

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР**
КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра физической и коллоидной химии

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

КАЛИНИНГРАД
1980

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра физической и коллоидной химии

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Лабораторные работы предназначены для студентов дневного и вечернего отделений химического факультета при прохождении практикума по коллоидной химии.

Лабораторные работы составлены доцентом, канд. хим. наук *Милушкиным А. С.*

Рассмотрены и одобрены на заседании кафедры физической и коллоидной химии 14 декабря 1979 г., протокол № 4.

Утверждены учебно-методической комиссией химического факультета 14 ноября 1979 г.

РАБОТА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Вводная часть

В коллоидной химии большинство растворов являются микротерогенными, термодинамически неравновесными системами. Но существуют системы, которые являются истинными растворами в одних условиях, а в других становятся золями, структурированными жидкостями или гелями. Такие системы обратимы, термодинамически равновесны

истинный раствор \rightleftharpoons золь \rightleftharpoons гель.

Для перехода одного состояния в другое необходимо изменить концентрацию раствора, температуру, pH или ввести в систему электролит. При этом образуются истинные (гомогенные) растворы с молекулярной степенью дисперсности, либо гетерогенные системы, частицы которых представляют собой агрегаты, состоящие из множества молекул. Такие частицы называются мицеллами.

К подобным системам относятся поверхностно-активные вещества (ПАВ): мыла и мылоподобные вещества, растворы таннидов (дубильные вещества), некоторые красители. Ранее такие вещества называли полуколлоидами (или семиколлоидами). В настоящее время ПАВ, способные переходить в растворах из молекулярного раздробления в коллоидное, принято называть коллоидными поверхностно-активными веществами.

Классификация коллоидных ПАВ

Коллоидные поверхностно-активные вещества характеризуются малой истинной растворимостью и способностью снижать поверхностное и межфазное натяжение в разбавленных растворах вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхности раздела. При более высоких концентрациях — выше некоторой *критической концентрации мицеллообразования (ККМ)* — начинается интенсивное образование мицелл в растворе. При этом концентрация молекулярного раствора остается практически постоянной, а все вводимое вещество переходит в объем в виде мицелл.

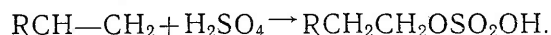
Для того, чтобы ПАВ было способно образовывать мицеллы, оно должно иметь достаточно большой углеводородный радикал, снижающий растворимость в воде, или обладать достаточно сильной полярной группой, способствующей его растворимости.

Современные синтетические поверхностно-активные вещества делятся на четыре основные группы: анионные, катионные, амфолитные и неионогенные.

1. Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных анионов. К анионным ПАВ относятся соли карбоновых кислот RCOO-Me^+ (R — алкильный радикал $\text{C}_8\text{--C}_{20}$; $\text{Me}^+ — \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$). Получают их обычным омылением с помощью щелочей природных жиров и масел, представляющих собой сложные эфиры глицерина и различных жирных кислот. Синтетические жирные кислоты нормального строения, содержащие 10—20 атомов углерода в молекуле, получают окислением твердого парафина кислородом воздуха в присутствии окислов марганца в качестве активного катализатора.

Алкиларилсульфонаты $\text{RArSO}_2\text{O-Me}^+$ — соли ароматических сульфокислот — являются дешевыми и наиболее распространенными анионными ПАВ, обладающими хорошими моющими качествами. Большое развитие получило производство алкилбензолсульфонатов с линейным строением алкильного заместителя, которые полностью разрушаются в биосфере. Исходным сырьем для их получения служат алкилбензолы, получаемые на основе n -парафинов, которые выделяют из керосиновых фракций нефти.

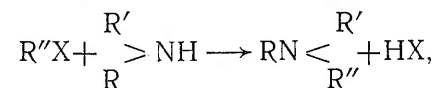
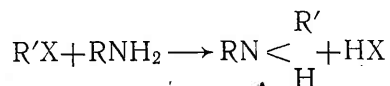
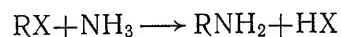
Алкилсульфаты — соли эфиров серной кислоты $\text{ROSO}_2\text{O-Me}^+$ ($\text{R} — \text{C}_{11}\text{--C}_{18}$) биологически разлагаются быстрее прямоцепочечных алкилбензолсульфонатов. Они могут быть получены на основе сульфэтерификации высших жирных спиртов с последующей нейтрализацией и путем прямого присоединения серной кислоты по двойной связи длинноцепочечных олефинов.



Алкилсульфонаты $\text{RSO}_2\text{O-Me}^+$ ($\text{R} — \text{C}_{15}\text{--C}_{20}$) синтезируют на основе высших парафинов либо путем сульфохлорирования: $\text{RH} + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$, либо сульфопоксислением: $2\text{RH} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{RSO}_2\text{OH}$ с последующей обработкой щелочью продуктов реакции.

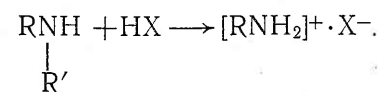
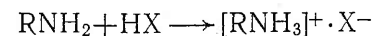
Эти соединения обладают хорошими моющими средствами в средах с различными pH , а также в жесткой воде.

2. К катионным ПАВ относятся соли первичных, вторичных третичных аминов (алифатических и ароматических), соли четвертичных аммониевых оснований, а также соли аминов, содержащих гетероциклический атом азота.



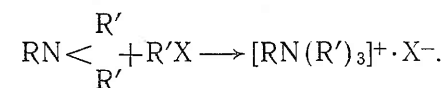
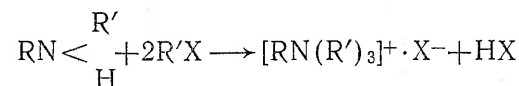
где $\text{R} — \text{C}_{12}\text{--C}_{18}$; R' и $\text{R}'' — \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} — \text{Cl}^-, \text{Br}^-$.

Соли аминов получают при их взаимодействии с минеральными кислотами:

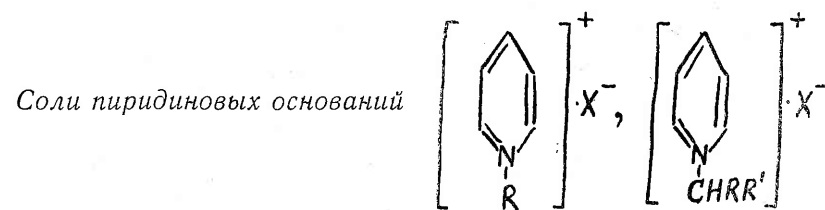


Такие соли обладают ярко выраженной способностью к пенообразованию.

Соли четвертичных аммониевых оснований $[\text{RN}(\text{R}')_3]^+ \cdot \text{X}^-$, где $\text{R} — \text{C}_{12}\text{--C}_{18}$; $\text{R}' — \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} — \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, получают при взаимодействии высших аминов алифатического ряда с алкилгалогенидами:



Эти соли растворимы как в кислых, так и в щелочных растворах и обладают сильными бактерицидными свойствами.



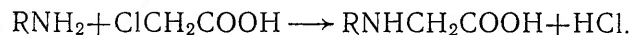
получают при взаимодействии пиридина с алкилгалогенидами. Соли пиридиновых оснований применяются в текстильной промышленности в качестве закрепителей при окрашивании тканей, а также для отделки готовых тканей.

Катионактивные вещества используют как фотореагенты, ингибиторы коррозии, бактерицидные, дезинфицирующие и фунгицидные средства.

3. Амфолитные (амфотерные) поверхностно-активные вещества содержат в своем составе кислотную

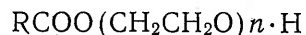
и основную группы и поэтому обладают свойствами как катионактивных (при $pH < 4$), так и анионактивных (при $pH = 9 \div 14$) веществ.

Алкиламинокислоты $RNH_2(CH_2)_n \cdot COOH$ (где R обычно $C_{12} \div C_{18}$) получают при взаимодействии высших алифатических аминов с галогензамещенными карбоновыми кислотами:

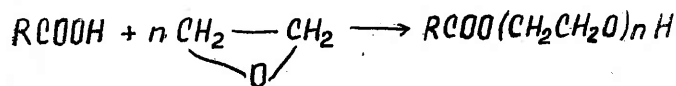


4. Неионогенные ПАВ, не диссоциирующие при растворении в воде, являются продуктами присоединения окиси этилена к гидрофобным соединениям, содержащим полярную группу с подвижным атомом водорода. К ним относятся следующие соединения.

Полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот

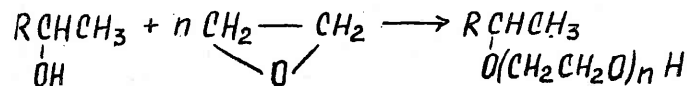
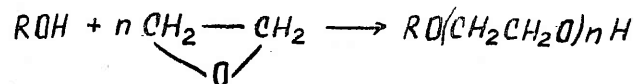


(где R — $C_{11} \div C_{17}$, а n — среднее число оксиэтильных групп). Получают в результате реакции присоединения окиси этилена к карбоновым кислотам:



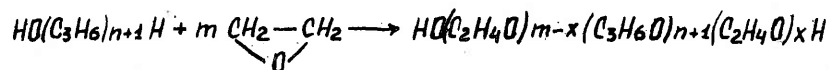
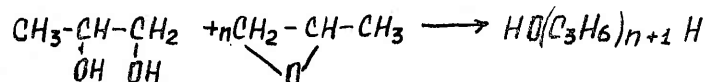
Оксиэтилированные алкилфенолы $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_n \cdot H$ получают аналогичным образом из алкилфенолов и являются основным потребителем текстильной промышленности.

Оксиэтилированные первичные и вторичные жирные спирты:



легко и полностью разлагающиеся в биосфере.

Плюроники — сополимеры окиси этилена с окисью пропилена



По моющей способности плюроники не уступают высококачественным мылам, они обладают низкой пенообразующей способностью и используются в качестве пеногасителей.

Цель работы: Ознакомление с кондуктометрическим методом определения ККМ в растворах ПАВ.

Приборы и реактивы: кондуктометр ММЗЧ-04, растворы мыла, вакуумная смазка.

Кондуктометрический метод основан на изменении электропроводности водных растворов ПАВ. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации представлена на рис. 1—2.

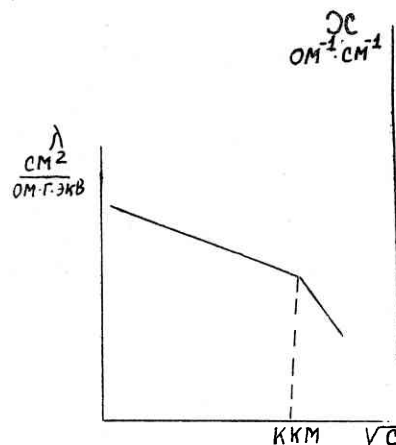


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации

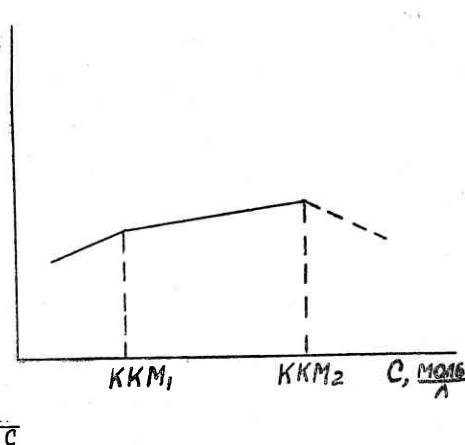


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от концентрации

Показано постепенное линейное снижение электропроводности до ККМ, а затем происходит резкое падение до минимума. Это объясняется тем, что образующиеся ионные мицеллы, хотя и переносят ток, но благодаря большему размеру менее подвижны в электрическом поле, чем неагрегированные ионы. Подвижность поверхностноактивных ионов, общее число и заряд приводящих частиц в системе при этом падает, и электропроводность понижается при возрастании концентрации резче, чем до ККМ.

На практике удобно определять ККМ при рассмотрении кривых зависимости удельной электропроводности от концентрации (рис. 2). Начало мицеллообразования показывает точка излома (ККМ₁). В некоторых случаях, в частности, в растворах мыл жирных кислот выше С₁₂, наблюдается второй излом на кривой при более высокой концентрации. ККМ₂ отвечает, вероятно, изменению степени ассоциации молекул мыла, укрупнению мицелл, изменению их формы.

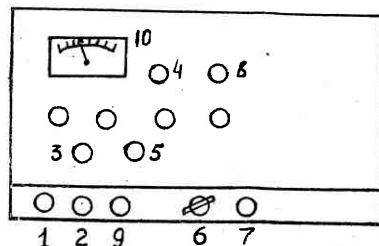


Рис. 3. Схема кондуктометра ММЗЧ-04

Измерение электропроводности растворов ПАВ на кондуктометре ММЗЧ-04

Ход работы. Измерение сопротивлений растворов электролитов основано на принципе уравнивания мостовой схемы, состоящей из измеряемого сопротивления столба жидкости между электродами датчика, плеча сравнения и двух плеч отношения. Указателем равновесия моста служит микроамперметр. В диапазоне измерения от 1 до 10³ ом применяются датчики с электродами из черной (платинированной) платины, а в диапазоне от 10³ до 10⁷ ом применяются датчики с электродами из гладкой платины.

А. Подготовка прибора к работе.

1. Заземлить корпус прибора.
2. Подключить прибор к сети 220 В.
3. Повернуть ручку 1 по часовой стрелке до щелчка; при этом зажигается сигнальная лампочка.
4. Прогреть прибор 30 мин.

Б. Подготовка датчика к работе.

1. Перед измерением убедиться в соответствии номера стакана номеру датчика. Очистить поверхность электрода хромовой смесью, промыть водопроводной и дистиллированной водой.
2. При сборке датчика необходимо надеть предохранительный стакан, совмещая риски на стакане и на датчике.
3. Укрепить датчик в штативе, налить исследуемый раствор в сосуд для измерения и опустить в него датчик.

4. Удалить пузырьки воздуха из-под предохранительного стакана.

5. При измерениях необходимо располагать датчик таким образом, чтобы расстояние между датчиком и корпусом сосуда, в котором проводятся измерения, было не менее 1,5—2 см. Уровень измеряемой жидкости также должен находиться на расстоянии не менее 1,5—2 см над электродом.

В. Порядок работы.

1. Тумблер 9 установить на положение «амплитуда». Ручки 6, 7 емкостной компенсации перевести до упора влево.

2. Подключить измеряемый объект к клеммам «RxI» и «RxII».

3. Установить ручки 3, 4, 5, 6 в положение 0 и ручку 8 в положение «0, 01»; ручку 2 повернуть влево до упора.

4. Повернуть ручку 1 по часовой стрелке, при этом стрелка индикатора 10 должна отклониться влево. Установить стрелку ручкой 1 на отметку в пределах от 20 до 50 шкалы индикатора 10. Если стрелка индикатора не устанавливается на указанном участке шкалы, то необходимо пользоваться ручкой 2, плавно вращая ее по часовой стрелке.

5. Ручку 3 установить в положение «1» и ручкой 8 подобрать коэффициент так, чтобы стрелка индикатора 10 максимально сместилась к нулевой отметке шкалы.

6. Вновь сместить стрелку на отметку в пределах 20—30 шкалы индикатора ручкой 1.

7. Вращая ручку 4, добиться максимального смещения стрелки индикатора к нулевой отметке шкалы индикатора 10. Если при переключении ручки 4 от 0 к 1 и далее стрелка отклоняется еще больше от нулевого положения, необходимо ручкой 8 уменьшить коэффициент на порядок и ручкой 3 добиться максимального смещения к нулевой отметке индикатора. Далее повторить эту операцию с ручкой 4.

8. Сместить стрелку индикатора на отметку в пределах 20—30 делений по шкале индикатора и ручкой 5 добиться максимального смещения к нулевой отметке. Если при переключении ручки 5 с 0 на 1 и далее стрелка почти не реагирует или отклоняется еще больше от нулевого положения, необходимо показание ручки 4 уменьшить на 1 и после этого ручкой 5 добиться максимального смещения стрелки к нулевой отметке индикатора.

9. После уравнивания моста производится компенсация емкостной составляющей измеряемого сопротивления. Для этого стрелку индикатора 10 вновь сместить ручкой 1, а при необходимости и ручкой 2 на отметку в пределах 20—30 делений шкалы индикатора 10. Затем, поворачивая ручку 6 переключателя емкостной компенсации «грубо», произвести максимальное смещение стрелки индикатора 10 к нулевой отметке шкалы.

10. Плавным вращением ручки 7 добиться максимального смещения стрелки индикатора к нулевой отметке.

11. После компенсации емкостной составляющей измеряемого раствора произвести окончательное измерение в соответствии с пп. 4, 5, 6, 7, 8 и записать окончательный результат.

Расчет удельной электропроводности проводят по формуле:

$$\chi = \frac{K}{R_x}$$
 где R_x — показания кондуктометра в омах, K — посто-

янная датчика. Результаты измерений записывают в виде таблицы (концентрация, сопротивление, удельная электропроводность). Строят зависимость $\chi(c)$ и по излому кривой находят ККМ исследуемого ПАВ.

Теоретические вопросы:

1. Основные понятия и классификация коллоидных ПАВ.
2. Мыла и полимеры.
3. Критическая концентрация мицеллообразования, методы ее определения.
4. Солюбилизация в растворах ПАВ.

Литература

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1975, с. 399—415.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974, с. 303—311.
3. Ребиндер П. А. Химическая наука и промышленность. 1966, с. 11, № 4, с. 362.
4. Шварц А., Перри Д., Берч Дж. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М., ИИЛ, 1960, с. 24—124.
5. Шинода К., Накагава Б., Тамамуси Д., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., Мир, 1966.
6. Шварц А., Перри Д. Поверхностно-активные вещества. М., ИИЛ, 1953.
7. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии. 3-е изд. Ч. 3. Изд-во МГУ, 1976, с. 3—28, 31—32, 35—38.

РАБОТА 2. ИЗМЕРЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КОНДЕНСАЦИОННО-КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ, ВОЗНИКАЮЩЕЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ПОЛУВОДНОГО ГИПСА

Вводная часть

Коллоидные и микрогетерогенные системы с жидкой и твердой дисперсионной средой обладают определенными механическими свойствами — вязкостью, упругостью, пластичностью и прочностью. Эти свойства связаны со структурой подобных систем, поэтому их называют структурно-механическими.

Термодинамически неустойчивые лиофильные дисперсные системы могут, однако, существовать достаточно долго не коагулируя, т. е. оставаться агрегативно устойчивыми. Агрегативная устойчивость таких систем обуславливается действием какого-либо фактора стабилизации, например, образование сольватных оболочек на поверхности частиц, взаимодействие молекул дисперсионной среды с поверхностью частиц дисперсной фазы.

Многие дисперсные системы обладают способностью к образованию сплошной структуры и по своим физическим свойствам занимают как бы промежуточное положение между жидкими и твердыми телами, приближаясь к тем или другим в зависимости от степени развития и прочности структурной сетки. К таким системам относятся гели, суспензии различной концентрации, включая и предельно концентрированные суспензии-пасты, концентрированные эмульсии, пены, грунты. Тонкопористыми дисперсными твердыми телами являются: бетоны, керамики, металлокерамики, тонкозакристаллизованные стекла-ситаллы, материалы на основе полимеров с дисперсными наполнителями, тонковолокнистые структуры, катализаторы и сорбенты.

В зависимости от типов контактов, т. е. от характера сил, обуславливающих сцепление частиц, различают и типы дисперсных структур.

Все дисперсные структуры можно условно разделить на две составные группы: структуры с контактами коагуляционного типа (коагуляционные структуры) и структуры с фазовыми контактами.

В коагуляционных структурах взаимодействие частиц в контактах ограничивается их «соприкосновением» или через сохраняющиеся равновесные прослойки дисперсионной среды, или непосредственным. Для таких контактов и структур в целом характерна механическая обратимость — способность к самопроизвольному восстановлению после механического разрушения (тиксотропия).

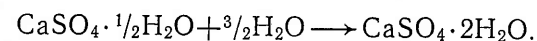
При образовании «фазовых» контактов сцепление за счет близкодействующих сил когезии реализуется на площади, зна-

чительно превышающей площадь элементарной ячейки. В отличие от коагуляционных структур, разрушающихся обратимо, структуры с фазовыми контактами, у которых энергия связи в контактах велика, разрушаются необратимо.

Конденсационно-кристаллизационные структуры. Дисперсные структуры с фазовыми контактами между частицами могут возникать в процессах конденсации и кристаллизации дисперсионной фазы из переохлажденных расплавов и пересыщенных растворов. Образующиеся при этом зародышевые кристаллики новой фазы соединяются, образуя более или менее плотный пористый каркас или беспористый монолит. Именно таков механизм образования искусственного камня при твердении цементов и бетонов.

Структуры с фазовыми контактами, возникающие в процессах выделения новой фазы (конденсации и кристаллизации) из пересыщенных растворов, принято называть конденсационными (если они состоят из частичек аморфного строения) и конденсационно-кристаллизационными (если частицы имеют ярко выраженный кристаллический характер). Термин «конденсационный» подчеркивает физико-химический путь образования контактов, а термин «кристаллизационный» указывает, что контактная поверхность — место соединения кристаллов — имеет кристаллическое строение. Примерами конденсационных структур могут служить гели и ксерогели алюмосиликатов, желатины, поливиниловые спирты, искусственные кожи. Возникновение конденсационно-кристаллизационных высокопрочных дисперсных структур из пересыщенных растворов лежит в основе твердения всех минеральных вяжущих веществ, являющихся основой большинства строительных материалов. Примером вяжущих веществ являются: полуводный сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, окись кальция, окись магния, двойные соли типа $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

В основе получения прочной кристаллизационной структуры (искусственного камня) лежит следующий механизм. Исходное вещество — полуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ растворяется в воде, образуя раствор, пересыщенный по отношению к другой новой фазе — двуводному гипсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это кристаллогидратное новообразование термически более устойчиво, чем полуводный гипс, а поэтому и менее растворимо в воде (при 20°C растворимость полуводного гипса составляет около 8 г/л, двуводного — около 2 г/л). Из раствора, пересыщение которого поддерживается растворением новых порций $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, выделяются кристаллики $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По мере выделения из образовавшегося раствора кристалликов дигидрата происходит дальнейшее растворение полуводного гипса, и дальнейшая кристаллизация гидратного новообразования будет продолжаться до тех пор, пока все исходное вяжущее не перейдет в гидрат по реакции:



Необратимые конденсационно-кристаллизационные структуры обладают относительно высокой прочностью и хрупкостью из-за наличия фазовых контактов между частицами. В отличие от них коагуляционные структуры даже с вполне жесткими частицами обладают характерными именно для этих структур механическими свойствами — вязко-пластичностью и высокоэластичностью.

Цель работы: исследование во времени процесса формирования кристаллизационной структуры; исследование влияния механических воздействий на прочность кристаллизационной структуры.

Приборы и реактивы: конический пластометр, порошок полуводного гипса, молотый песок, чашечка стальная, фарфоровая ступка.

Методика исследования. Изучение процесса структурообразования удобно проводить в суспензиях вяжущих веществ, содержащих в твердой фазе помимо вяжущего вещества большое количество инертного наполнителя — молотого кварцевого песка. Это дает возможность работать с нерасслаивающимися суспензиями, содержащими значительное количество воды, что сильно замедляет процесс структурообразования и облегчает его изучение. Изучение процесса структурообразования в водных суспензиях вяжущего вещества — полуводного гипса — производится путем исследования механических свойств твердеющих суспензий и их изменения во времени. Механические свойства твердеющих суспензий характеризуются величиной пластической прочности P_m , измеряемой на коническом пластометре.

Конический пластометр служит для измерения пластической прочности структурированных коллоидных и дисперсных систем. Метод заключается в определении глубины погружения конуса. При помощи кнопки 4 (рис. 4) подводят конус 6 таким образом, чтобы его острие касалось поверхности смеси, причем положение его должно быть таково, чтобы при погружении конус не задевал стенки стакана. После этого кремальеру 3 опускают до соприкосновения с плунжером 5, в котором закреплен конус 6. Стрелку циферблата устанавливают на 0 и начинают измерения. Для этого одновременно нажимают на пусковую кнопку 4 и включают секундомер. Конус под тяжестью собственной массы и массы плунжера входит в смесь. Для замера глубины погружения кремальеру прибора опускают до соприкосновения с плунжером и отмечают количество делений. После этого конус поднимают в первоначальное положение и повторяют измерения 3—4 раза.

Порядок работы.

А. На технических весах отвесить 70—80 г порошка полуводного гипса и молотого песка. В фарфоровую чашку налить

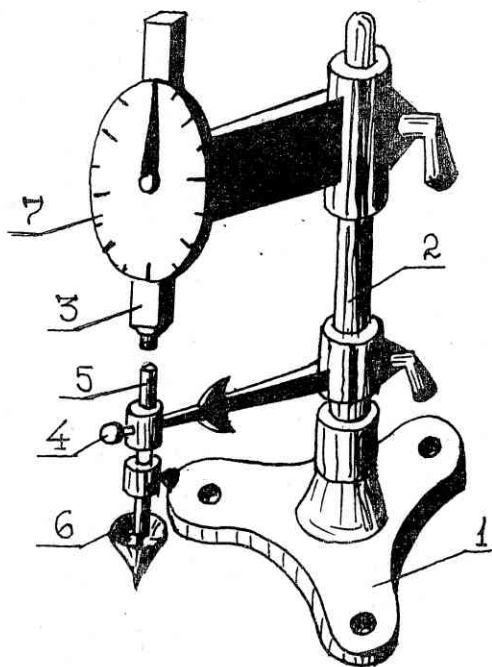


Рис. 4. Конический пластометр

отмеренное количество воды из расчета $V/T=1:2$, где V/T — отношение весового количества воды к весу сухой смеси. Навеску сухой смеси быстро высыпать в воду и начать перемешивание, при этом сразу включить секундомер. Перемешивать до тех пор, пока не образуется нерасслаивающаяся суспензия, начинающая загустевать. Для того, чтобы легче заметить начало загустевания, перемешивание следует производить с интервалом в 1 мин., чередуя интенсивность перемешивания в течение 1 мин. с последующей одномоментной остановкой. Как только суспензия начнет загустевать, быстро переложить ее в стальную чашечку и приступить к измерению прочности P_m . Измерение проводить по возможности при постоянной глубине погружения конуса (4—5 мм). Погружение конуса проводить каждый раз на новом участке, расстояние не менее 5—6 мм от стенок формы. Измерения проводить через каждые 2—3 мин. в течение первых 20 мин., а затем через каждые 5 мин. до тех пор, пока значения P_m перестанут изменяться. В промежутках между измерениями чашечку закрывают часовым стеклом во избежание высыхания. Результаты измерения записывают в таблицу. Строят график зависимости прочности структуры от времени.

После прекращения измерения затвердевшую массу переносят в ступку и тщательно перетирают до полного разрушения структуры. Полученную пасту помещают в чашечку и измеряют P_m в течение 10 мин. Результаты наносят на тот же график, считая время от начала опыта (от момента высыпания сухой смеси в воду).

Б. Замесить новую порцию смеси в том же значении V/T и провести дополнительное перемешивание (механическое разрушение возникающей структуры) через 2—3 мин. после начала загустевания. Для этого замешанную суспензию после начала загустевания не укладывают в форму, а оставляют в фарфоровой чашке еще 2—3 мин. По прошествии 2—3 мин. после начала загустевания суспензию повторно перетирают, а затем перекладывают в металлическую форму и производят измерения, как и в предыдущем случае. Результаты наносят на тот же график, считая время от начала опыта, т. е. от момента высыпания сухой смеси в воду.

Теоретические вопросы

1. Развитие пространственных структур в дисперсионных системах.
2. Коагуляционные структуры.
3. Конденсационно-кристаллизационные структуры.
4. Твердение минеральных вяжущих (гипса, извести, цемента) при их взаимодействии с водой.
5. Образование и строение гелей.

Литература

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1975, с. 313—323.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974, с. 268—272.

РАБОТА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПРИ ПОМОЩИ РОТАЦИОННОГО ВИСКОЗИМЕТРА

Вводная часть

Растворы высокомолекулярных соединений отличаются высокой вязкостью (или внутренним трением), обусловленной силами сцепления между молекулами жидкости.

По определению вязкости, данному Ньютоном, сила внутреннего трения F , равная по значению, но обратная по направлению приложенной извне силе, пропорциональна площади слоя

S , к которому приложена эта сила, и градиенту скорости движения du/dx между слоями.

$$F = \eta \frac{du}{dx} S, \quad (1)$$

где η — коэффициент вязкости (или вязкость);

$\frac{du}{dx}$ — градиент скорости течения;

du — разность скоростей двух соседних слоев;

dx — расстояние между слоями;

S — площадь контакта слоев.

Из уравнения 1 можно определить размерность вязкости:

$$\eta = \frac{\Gamma}{\text{см} \cdot \text{сек}} = 1 \text{ пуаз.}$$

В честь французского ученого Пуазейля, впервые изучившего движение жидкости в капиллярах, единица вязкости названа пуазом.

Применение закона Ньютона к ламинарному течению в цилиндрическом капилляре приводит к формуле Пуазейля:

$$Q = uS = \frac{\pi P r^4}{8\eta l} = \frac{K}{\eta} P, \quad (2)$$

где Q — поток жидкости в единицу времени ($\text{см}^3/\text{с}$);

P — давление;

r и l — радиус и длина капилляра;

K — константа, характеризующая геометрическими параметрами.

Законы Ньютона и Пуазейля применимы для чистых жидкостей и растворов, в том числе для многих коллоидных систем. Вязкость дисперсной системы (золя, суспензии) увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы. Эта зависимость выражается законом Эйнштейна:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K\varphi, \quad (3)$$

где η и η_0 — вязкости коллоидного раствора и чистой дисперсной среды;

$\varphi = v_d/v$ — объемная доля дисперсной фазы (v_d) в общем объеме системы (v);

K — константа, определяемая формой частиц.

Физический смысл этого закона заключается в том, что относительное приращение вязкости прямо пропорционально относительному содержанию дисперсной фазы.

Экспериментальные данные для некоторых коллоидных растворов подтверждают линейный характер зависимости η от φ (кривая 1, рис. 5).

Структурированные коллоидные системы отличаются от обычных тем, что не подчиняются законам Эйнштейна, Ньютона и Пуазейля. Для них величина η возрастает с ростом φ значительно сильнее (кривая 2, рис. 5), чем это следует из формулы (3).

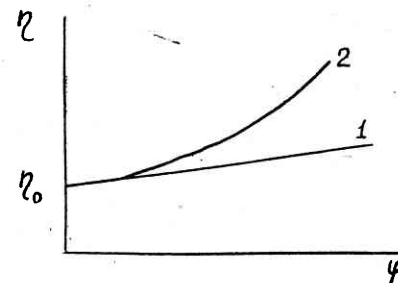


Рис. 5. Зависимость вязкости от объемной доли дисперсной фазы для бесструктурного (1) и структурированного (2) золей

Типичные отклонения от закона Ньютона для структурированных растворов заключаются в нарушении пропорциональности между давлением и потоком жидкости (2). Все жидкости, для которых зависимость Q и P имеет линейный характер, называются обычными или ньютоновыми жидкостями.

Для структурированных жидкостей кривые имеют другой вид. При малых P наблюдается медленное течение с линейной зависимостью от P и очень малым наклоном, соответствующим весьма высокой η (2). При этом время перемещения частицы от одного контакта к другому оказывается большим, чем время установления контакта. Связи успевают обратимо восстановиться и течение, таким образом, происходит при совершенно неразрушенной структуре. Это явление называется ползучестью.

Далее, при некотором значении P , отвечающем началу разрушения структуры, Q резко возрастает, это соответствует течению жидкости с полностью разрушенной структурой. При этом справедливо уравнение Бингама:

$$Q = \frac{K}{\eta} = (P - P_d). \quad (4)$$

Физический смысл (4) заключается в том, что P как бы разбивается на две составляющие: давление, необходимое для разрушения структуры (P_d), и давление, осуществляющее соб-

ственное течение ($P-P_d$). Жидкости этого типа называются неньютоновскими или бингамовыми. Изучение свойств этих жидкостей впервые проведено выдающимся русским ученым Шведовым в 1889 г. Величина P_d (отнесенная к единице поверхности скольжения), называемая предельным бингамовым (или динамическим) напряжением сдвига, является количественной характеристикой структуры.

Цель работы: Исследование зависимости скорости стационарного течения от напряжения сдвига для чистых жидкостей, дисперсных систем и растворов ВМС.

Приборы и реактивы: ротационный вискозиметр ПВ-8, два разновеса от 1÷50 г, бензин, исследуемое вещество, нити, мензурка на 50 мл, чашечки, секундомер.

Порядок выполнения работы. Изучается реологическое поведение трех систем:

- 1) низкомолекулярная жидкость — глицерин;
- 2) раствор высокомолекулярного вещества — раствор карбоксиметилцеллюлозы;
- 3) тиксотропная суспензия — консистентная смазка при помощи ротационного вискозиметра РВ-8 М. П. Воляровича (рис. 6).

Описание ротационного вискозиметра РВ-8. Испытуемое вещество помещается между латунными цилиндрами вискозиметра 1 и 2. Каждый цилиндр внизу оканчивается полусферой, радиус которой равен радиусу цилиндра. Внутренний цилиндр 1 через термоизоляционную муфту 3 соединен с осью 4, снабженной шариковыми подшипниками 5. На шкив 6 наматываются нити и перекидываются через блоки 7. К концам нити привязываются легкие подвески, на которые устанавливаются грузы, вращающие внутренний цилиндр вискозиметра. На каждый из крючков помещаются одинаковые грузы. Тормоз 8 служит для остановки и пуска в ход вращающейся системы прибора.

Подготовка прибора к работе. Перед измерением крышку прибора поднимают вдоль стойки, цилиндры промывают водой и бензином, после чего протирают досуха чистой салфеткой. Крышка на стойке укрепляется при помощи винта. Затем берут две нити 30 см длиной, продевают сквозь отверстия шкива и наматывают так, чтобы при наложении грузов обе нити свободно разматывались. Прибор устанавливают на край стола так, чтобы чашечки могли свободно опускаться до пола.

Методика измерения.

1. Определяют собственное трение системы. Для этого к нитям подвешивают грузы в 1; 1,5; 2 г и т. д. до тех пор, пока цилиндр не начнет вращаться. За вращение принимают безостановочный поворот не менее, чем $\frac{1}{4}$ окружности.

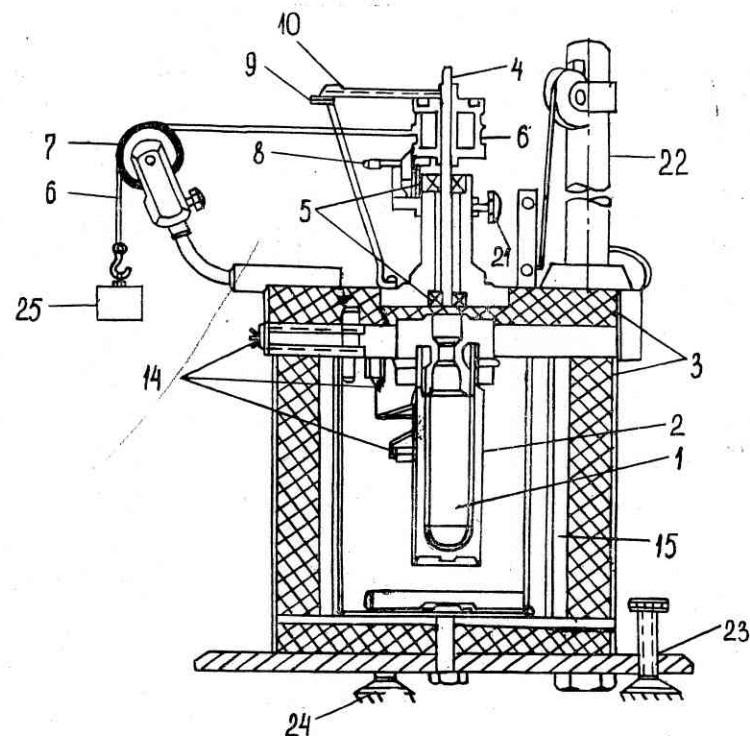


Рис. 6. Ротационный вискозиметр РВ-8

2. Определяют вязкость вещества. Для этого исследуемое вещество (30 см³) заливают в зазор между коаксиальными цилиндрами. Внутренний цилиндр затормаживают и подвешивают груз к обем нитям. Освобождают тормоз и следят за вращением цилиндра с помощью секундомера (пять или десять оборотов вращающейся системы вискозиметра). Грузы берутся, отличающиеся друг от друга на 20 г (10, 30, 50 и т. д.).

Проведя 3—4 повторных отсчета вычисляют среднее значение числа оборотов в секунду (N об/с). Затем последовательно подвешивают на нити еще 2—3 различных груза, все увеличивающихся по весу, и для каждого из них определяют N об/с. В конце для контроля вновь производят наблюдения с первоначальным грузом.

Определив из опыта число оборотов цилиндра вискозиметра для 3—4 различных грузов P , можно вычислить вязкость по формуле:

$$\eta = K \frac{P - P_0}{N},$$

где η — вязкость в пуазах; P — груз, вращающий цилиндр (P — сумма двух равных грузов, подвешенных на обеих нитях прибора; P_0 — наименьший груз, который вызывает вращение цилиндра) при определении собственного трения системы. $P_0 \leq 2,5$ г; N — число оборотов цилиндра в секунду; K — константа прибора ($K=0,393$ для данного прибора с радиусами цилиндров $r_1=1,605$ см, $r_2=1,905$ см и радиусом шкива $R=2,235$ см), высота столба наливаемой жидкости (30 см^3) ~ 7 см. Результаты опытов заносят в таблицу.

Груз P , г	Число оборотов	Продолжительность измерения, с	Об/с

Для всех трех систем (глицерин, раствор карбоксиметилцеллюлозы, консистентная смазка) рассчитывают значения вязкости η для разных значений P и графически изображают зависимость η от P для всего интервала значений P .

Теоретические вопросы

1. Реологические свойства дисперсных систем: вязкость, упругость, пластичность.
2. Уравнения Ньютона, Эйнштейна, Пуазейля.
3. Зависимость эффективной вязкости коллоидных систем от скорости течения.
4. Предел текучести, вязко-пластическое поведение, уравнение Бингама.
5. Методы определения вязкости дисперсных систем.

Литература

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1975, с. 323—331.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974, с. 272—275.
3. Путилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М., Высшая школа, 1961, с. 226—228, 256—259.

РАБОТА 4. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Вводная часть

Современные представления о механизме электрокинетических явлений основываются на идее о существовании двойного электрического слоя на границе раздела фаз.

В коллоидных растворах на границе раздела фаз возникают электрические заряды. Явления, наблюдаемые при движении одной фазы относительно другой, свойственны, следовательно, гетерогенным системам, в особенности микрогетерогенным системам — золям, суспензиям, эмульсиям, и называются электрокинетическими. К ним относятся процессы взаимного смещения фаз под действием электрического поля — электрофорез — движение частиц в среде, электроосмос — перенос дисперсионной среды через пористую перегородку.

Честь открытия электрокинетических явлений принадлежит профессору Московского университета Ф. Ф. Рейссу (электрофорез, электроосмос — 1808 г.). Обратные процессы возникновения разности потенциалов при взаимном смещении фаз были названы потенциалом течения (Квинке, 1959) и потенциалом седиментации (Дорн, 1878).

Для понимания природы электрокинетических явлений и влияния на них состава раствора необходимо знание строения двойного электрического слоя (ДЭС). Количественная теория ДЭС ставит своей задачей нахождение взаимосвязи между потенциалом поверхности, плотностью зарядов на поверхности и распределением ионов в растворе в зависимости от его состава.

Причины возникновения ДЭС

При контакте раствора электролита с какой-либо иной фазой, чаще всего с твердым телом, на поверхности этой фазы может возникать избыток ионов одного знака, так называемых потенциалопределяющих ионов, а в растворе вблизи поверхности образуется избыток противоионов. Причинами возникновения ДЭС могут быть:

- 1) адсорбция на незаряженной поверхности под давлением химических сил ионов, не входящих в состав решетки твердого тела;
- 2) ориентированная адсорбция ПАВ;
- 3) диссоциация молекул вещества, расположенного на поверхности;
- 4) создание разности потенциалов за счет внешнего источника;
- 5) различие химических потенциалов ионогенных компонентов в двух соприкасающихся фазах, вследствие чего совершается переход одного из видов ионов из твердой фазы в жидкую или обратно до установления электрохимического равновесия!

Теория двойного электрического слоя

Первая количественная теория ДЭС была разработана Гельмгольцем в 1879 г., который рассматривал ДЭС как плоский конденсатор, внешняя обкладка которого расположена в жидкости параллельно поверхности на расстоянии молекулярного порядка от нее (рис. 7). Потенциал уменьшается линейно с увеличением расстояния x от поверхности твердого тела, в соответствии с теорией плоского конденсатора.

Теория Гельмгольца не может объяснить влияния электролитов на электрокинетические явления.

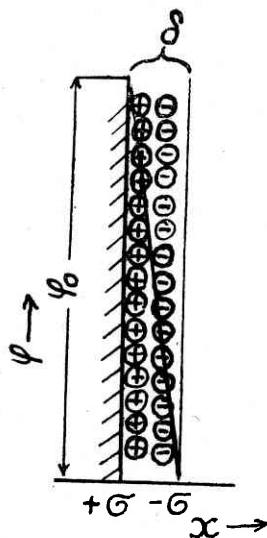


Рис. 7. Двойной электрический слой по Гельмгольцу

Строение двойного электрического слоя по Гуи—Чэпмену

Теория Гуи—Чэпмена в значительной мере устранила недостатки теории Гельмгольца, так как она учитывала влияние теплового движения ионов на распределение той части зарядов, которая находится со стороны растворов. Поэтому ионы не могут быть сосредоточены только у межфазной поверхности и образовывать моноионный слой, а рассеяны в жидкой фазе на небольшом расстоянии от твердой поверхности. Такое распределение ионов (рис. 8) можно объяснить, с одной стороны, действием электрического поля, стремящегося притянуть эквивалентное количество противоионов ближе к твердой поверхности,

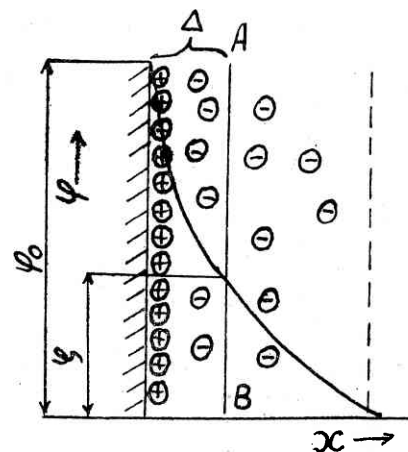


Рис. 8. ДЭС по Гуи—Чэпмену

а с другой стороны, тепловым движением ионов, вследствие чего противоионы стремятся рассеяться во всем объеме раствора.

Потенциал падает по кривой, что связано с тем, что компенсирующие заряд стенки противоионы распределены неравномерно. Падение кривой (см. рис. 8) круче в тех местах, где больше компенсирующих противоионов, и наоборот, более полого там, где компенсирующих противоионов мало.

Теория Гуи—Чэпмена позволяет объяснить некоторые электрокинетические явления. Поскольку плоскость скольжения АВ при перемещении твердой и жидкой фаз относительно друг друга лежит в жидкости на некотором малом расстоянии Δ от межфазной границы, где потенциал еще не снижается до потенциала жидкой фазы (см. рис. 8), то разность между ним и потенциалом внутри жидкой фазы в этом месте соответствует заряду этой части диффузного слоя. Этот потенциал и будет определять перемещение фаз при наложении электрического поля, т. е. обуславливать явления электрофореза и электроосмоса. При этом электрокинетический потенциал, или дзета-потенциал (ζ), является частью общего скачка потенциала ϕ_0 .

Теория Гуи—Чэпмена в большинстве случаев качественно правильно описывает влияние электролитов на электрокинетические явления, но дает сильно завышенные значения емкости ДЭС, что связано с тем, что ионы рассматриваются как точечные заряды. Кроме того эта теория не учитывает возможности специфической адсорбции ионов.

Теория Штерна была создана в 1924 году. В ней он учел адсорбционные силы, ответственные за образование первого слоя противоионов в молекулярном конденсаторе и собственные размеры ионов. Поэтому первый слой противоионов притягивается к стенке под влиянием как электрических, так и адсорбционных сил, и удерживается на расстоянии 1—2 молекул, образуя плоский конденсатор, предусмотренный теорией Гельмгольца. Падение потенциала в молекулярном конденсаторе происходит вначале более круто до границы скольжения. Этот слой принято называть гельмгольцевским или штерновским, или адсорбционным (рис. 9). Другие противоионы, необходимые для компенсации потенциалоопределяющих ионов, в результате теплового движения образуют диффузную часть двойного слоя. Потенциал в этом слое падает постепенно и называют его слоем Гуи.

Из рис. 9 видно, что полное падение потенциала φ_0 складывается из падения потенциала φ_δ в диффузной части двойного слоя и разности потенциалов ($\varphi_0 - \varphi_\delta$) между обкладками конденсатора. Введение электролитов в систему способствует сжатию диффузного слоя, при этом число противоионов будет попадать в адсорбционный слой все больше и больше. ДЭС, согласно Штерну, все больше приближается к слою Гельмгольца, а потенциал уменьшается, приближаясь к нулю. При разбавлении системы, наоборот, диффузный слой расширяется и потенциал возрастает.

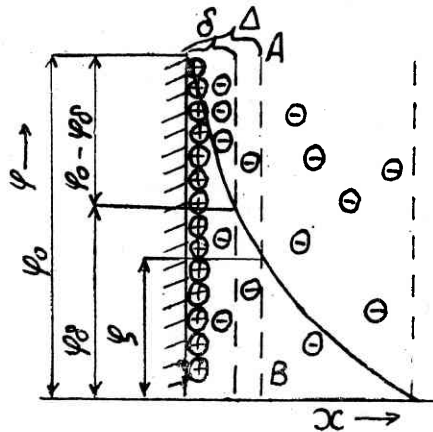


Рис. 9. ДЭС по Штерну

Возникновение электрических явлений в дисперсных системах связано с диффузным строением двойного электрического слоя.

Приложение внешнего электрического поля к двойному электрическому слою, в котором разноименные заряды пространственно разъединены, приводит к перемещению зарядов, а вместе с ними и фаз, обладающих подвижностью (электрофорез и электроосмос). Наоборот, смещение фаз под действием внешних сил — механических или гравитационных — приводит к перемещению ионов одного знака и к возникновению макроскопически измеримой разности потенциалов (потенциалы седиментации и протекания).

Для вычисления скорости электрофореза и дзета-потенциала ζ золей применяют уравнение Гельмгольца—Смолуховского:

$$U = \frac{u_\tau}{H} = \frac{E\zeta}{4\pi\eta 300}, \quad (1)$$

где U — электрофоретическая подвижность $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$;
 E — диэлектрическая постоянная дисперсной среды;
 u_τ — скорость движения коллоидных частиц $\text{м}/\text{сек}$;
 H — градиент потенциала $\text{В}/\text{м}$;
 η — вязкости дисперсной среды (П).

Из (1) имеем:

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot 300}{E} \cdot U, \quad (2)$$

но $U = \frac{u_\tau}{H}$, где $u_\tau = \frac{\Delta l}{\tau}$, тогда

$$U = \frac{\Delta l}{\tau H}, \quad (3)$$

где Δl — перемещение коллоидной частицы, м;
 τ — время ее перемещения (сек).

$$\text{grad } v = H = \frac{v}{300 L}. \quad (4)$$

На основании (3) и (4)

$$U = \frac{\Delta l}{\tau v} \cdot 300 L,$$

где L — расстояние между электродами, м;
 v — разность потенциалов, приложенных к электродам (В),

и окончательно:

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot 300^2}{E} \cdot \frac{\eta \cdot L \Delta l}{\tau v} \quad (5)$$

Видно, что $\frac{4\pi \cdot 300^2}{E} = \text{const}$. Для воды $\text{const} = 13955,56$. Таким образом

$$\zeta = \text{const} \frac{\eta \cdot L \Delta l}{\tau \cdot v} \quad (6)$$

Цель работы: изучение электрофореза, знакомство с прибором Чайковского, определение потенциала коллоидной частицы.

Приборы и реактивы: прибор Чайковского, источник постоянного тока на 100—150 в, 1%-ный раствор NH_4Cl , 0,1 н. р-р CuSO_4 , 0,05 н. р-ры AgNO_3 и KI или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 2%-коллоидный раствор.

Порядок выполнения работы. Для изучения явления электрофореза в настоящей работе используется прибор Чайковского (рис. 10).

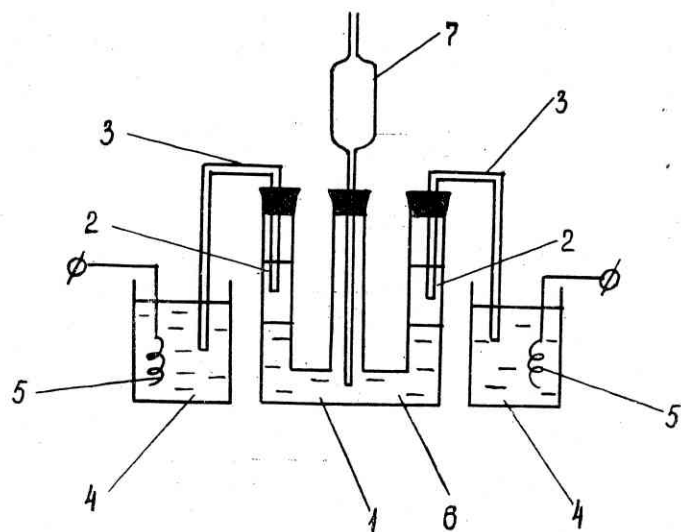


Рис. 10. Прибор Чайковского: 1 — коллоидный раствор; 2 — боковая жидкость; 3 — электролитические ключи (студень агара с KCl); 4 — раствор CuSO_4 (0,1 н.); 5 — медные электроды; 6 — сосуд для проведения электрофореза; 7 — бюретка для заполнения прибора коллоидным раствором

Перед началом работы необходимо тщательно промыть дистиллированной водой бюретку и сосуд для проведения электрофореза. Работа проводится с золем AgI (приготовление описано ниже). Залить в сосуд 70 мл боковой жидкости (в качестве ее берется 1%-ный раствор NH_4Cl). Затем при помощи бюретки через центральное колено осторожно подслаивать золь под боковую жидкость, которая будет вытесняться в боковые колена. Для получения четкой границы раздела между золем и боковой жидкостью первый нужно выпускать из бюретки с небольшой скоростью, держа кончик бюретки примерно на расстоянии 1—2 мм от дна сосуда. При неосторожном проведении опыта граница может размыться или появиться «хвосты» в виде стремящихся вверх завихрений. В этом случае необходимо прекратить подачу золя и некоторое время выждать, пока граница вновь не успокоится. Эксперимент следует проводить очень осторожно, не допуская сотрясения и резких движений. Заливается в сосуд 150 мл золя.

Затем соединить электролитическими ключами боковую жидкость и стаканы с раствором CuSO_4 , в котором находятся медные электроды, как показано на рис. 10. Подключить электроды к источнику постоянного тока напряжением 150 В.

ВНИМАНИЕ!!! БЕЗ ПРОВЕРКИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕМ СХЕМЫ ПРИБОР В СЕТЬ НЕ ВКЛЮЧАТЬ. К ПРИБОРУ МОЖНО ПРИКАСАТЬСЯ ТОЛЬКО ПОСЛЕ ЕГО ОТКЛЮЧЕНИЯ!

При включении тока граница раздела начинает медленно перемещаться в одном колене вверх, а в другом — вниз. Величину этого перемещения (Δl , см), время перемещения (τ , с) и расстояние L между концами электролитических ключей (измеряется гибкой проволокой, опущенной в боковую жидкость) занести в таблицу. Опыт проделать не менее 5 раз. По формуле (6) вычислить электрокинетический потенциал коллоидной частицы. Величину вязкости воды взять из таблицы. Провести математическую обработку результатов. После окончания опыта необходимо вылить боковую жидкость и золь и сполоснуть прибор дистиллированной водой.

Приготовление золя: к 150 мл 0,05 н. раствора AgNO_3 медленно (по каплям и при сильном перемешивании) прибавить 25 мл 0,05 н. раствора KI .

№ п/п	Время, τ , с	Расстояние, Δl , см	Напряжение, V , В	Длина, L , см	Электрокинетический потенциал, φ , В
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					

Вязкость воды (в пуазах) при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{пЗ}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{пЗ}$
16	0,0113	21	0,0099
17	0,0110	22	0,0097
18	0,0107	23	0,0095
19	0,0105	24	0,0093
20	0,0102	25	0,0091

Теоретические вопросы:

1. Двойной электрический слой, причины возникновения.
2. Теории ДЭС. Гельмгольца, Гуи — Чэпмена, Штерна.
3. Электрокинетические явления.
4. Понятие дзета-потенциала и вывод формулы (1).
5. Устройство и принцип работы прибора Чайковского.

Литература

1. Иванов И., Платиканов Д. Коллоиды. Л., Химия, 1975, с. 78—83.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974, с. 212—216.
3. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1975, с. 169—202.
4. Писаренко Л. П. и др. Курс коллоидной химии. М., Высшая школа, 1964, с. 87—91.
5. Григоров О. Н. Электрокинетические явления. Л., Изд. ЛГУ, 1973, с. 14—46, 125—138.

РАБОТА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ЗОЛЯ МЕТОДОМ НЕФЕЛОМЕТРИИ

Вводная часть

Изучение оптических свойств дисперсных систем имеет большое значение для определения структуры молекул, размеров и формы частиц, а также концентрации.

Рассмотрим рэлеевское рассеивание света частицами дисперсной фазы при следующих условиях.

1. Частицы имеют сферическую или почти сферическую форму.

2. Радиус частиц r много меньше длины волны падающего света $\left(r < \frac{\lambda}{30}\right)$.

3. Частицы не поглощают падающего света.
4. Частицы не электропроводны.
5. Частицы оптически изотропны.
6. Концентрация частиц мала (расстояние между частицами велико по сравнению с длиной волны падающего света).
7. Объем дисперсной системы, через который проходит рассеянный свет, мал (можно не учитывать вторичное рассеивание света).

Рассмотрим рассеивание полностью поляризованного света с длиной волны λ и интенсивностью I_0 одной частицей, находящейся в вакууме (I_0 — энергия, переносимая световой волной за 1 с через площадку в 1 см^2 , нормальную к направлению распространения света). Под действием вектора электрической напряженности, падающей на частицу световой волны $E_0(\tau) =$

$$= \sqrt{\frac{8\pi \cdot I_0}{c}} \cdot \cos W \cdot \tau \quad (c — \text{скорость света, } W = \frac{2\pi c}{\lambda} — \text{круговая}$$

частота), происходит поляризация частиц.

Если частица мала по сравнению с длиной волны падающего света, электрическая напряженность световой волны в момент времени τ практически одинакова во всем объеме частицы, и возникающий в ней наведенный дипольный момент пропорционален объему частицы v , ее объемной поляризуемости α_v и $E_0(\tau)$. Для оптически изотропной частицы ось осциллирующего диполя параллельна вектору электрической напряженности, и дипольный момент P меняется во времени с частотой падающей волны:

$$P = \alpha_v \cdot V \sqrt{\frac{8\pi \cdot I_0}{c}} \cdot \cos W \cdot \tau. \quad (1)$$

Возникающий в частице осциллирующий диполь сам является источником вторичного электромагнитного излучения — рассеянного света. Из электродинамики известно, что излучение осциллирующего диполя симметрично относительно оси диполя; соответственно напряженность вторичной волны в какой-либо точке определяется только двумя координатами, например расстоянием R этой точки от центра диполя и углом φ между осью диполя и направлением распространения вторичной волны.

$$E_P(\tau) = \frac{\sin \varphi}{Rc^2} \frac{d^2 P}{d\tau^2} = \frac{\sin \varphi}{Rc^2} \alpha_v v \sqrt{\frac{8\pi \cdot I_0}{c}} W^2 \cos W\tau. \quad (2)$$

Интенсивность рассеянного света в той же точке равна:

$$I_P(R, \varphi) = \frac{cE^2 P m}{8\pi} = I_0 \frac{16\pi^4 V^2 \alpha^2 V}{R^2 \lambda^4} \cdot \sin^2 \varphi. \quad (3)$$

При рэлеевском рассеивании света длина волны не изменяется, и интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату объема частиц и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны света.

При малой частичной концентрации ν и малом объеме дисперсной системы не происходит интерференция света, рассеянного отдельными частицами, и интенсивность света, рассеянного ν одинаковыми частицами дисперсной фазы, содержащимися в 1 см^3 системы, в ν раз больше интенсивности света, рассеянного одной частицей:

$$I_P = \nu I_{P_1} = I_0 \frac{16\pi^4 V^2 \alpha^2 V}{R^2 \lambda^4} \sin^2 \varphi. \quad (4)$$

Воспользовавшись соотношением Лоренца $\frac{4\pi}{3} \alpha V = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}$, объемную поляризуемость частицы можно заменить ее показателем преломления n , тогда:

$$I_P = I_0 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2 \frac{9\pi^2 V^2 \nu}{R^2 \lambda^4} \sin^2 \varphi. \quad (5)$$

Это выражение называют уравнением Рэлея.

При рассеивании света частицами с показателем преломления n , отличающимся не очень сильно от показателя преломления среды n_0 , величину n в уравнении 5 заменяют n/n_0 . Записывают уравнение Рэлея в виде:

$$I_P = I_0 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{24\pi^3 V^2 \nu}{\lambda^4}. \quad (6)$$

Общий поток света, рассеянного 1 см^3 дисперсной системы, может быть определен интегрированием уравнения (6). После интегрирования получаем уравнение Рэлея

$$I_P = I_0 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{24\pi^3 V^2 \nu}{\lambda^4}. \quad (7)$$

Цель работы: определить средний размер частиц в коллоидном растворе

Приборы и реактивы: нефелометр НФМ (рис. 11), коллоидный раствор.

Световой поток от лампы 1 падает на прозрачную пластинку 2 и, пройдя через нее и конденсатор 4, попадает в камеру 5 с дистиллированной водой, в которой помещается кювета 5 с исследуемым раствором. Световой поток, прошедший через дистиллированную воду и кювету с исследуемым раствором, рассеивающим свет, гасится в светоловушке. Часть светового потока, рассеянного частицами исследуемого раствора, пройдя через насадку с линзой 8, попадает в фотометрическую головку и создает яркость одной половины поля зрения. Часть светового потока, отраженного от прозрачной пластинки 2, попадает на рассеиватель 9. Свет, рассеянный последним, через насадку с линзой 8 попадает в фотометрическую головку и создает яркость второй половины поля зрения.

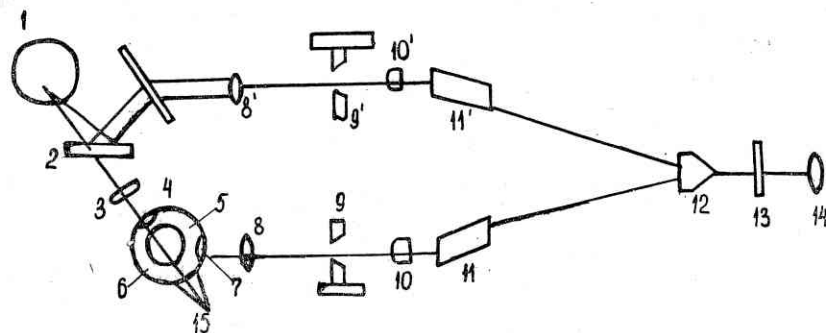


Рис. 11. Оптическая схема нефелометра НФМ: 1 — источник света (лампа 8 В, 30 Вт); 2 — пластинка, разделяющая световой поток; 3 — цилиндрическая линза, сужающая световой поток; 4 — конденсор; 5 — кювета с исследуемым раствором; 6 — световая камера; 7 — объектив нефелометра; 8, 8' — линзы насадки; 9, 9' — уравнивательные диафрагмы; 10, 10' — объективы фотометрической головки; 11, 11' — призмы, изменяющие ход лучей; 12 — фотометрическая призма, сводящая световые лучи к одной оси; 13 — светофильтр; 14 — окуляр прибора; 15 — светоловушка

Оба потока объективами 10/10' и призмами 11, 11' и 12 сводятся к оси окуляра 14 и попадают в глаз наблюдателя, который видит поле зрения в форме круга, разделенного пополам вертикальной линией, причем яркость левой половины поля зрения определяется световым потоком, прошедшим правую диафрагму, а яркость правой половины поля зрения определяется световым потоком, прошедшим левую диафрагму. На измерительных барабанах нанесены две шкалы. Одна шкала — цифры окрашены в черный цвет — называется шкалой светопропуска-

ния. На ней в процентах нанесено отношение площади диафрагмы при данном раскрытии к площади максимального ее раскрытия. На второй шкале — цифры окрашены в красный цвет — нанесена оптическая плотность. При измерениях с окрашенными коллоидными растворами перед окуляром прибора устанавливают светофильтр, причем выбирают такой светофильтр, цвет которого близок к окраске исследуемого раствора в проходящем свете. Для бесцветных систем применяют зеленый светофильтр. Характеристики светофильтров приведены в таблице:

№ светофильтра	1	2	3	4	5	6
Длина волны, нм	633	541	478	610	530	410

Принцип измерений и порядок работы с нефелометром. Из данного раствора путем последовательных разбавлений готовят 5—6 зольей постепенно убывающей концентрации. Затем подготавливают к измерениям прибор: сняв верхнюю крышку наполняют дистиллированной водой световую камеру прибора, примерно на 10 мм не доливая до верхнего края камеры. Тщательно промывают измерительные кюветы (вытирать не следует), а перед наполнением зольями дважды споласкивают золью той же концентрации. Наполняют кювету исходным (наиболее концентрированным) зольем, на 5—6 мм не доливая до верха, следя чтобы на стенках пробирки не оставалось пузырьков воздуха. Кювету устанавливают в пружинный держатель на крышке световой камеры, затем крышку устанавливают на место, поворачивая так, чтобы фиксатор-шпилька на конусе прибора вошел в отверстие крышки. Кювета в держателе должна закрепляться вертикально и при погружении в камеру своим дном упираться в специальный центратор, расположенный на дне центра световой камеры. Вытягиванием рукоятки до упора в световой поток вводится сужающая его цилиндрическая линза.

Устанавливают необходимый светофильтр. Проверяют правильность включения штекеров лампы на 8В осветителя — они должны быть вставлены в гнезда 0 и 8 на панели трансформатора. Яркость лампы можно регулировать реостатом. Правый и левый измерительный барабаны устанавливают на делении 90 или 100 по черной шкале. Поворачивая никелированное кольцо на окуляре, наводят на резкость оба поля зрения, при этом граница раздела между ними должна быть отчетливо видима. Поворотом кольца перед лампой осветителя устанавливают в правый световой пучке рассеиватель 9. Теперь, оставив правый измерительный барабан в прежнем положении, вращают левый барабан до уравнивания яркостей правой и левой по-

ловины поля зрения и делают отсчет по черной шкале левого барабана. Так повторяют три раза, из них берут среднее, на это деление черной шкалы устанавливают левый барабан. Все дальнейшие измерения проводятся при неизменном положении левого барабана. Затем ту же кювету наполняют следующим зольем меньшей концентрации, устанавливают в камеру и уравнивают яркости полей зрения вращением правого барабана.

По окончании работы следует выключить трансформатор и полностью спустить воду из световой камеры.

Необходимо, чтобы светопропускание было не менее 60—70% по черной шкале левого барабана. Если светопропускание меньше 60%, то золь необходимо разбавить, если больше 80%, то необходимо взять более концентрированный золь.

Яркость левой половины поля зрения должна быть темнее правой половины поля зрения. Это устанавливается левым барабаном.

Обработка результатов. Результаты измерений записать в таблицу:

Длины волн, нм	Светопропускание, К, %	З о л ь	
		светорассеивание, 100—К, %	оптическая плотность, Д

Принимая, что в бесцветном золе ослабление прошедшего светового потока обусловлено только светорассеиванием, вычисляют величины светорассеивания $R=100-K\%$ и оптической плотности $D=\lg K$ и заносят их в таблицу. Вычерчивают график зависимости $R(\lambda)$ от $\lg D(\lg \lambda)$, по тангенсу угла наклона полученной прямой определяют показатель степени x в выражении для интенсивности рассеянного света $I_p \sim \lambda^{-x}$, затем по рис. 12 или 13, определяя зависимость $I_p(\lambda)$, можно найти средний размер частиц r .

В отчете необходимо отразить:

1. Методику получения золя.
2. Привести схему прибора.
3. Калибровочный график.
4. Таблицы и расчеты всех рассматриваемых величин.

Пример построения калибровочного графика по экспериментальным данным и определение по графику среднего размера частиц для золя AgI:

Длина волны, нм	Светопропускание, К, %	Светорассеяние, K=100-K, %	Оптическая плотность, D=lg K	lg D
530	61	39	1,7853	0,2516
	59,1	40,9	1,7716	0,2485
	56,5	43,5	1,7520	0,2435
	50,2	49,8	1,7007	0,2304
	47,58	52,42	1,6774	0,2246

Калибровочный график строят по уравнению $y=a+bx$, необходимые формулы для расчета коэффициентов a и b

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}; \quad (1)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}; \quad (2)$$

$$\begin{array}{lll} a=163,1 & b=-492,2 & y=163,1-492,2 \cdot x \\ x(\lg D) & 0,2200 & 0,2510 \\ y(R, \%) & 54,8 & 39,6 \end{array}$$

Угол наклона прямой равен 44° , $\operatorname{tg} 44^\circ \approx 1$. Следовательно, средний размер частиц AgI приблизительно равен 120 нм (рис. 12—14).

Для построения калибровочного графика выбирают зависимость, выражаемую прямой линией, которая соответствует уравнению $y=a+bx$. Для того, чтобы найти значение параметров a и b в прямой $y=a+bx$ анализируют серию эталонов. Полученные данные могут быть представлены системой уравнений.

$$y_1=a+bx, \quad y_2=a+bx_2, \quad y_3=a+bx_3, \quad y_n=a+bx_n,$$

где n — число опытов, x_i — $\lg D$, y_i — результат прямых измерений, связанных с анализом i — эталона. При построении калибровочных графиков считают, что величины x_i являются точными результатами. Так как значения y_i отягчены ошибками из-

мерений, то ни одна система значений a и b не может удовлетворять всем n -уравнениям. Задача сводится к отысканию значений для параметров a и b , которые наилучшим образом удовлетворяли всем уравнениям. Их вычисляют с помощью формул (1, 2) по способу наименьших квадратов [6].

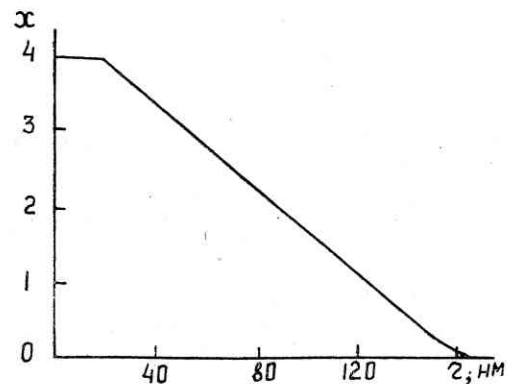


Рис. 12. Приближенная зависимость $x(r)$ для частиц с показателем преломления много больше показателя преломления среды (градуировочная кривая)

Методика приготовления зольей

1. *Золь серебра.* К 20 мл дистиллированной воды прибавить 2 мл 0,01 н. раствора азотнокислого серебра, 1 мл 0,01 н. раствора карбоната калия и 2 мл 0,02%-ного раствора таннина; нагреть полученный раствор.

2. *Золь гидрооксида железа по Креке.* В колбе на 250 мл нагревают до кипения 85 мл дистиллированной воды и затем при постоянном перемешивании добавляют небольшими порциями 15 мл 2%-ного раствора хлорного железа (III). Полученный золь кипятят несколько минут.

3. *Золь канифоли и серы по Веймарну.* К 20 мл дистиллированной воды добавляют по каплям при сильном перемешивании 1 мл 0,1%-ного спиртового раствора канифоли или серы.

Теоретические вопросы

1. Рассеивание и поляризация света в коллоидных системах.
2. Закон Рэлея и условия его применения.
3. Применение нефелометра для определения концентрации и размеров частиц в золях и дисперсиях.
4. Оптическая схема нефелометра НФМ.
5. Принцип измерений и порядок работы с нефелометром НФМ.
6. Обработка результатов.

Л и т е р а т у р а

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1975, с. 33—54.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974, с. 37—40.
3. Алесковский В. Б., Бардин В. З. и др. Физико-химические методы анализа. М., Химия, 1964, с. 120—121.
4. Путилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М., Высшая школа, 1961, с. 79—101.
5. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии. 3-е изд. Ч. 2. МГУ, 1976. с. 57—61, 67—68, 80—81.
6. Алесковский В. Б. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Л., Химия, 1971, с. 47—49.

РАБОТА 6. ОЧИСТКА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Вводная часть

Коллоидные растворы, полученные тем или иным способом, очищают от примесей молекул или ионов. Очищают также и дисперсные системы естественного происхождения: латексы, сырую нефть, вакцины, сыворотки.

Наиболее старым методом очистки, предложенным Грэмом, является ди а л и з. В сосуд, дно которого разделено полупроницаемой мембраной, наливается коллоидный раствор, подлежащий очистке. Этот сосуд помещается в другой сосуд с чистой дисперсионной средой. В качестве полупроницаемых мембран можно использовать пергамент, целлофан, коллодий, керамические фильтры, тонкопористые материалы.

Часто диализ сочетают с другим методом очистки коллоидных растворов — у л ь т р а ф и л ь т р а ц и е й. При этом диализ ведут при повышенных давлениях во внутренней камере. Так аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены функции почек при острой почечной недостаточности, является примером сочетания диализа и ультрафильтрации.

Для очистки коллоидных растворов от электролитов применяют наложение на диализируемую жидкость электрического поля. Этот метод называется электродиализом (ЭД). В настоящее время для электродиализа применяют мембраны, изготовленные из катионитов (МК-40) и анионитов (МА-40), обладающие практически униполярной проводимостью. Теоретические и экспериментальные исследования по электродиализу были проведены в работах Жукова, Григорова и Марковича [3] — авторов первой отечественной опреснительной установки.

ЭД применяют для удаления солей из концентрированных суспензий и паст, грунтов, минералов и других объектов, а также для изучения степени подвижности редких и цветных металлов, содержащихся в малых количествах в осадочных породах, и миграции элементов.

Цель работы: ознакомиться с методом очистки коллоидных растворов путем электродиализа и скоростью их диффузии.

Приборы и реактивы: трехкамерный диализатор, полупроницаемые мембраны, коллоидный раствор.

Подготовка электродиализатора к работе. Сборка ЭД производится за лабораторным столом на специальной деревянной подставке. На подставку ставится крышка ЭД с жестко закрепленными в ней с помощью конических штифтов стяжками. На крышку с внутренней стороны наклеивается кольцо из листовой резины, которое служит прокладкой между камерой электролизера и крышкой. На прокладку устанавливается одна из электрокамер с вмонтированным в нее электродом, причем выступающий за стенку камеры контакт электрода должен быть направлен горизонтально через отверстие резинового кольца и крышки. На торце устанавливаемой камеры укладывается кольцевая резиновая прокладка, а на ней мембрана (диаметр ее на 1 см больше диаметра сечения камеры). На мембрану вновь укладывается резиновое кольцо, затем устанавливается средняя кольцевая камера и точно в таком же порядке — снова мембрана с двумя резиновыми прокладками и вторая электродная камера. На стяжки одевается вторая крышка с резиновой прокладкой. Все три камеры равномерно и туго стягиваются с помощью гаек барашками. После этого всю систему проверяют на отсутствие протекаемости. При сборке ЭД необходимо наблюдать за тем, чтобы верхние отверстия всех трех камер были расположены по одну сторону и их сечения совпадали. Собранный диализатор заполняют водой дистиллированной и после подключения тока его подвергают выщелачиванию до падения электропроводимости системы (при градиенте напряжения 26—27 В/см сила тока не должна превышать 3—5 мА). Выщелоченный ЭД освобождается от воды. Подвод дистиллированной воды для установления протока в камерах осуществляется соединением тубуса бутылки резиновым шлангом с верхними отростками кранов электродных камер, причем верхние пробки должны быть подогнаны неплотно для доступа воздуха и уровень дистиллированной воды в крайних камерах должен быть постоянным и выше уровня электродов.

Ход работы. В среднюю камеру заливают горячий раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$, создают в крайних камерах проток дистиллированной воды (отвод воды осуществляется по каплям). Затем ЭД через выпрямитель подключают вместе с электромешалкой в электрическую цепь ($U = 20 \div 400 \text{ В}$, $I = 1 \text{ А}$). Через

каждые 30—40 мин. делают отбор проб и проверяют их на содержание Cl^- , оттитровывая их 0,1 н. AgNO_3 или $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Полученные результаты заносят в таблицу:

\bar{C}_i , мл	1	2	3	4	5
	1				
	2				
	3				
τ_i , мин	30	60	90	120	150

Рассчитать ошибку по \bar{C}_i . По полученным результатам строим график зависимости $\bar{C}_i - \tau_i$.

Приготовление мембраны для ЭД. Обыкновенный бумажный фильтр вкладывается в фарфоровую воронку с плоским пористым дном. Наливают в воронку горячую дистиллированную воду, дают стечь. На мокрый фильтр наливают 10—15 мл подогретого на водяной бане спиртово-эфирного раствора коллодия и, вращая воронку, добиваются его равномерного распределения по всей поверхности фильтра. Избыток раствора коллодия сливают. После просушивания коллоидной пленки (5—6 мин) получают аналогично второй слой коллодия и снова высушивают (20—30 мин) на воздухе. Подсохший фильтр промывают дистиллированной водой, вынув его из воронки.

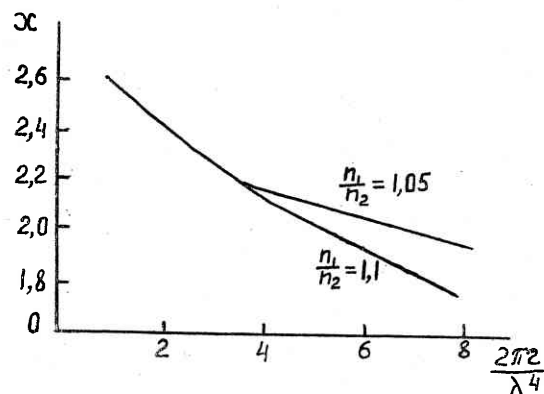


Рис. 13. Зависимость $x \left(\frac{2\pi r}{\lambda^2} \right)$ для систем, у которых разность показателей преломления частиц и среды мала (градуированная кривая)

Приготовление рабочего раствора золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 10—12 мл 5%-ного раствора FeCl_3 прибавляют небольшими порциями к 100 мл нагретой до кипения дистиллированной воды. Раствор окрашивается в ярко-красный цвет, но охлаждаясь, заметно бледнеет вследствие обратимости реакции:

- 1) $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$;
- 2) $\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeOCl} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{FeOCl} \rightleftharpoons \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$.

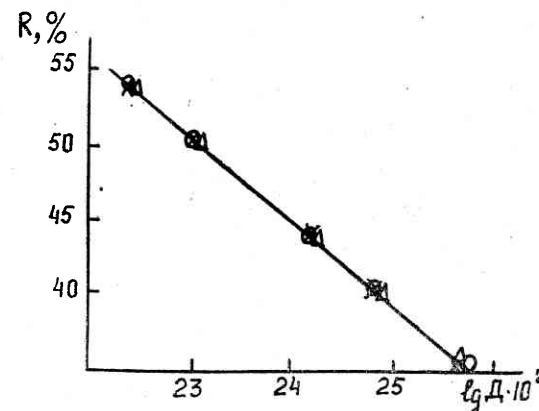
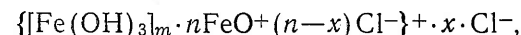


Рис. 14. Зависимость светорассеяния от логарифма оптической плотности золя AgI

Чтобы придать коллоидному раствору устойчивость, надо путем ЭД быстро удалить из него электролит HCl , который, разрушая структуру мицеллы



сдвигает равновесие реакции до исходного раствора FeCl_3 . Внешне это проявляется в том, что окраска коллоидного раствора при охлаждении слабеет и переходит в желтую, присущую FeCl_3 .

Меры предосторожности при работе:

- 1) не касаться руками включенного прибора;
- 2) при отборе проб прибор на некоторое время необходимо отключать;
- 3) перед работой собранную электросхему показать преподавателю.

В качестве индикатора можно применять либо раствор роданида железа, либо раствор органического реактива — дифенилкарбазона. Индикатор готовят следующим образом: к титруемому раствору прибавляют 1 мл 0,05 н. раствора NH_4CNS

и 2—3 мл концентрированного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Действие индикатора основано на том, что как только по окончании осаждения Cl^- в растворе появится избыток ионов Hg^{2+} , они сейчас же вступят в реакцию с CNS^- , в результате чего красная окраска раствора исчезнет:

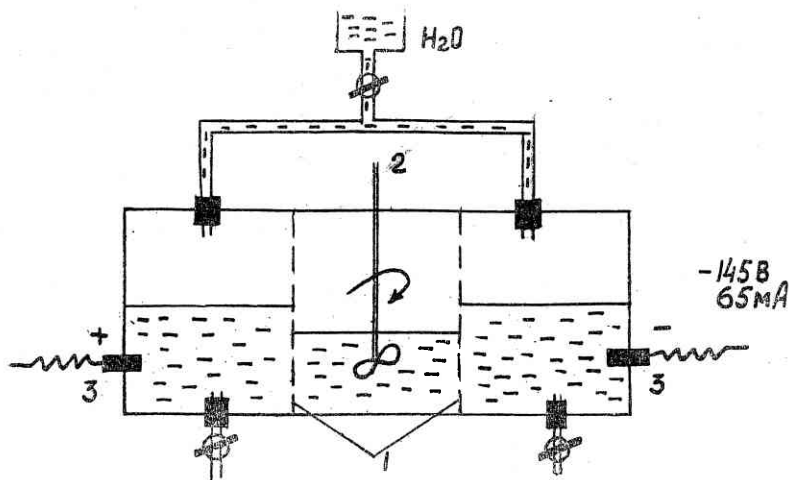
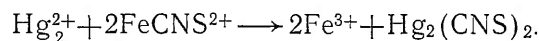


Рис. 15. Электродиализатор: 1 — полупроницаемая мембрана; 2 — электро-мешалка; 3 — электроды

Объем раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, расходуемый на реакцию с индикатором, устанавливают «холостым» опытом.

Cl^- , AgNO_3 :

а) анализируемый раствор ($\text{pH}=6,5 \div 10,5$) титруют K_2CrO_4 до красной окраски;

б) анализируемый раствор (нейтральный) титруют с флюоресцином до красной окраски;

в) анализируемый раствор (нейтральный или слабокислый) титруют с дихлорфлюоресцином до красной окраски.

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (см.: Алексеев В. Н. Количественный анализ, с. 333—334).

ЭД золя крахмала: отвешивают 2 г крахмала, переносят в фарфоровую чашечку, наливают 5—10 мл воды и тщательно размешивают стеклянной палочкой. БЫСТРО (!) вливают взмученный в воде крахмал в 100 мл кипящей воды при перемешивании. Получают прозрачный золь крахмала. В полученный

золь добавляют немного 1 н. раствора K_2SO_4 и все вливают в ЭД. Через 30—60 мин. титруют и делают пробу на крахмал.

SO_4^{2-} : анализируемый раствор + растворы $\text{BaCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow$ белый кристаллический осадок.

Теоретические вопросы

1. Очистка коллоидных систем: диализ, электродиализ, ультрафильтрация.
2. Виды мембран, применяемых для ЭД.
3. Применение ЭД в народном хозяйстве.

Литература

1. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1975, с. 255—258.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. 1974, Химия, с. 24—25, 233—234.
3. Григоров О. Н., Козьмина З. П., Маркович А. В., Фридрихсберг Д. А. Электрические свойства капиллярных систем. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1956, с. 272.
4. Григоров О. Н. Электрокинетические явления. Изд-во ЛГУ, 1973, с. 166—188.
5. Путилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М., Высшая школа, 1961, с. 36—53.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Составитель: Александр Сергеевич Милушкин

Редактор А. М. Соколова. Технический редактор Н. Ю. Губанова. Корректор В. В. Костина.

Сдано в набор 19.06.80 г. Подписано в печать 10.10.1980 г. Формат 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 1. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 2,75. Уч.-изд. л. 2,5. Тираж 300 экз. Заказ 9423. Бесплатно.

Калининградский государственный университет, 236040, Калининград, ул. Университетская, 2.

Типография издательства «Калининградская правда», 236000, Калининград, ул. Карла Маркса, 18.