nm² egységben! A három értéket átlagoljuk! Adjunk magyarázatot arra, hogy hogyan, és miért változik a számolt felületigény a talkumréteg felületi borítottságával!

Ellenőrző kérdések

13. A Pockels-kísérlettel előállított film (vékonyréteg) adszorpciós egyensúlyban van-e a szubfázissal?
14. A Pockels-kísérlettel melyik anyagi tulajdonságot lehet jó közelítéssel meghatározni? Írja fel a meghatározás elvi lépéseit!
15. Miért nem alkalmasak bizonyos erősen poláris vagy ionos (pl. karboxilát) ill. túl kis polaritású (pl. észter) fejcsoportot tartalmazó molekulák stabil úszó monorétegek kialakítására?
16. Az ionmentesített vízhez képest miért alkalmasabb a csapvíz a Pockels-kísérlet céljára?
17. Mi a szerepe a Pockels-kísérletben a következő anyagoknak? (dietil)éter, talkum, csapvíz, milliméterpapír.
18. Számítsa ki, mekkora területet fed be az a koleszterin monoréteg, ami 200 μ l 19,33 mg/l-es koncentrációjú oldat szétterítése után keletkezik!
 $M = 386,7$ g/mol, $A_m = 1342,9$ cm²/ μ mol