
Z Katedry Chemii Ogólnej WSR w Lublinie
Kierownik: prof. dr Zenon Wierzchowski
i
z Działu Higieny Żywności i Żywności W.S.S.E. w Lublinie
Kierownik: dr inż. Jan Czajka

Jan CZAJKA

**Studia nad wpływem stężenia, temperatury i czasu na napięcie
powierzchniowe koloidów hydrofilnych**

**Исследования в области влияния концентрации, температуры
и времени на поверхностное напряжение гидрофильных коллоидов**

**Studien über den Einfluss der Konzentration, Temperatur und Zeit auf
die Oberflächenspannung der hydrophilen Kolloiden**

Roztwory koloidów hydrofilnych, ze względu na dużą i skomplikowaną makrodrobinę, tworzą nietrwałe układy fizyko-chemiczne. Agregaty składające się z całego kompleksu drobin razem splątanych, uwodnionych i obciążonych ładunkiem elektrycznym mają tendencję do przekształcania się pod wpływem warunków zewnętrznych.

Zasadniczy wpływ na zmianę trwałości koloidów hydrofilnych mają stężenie i temperatura, i one warunkują trwałość całego układu hydrofilnego.

Roztwory koloidalne posiadają na powierzchni cieczy warstwę adsorbcyjną, będącą wynikiem obecności w makrodrobinie grup polarnych i niepolarnych. Czynniki wpływające na zmianę warstwy powierzchniowej wpływają równocześnie na zmianę napięcia powierzchniowego roztworu koloidalnego.

Jednym z najważniejszych parametrów wpływającym na zmianę napięcia powierzchniowego jest stężenie rozpuszczonej substancji. Zmiana napięcia powierzchniowego ze zmianą stężenia odbywa się zgodnie z empirycznymi równaniami Szyszkowskiego (1) względnie Milnera (2), które dla bardzo małych stężeń przybierają postać równań

liniowych (3). Jeżeli adsorbcja nie jest monodrobinowa, a odbywa się wielowarstwowo zgodnie z założeniami Brunauera, Emmeta i Teller'a (4) lub Hüttiga, Fergussona, Barrera (5) zmiana napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia może odbywać się według najogólniejszego równania Szyszkowskiego wyprowadzonego przez Lasonia (6). W roztworach stężonych zmiana napięcia ze zmianą stężenia jest funkcją logarytmiczną. Podobną zmianę napięcia ze wzrostem stężenia stwierdzili również Hiro Ito i Shugenari Suzuki (7).

Ogólną teorię sił działających na powierzchnię cząstki koloidalnej opracowali Bell i Lewine (8, 9). W oparciu o termodynamiczne założenie wyprowadzili oni równanie charakteryzujące działanie sił powierzchniowych cząstki koloidalnej, pokrytej podwójną warstwą jonową. W przypadku dużych cząstek koloidalnych, których łańcuchy są splecione, podwójna warstwa jonowa znajduje się na warstwach wewnętrznych i zewnętrznych. Teoria ta uwzględnia wzajemne działanie warstw jonowych wywołujące deformację cząsteczek. Ta statystyczno-termodynamiczna teoria roztworów stężonych pozwala obliczyć zmiany swobodnej energii i innych wielkości termodynamicznych. Zmiana sił powierzchniowych układu prowadzi do zmiany napięcia powierzchniowego.

Badania nad termodynamiką zjawisk elektrokapilarnych w stężonych roztworach przeprowadził Frumkin (10). Dane jego pracy, jakkolwiek nie odnoszą się bezpośrednio do koloidów hydrofilnych, pozwoliły mu wyprowadzić równanie, które może być stosowane w oparciu o założenie, że na napięcie powierzchniowe wpływają określone grupy niezależnie od tego, czy znajdują się w roztworze samodzielnie, czy też są powiązane w większe agregaty lub znajdują się w makrocząsteczce.

Istotną przyczyną istnienia napięcia powierzchniowego jest nierównomierny rozkład sił wokół cząsteczki znajdującej się na granicy faz. Zarówno w roztworach monodrobinowych jak i koloidalnych rozkład tych sił, a więc wielkość napięcia powierzchniowego zależy od natury i ułożenia grup polarnych.

Zmiana stężenia roztworu zmienia położenie grup polarnych i zasięg ich działania. Wpływa to na zmianę napięcia powierzchniowego. Działanie grup polarnych w postaci momentu dipolowego związane jest z wielkością napięcia powierzchniowego równaniami Helmholtza i Gibbsa (3) i wyraża termodynamiczną zależność tych wielkości. Badanie nad napięciem powierzchniowym cieczy polarnych i niepolarnych przeprowadził między innymi Stecki (11), a istnienia momentu dipolowego w koloidalnych roztworach wodnych dowiódł Tołstoj (12).

Działanie polarnych grup związane jest, jak wspomniano ze zmianą warunków i zmienia się w zależności od stężenia i temperatury, jak wy-

kazali to liczni badacze. Shiro Tokashina (13) przeprowadził w tym zakresie badania nad albuminą krwi i jaja. Również badania K r a u p a (14) nad siłami działającymi między makrocząsteczkami rzucają światło na stosunki powierzchniowe na granicy faz. Dane badań wskazują, że czynniki, które mają wpływ na zmianę grup polarnych koloidu mają również wpływ na tworzenie się warstwy adsorbcyjnej i na napięcie powierzchniowe. Wykazały to badania Osipowa i Szałomowa (15) nad zależnością momentu dipolowego od napięcia powierzchniowego.

Zmianę efektywnego działania grup polarnych roztworów koloidalnych ze zmianą stężenia wykazali Szulman i Lipatow (16) na przykładzie roztworu skrobi.

Ogólnie biorąc zmiana stężenia koloidów hydrofilnych związana będzie z naruszeniem równowagi istniejącej na granicy faz tych roztworów. Roztwór koloidalny zmienia swoją równowagę na dwóch granicach faz: makrocząsteczka — rozpuszczalnik i roztwór koloidalny — powietrze. Ze zmniejszeniem odległości między cząsteczkami obciążonymi podwójną warstwą elektryczną nastąpi zmiana napięcia powierzchniowego na granicy faz: roztwór — powietrze.

Temperatura wywiera również wyraźny wpływ na napięcie powierzchniowe. Ze wzrostem temperatury wzrasta energia kinetyczna cząsteczek, wskutek czego zmniejszają się siły międzycząsteczkowe, co powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Sposób wzrostu wartości napięcia zależy od charakteru cieczy. W czystych cieczach zmienia się ono w zasadzie liniowo. Badania przeprowadzone przez Ramsaya i Shildsa (2), a także Waldena (2) pozwoliły ustalić zależność napięcia od temperatury w formie wyrażenia matematycznego. Wzór ten wskazuje, że w temperaturach niższych od temperatury krytycznej istnieje zależność liniowa. Współczynnik tego równania według E ö t v ö s a (17) i H a r k i n s a (1) jest wielkością stałą dla cieczy czystej i roztworu.

W roztworach koloidalnych, w których duże cząsteczki pod wpływem temperatury mogą ulegać zmianom, zmiana napięcia powierzchniowego nie zawsze będzie odbywać się liniowo. Może się zdarzyć, że w różnych przedziałach temperatury współczynnik temperatury będzie różny. Nawet w cieczach posiadających zdolność assocjowania lub dysocjowania zmiana napięcia powierzchniowego nie odbywa się liniowo.

Z termodynamicznego punktu widzenia zmiana całkowitej energii powierzchniowej przebiega zgodnie z równaniami Helmholtza i Gibbsa i zależy od współczynnika temperaturowego. W niektórych roztworach, jak wykazały badania Rebindera (18) całkowita energia powierzchniowa zmienia się wyraźnie ze zmianą temperatury. W ko-

loidach hydrofilnych ze względu na możliwie duże zmiany powierzchni cząstek koloidalnych zmienia się ze wzrostem temperatury napięcie i energia powierzchniowa.

Badania wspomnianego wyżej autora nad zmianą napięcia powierzchniowego roztworu ze wzrostem temperatury pozwoliły wyprowadzić wzór matematyczny na zmianę napięcia roztworu ze wzrostem temperatury w oparciu o równanie termodynamiczne. Badacz ten wykazał również (2), że w niektórych cieczach napięcie powierzchniowe zmniejsza się ze wzrostem temperatury, w innych, odznaczających się bardzo dużą aktywnością powierzchniową krzywa napięcia posiada minimum i maksimum. Badania te świadczą, że ze wzrostem temperatury ciecze zachowują się różnie pod względem powierzchniowym.

Badania Mitra i Sangala (19, 20, 21) pozwoliły również ustalić związek, jaki zachodzi między napięciem powierzchniowym i temperaturą i przedstawić go w formie równania empirycznego. Prace tych uczonych przyczyniły się do wyjaśnienia zagadnienia zmiany napięcia powierzchniowego ze zmianą temperatury. Równania matematyczne, wyprowadzone przez wyżej wymienionych autorów, są bardziej skomplikowane niż równanie Ramsaya.

Koloidy hydrofilne ulegają daleko idącym zmianom strukturalnym pod wpływem temperatury. Związane to jest ze skomplikowaną i wrażliwą budową układów wysokodrobinowych. Te zmiany w strukturze powodują również zmianę napięcia powierzchniowego, ponieważ stosunki elektrostatyczne na powierzchni micel ulegają zmianom. Badania nad momentem dipolowym i stałą dielektryczną przeprowadzone przez Tołstoja (12) i Szulmana (16), jak również Ramanakrishna (22) wykazały zmienność tych wielkości w zależności od warunków. Zmiana tych wielkości powoduje również zmiany napięcia powierzchniowego.

Wpływ temperatury staje się jeszcze bardziej widoczny w przypadku koloidalnych roztworów białka, a szczególnie białka ulegającego denaturacji termicznej. Skomplikowany proces denaturacji, według teorii Wu (23) związany jest z pękaniem mostków łańcuchów bocznych znajdujących się między łańcuchami głównymi. Badanie Staufa wykazało, że pękają przede wszystkim wiązania S — S. W zależności od temperatury zmienia się stopień denaturacji. Ulega zmianie również układ grup polarnych na powierzchni: pociąga to za sobą zmianę napięcia powierzchniowego i zmianę wolnej energii, jak wykazały badania Laszkowskiego (25).

Zmiany zachodzące w czasie denaturacji cieplnej związane są ze zmianami w konfiguracji cząstek koloidalnych, które wpływają na napięcie powierzchniowe. Badania Cuperowicza (26, 27), Baram-

boita (28), Zajdesa (29), a szczególnie Ponomarewa (30, 31, 32) wykazały, że zmiany zachodzące w czasie denaturacji cieplnej mają wpływ na wielkości cząsteczek. Prace Ponomarewa z gliadyną nad zależnością napięcia powierzchniowego i współczynnika temperaturowego od temperatury wykazały wyraźny jej wpływ na te wielkości. Również badania własne (33) przeprowadzone na roztworach koloidów hydrofilnych potwierdziły wpływ temperatury na napięcie powierzchniowe.

Układy koloidów hydrofilnych ulegają także zmianom z upływem czasu. Związane to jest z niestabilnością roztworów koloidalnych. W roztworach tych mogą zachodzić pod wpływem czasu procesy nieodwracalne. Do takiego układu można zastosować założenie Onsagera (34), które określa wpływ czasu zmianą entropii. Ta zmiana entropii związana jest ze zmianami stosunków elektrostatycznych na granicy faz: cząstka koloidalna — rozpuszczalnik. Wykazały to badania Gooda (35) na przykładzie cieczy polarnych.

Badania Szulmana i Lipatowa (16) przeprowadzone na roztworach skrobi o różnych stężeniach wykazały wyraźną zmianę struktury w zależności od czasu starzenia. Zmiana struktury jest przyczyną zmiany napięcia powierzchniowego, jeżeli ulega zmianie charakter grup polarnych.

Zmianę napięcia powierzchniowego z upływem czasu wykazały również badania własne (36) na przykładzie chleba jako kserożelu węglowodanowego. Podobną zmianę stwierdzono w roztworze białka i żółtka (37, 38).

Zagadnienie zjawisk powierzchniowych cieczy znajduje obecnie ogólne wytłumaczenie w teorii kwantowej cieczy. Zastosowanie praw mechaniki kwantowej i statystycznej do wytłumaczenia zjawisk powierzchniowych i napięcia powierzchniowego pozwoliło głębiej wniknąć w to zagadnienie jak wykazały rozważania Toda (39) i Ono (40). Sohei Kondo (41) stara się wytłumaczyć istotę napięcia powierzchniowego ze statystyczno-kwantowego punktu widzenia.

Warstwa adsorbcyjna na granicy faz: roztwór koloidalny — powietrze składa się z cząstek koloidalnych, których grupy polarne i niepolarne są odpowiednio ułożone. Ilość grup i sposób ich ułożenia wpływa na wielkość napięcia powierzchniowego i zależy od stężenia roztworu. Ilość zaadsorbowanej substancji na granicy faz jest zgodna z wzorem Gibbsa.

$$G = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\delta}{dc} \quad (1)$$

gdzie G ilość zaadsorbowanej substancji, c — stężenie koloidów hydrofilnych, δ — napięcie powierzchniowe, T — temperatura w skali Kelwina, R — stała.

Zmianę napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia koloidów hydrofilnych możemy przedstawić równaniem, które zostało ustalone przez Szyszkowskiego na drodze empirycznej, a teoretycznie można je wyprowadzić z równania Gibbsa i Langmuira zakładając, że warstwa adsorbcyjna jest monodrobinowa. Zmianę napięcia powierzchniowego ze zmianą stężenia możemy przedstawić:

$$\Delta\delta = \delta_0 - \delta = a \ln(1 + bc) \quad (2)$$

gdzie δ_0 — napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika, δ — napięcie powierzchniowe roztworu koloidalnego, c — stężenie, a , b — stałe.

Równanie to wyraża zmianę różnicy napięcia powierzchniowego roztworu i rozpuszczalnika w zależności od stężenia. Do równania tego F r u m k i n (43) wniósł poprawkę pozwalającą stosować to równanie nawet w stężonym roztworze.

W przypadku, gdy adsorbcja koloidów hydrofilnych na granicy faz nie miała charakteru monodrobinowego, lecz wielowarstwowy, należałoby stosować teorię H ü t t i g a, F e r g u s s o n a, B a r r e r a (5) i uogólnione równanie Szyszkowskiego wyprowadzone przez L e s o n i a (5).

W odniesieniu do koloidów hydrofilnych zakładamy, że warstwa adsorbcyjna na granicy faz: roztwór koloidalny — powietrze zachowuje się tak, jak warstwa monomolekularna i że posiada własności roztworu stężonego (dla badanych stężeń).

Wobec takiego założenia w równaniu Szyszkowskiego możemy pominąć jedynekę, wtedy równanie (2) przybierze po wprowadzeniu logarytmu dziesiętnego postać:

$$\Delta\delta = A + B \lg C \quad (3)$$

Powyższy wzór stosujemy do pomiarów zmiany napięcia powierzchniowego roztworów koloidów hydrofilnych w zależności od stężenia w różnych temperaturach. Konfrontacja powyższego wzoru z danymi doświadczenia pozwoli ocenić stopień jego przydatności do roztworów koloidów hydrofilnych.

Całkowita energia powierzchniowa inaczej zmienia się ze wzrostem temperatury w cieczach czystych, a inaczej w roztworach. Stosując równanie Helmholtza — Gibbsa otrzymujemy:

a. Dla czystych cieczy:

$$U = \delta - T \frac{d\delta}{dT} \quad (4)$$

gdzie U — całkowita energia powierzchniowa, δ — napięcie powierzchniowe, T — temperatura w skali Kelwina.

Współczynnik temperaturowy $\frac{d\delta}{dT}$ w wypadku czystych cieczy maleje liniowo ze wzrostem temperatury.

b. Dla roztworów w ogóle, a więc i roztworów koloidalnych ważne jest również równanie Helmholtza — Gibbsa. W tym przypadku działanie temperatury jest bardziej skomplikowane i zmiana napięcia powierzchniowego ze zmianą temperatury nie odbywa się proporcjonalnie. Współczynnik $\frac{d\delta}{dt}$ może przybierać różne wartości i nie musi odbywać się liniowo.

Zmiany energii swobodnej są wynikiem zmiany swobodnej powierzchni poszczególnych cząsteczek, ponieważ pod wpływem czasu w roztworach koloidów hydrofilnych występuje zmiana powierzchni cząsteczek. Zmienia się z tego względu układ sił na powierzchni cząsteczek, co powoduje zmiany napięcia powierzchniowego na granicy faz.

Makrocząsteczki koloidów hydrofilnych składają się z grup polarnych i niepolarnych. Pod wpływem czasu może zmieniać się ilość, powierzchnia i napięcie powierzchniowe tych grup. Zmiany samoczynne nastąpią w kierunku zmniejszenia swobodnej energii.

Ogólnie biorąc makrocząsteczki koloidu hydrofilnego ulegają wielu zderzeniom w jednostce czasu. W wyniku takiego zderzenia może:

- 1) zmienić się powierzchnia przez rozbitcie lub łączenie z drugą cząsteczką;
- 2) dzięki zmianie powierzchni może zmienić się ilość aktualnie czynnych grup powierzchniowych, co wpływa na zmianę napięcia powierzchniowego;
- 3) zmienić stopień uwodnienia, co może wpływać na zakres działania grup powierzchniowo czynnych, a pośrednio na napięcie powierzchniowe.

Te ewentualne możliwości zmiany stanu energetycznego układu koloidalnego mogą powodować zmiany napięcia powierzchniowego.

Z upływem czasu może zmieniać się również napięcie powierzchniowe. Jest ono w roztworze koloidów hydrofilnych funkcją czasu. Szybkość zmiany napięcia powierzchniowego charakteryzuje czasowy współczynnik $\frac{d\delta}{dT}$. Współczynnik ten może być równy, mniejszy lub większy od zera.

Podjęte badania mają na celu między innymi stwierdzenie jak zmienia się współczynnik czasowy dla różnych roztworów koloidalnych w zależności od czasu.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Podjęte w niniejszej pracy badania mają na celu:

1. Stwierdzenie zmiany napięcia powierzchniowego roztworów skrobi, żelatyny, białka jaja i surowicy krwi w zależności od stężenia, temperatury i czasu.

2. Sprawdzenie stopnia przydatności wzoru Szyszkowskiego do roztworów badanych koloidów i określenie granicy jego stosowalności.

3. Oznaczenie współczynnika temperaturowego i czasowego roztworów badanych koloidów w różnych stężeniach i temperaturach.

Jako typowe przykłady wybrano do badań różne typy koloidów hydrofilnych: skrobię, żelatynę, białko jaja i surowicę krwi. W koloidach białkowych uwzględniono również białka mające zdolność ulegania termicznej denaturacji.

Metodyka

Wybór metody. Ogólnie możemy podzielić metody używane do pomiarów napięcia powierzchniowego na statyczne i dynamiczne w zależności od tego, czy badana ciecz jest w ruchu czy w spoczynku.

Najważniejszymi i najczęściej używanymi w praktyce są metody stalagmometryczna i pęcherzykowa. Ta ostatnia używana jest w różnych modyfikacjach w zależności od potrzeb. Udoskonalona przez niektórych autorów (46) może być stosowana do precyzyjnych pomiarów.

W celu wykonania pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów koloidalnych o różnych stężeniach i w różnych temperaturach wydaje się najodpowiedniejsza metoda pęcherzykowa z następujących względów:

1. Jest ona stosunkowo najdokładniejsza w porównaniu z innymi metodami.

2. Jak wykazała praktyka, pomiary wykonane tą metodą nie są zależne od szybkości i częstości pojawiania się pęcherzyków. Ścisłe biorąc metoda ta nie jest statyczna, ponieważ rozmiar pęcherzyków w czasie doświadczenia nie jest jednakowy. Praktycznie jednak zjawisko to nie ma wpływu na dokładność pomiarów.

3. W przypadku zachowania tych samych warunków doświadczenia prawdopodobieństwo powtarzalności wyników jest większe niż w innych metodach, co wykazała własna praktyka.

Metoda pęcherzykowa, oparta na pomiarze ciśnienia potrzebnego do przepływu pęcherzyków powietrza przez kapilarę zanurzoną w cieczy, wprowadzona została przez Jaegera (44), a zmodyfikowana i udoskonalona przez Rebindera (45). Pewne modyfikacje zmierzające do zwiększenia dokładności zostały wprowadzone przez Łażniewskiego. Sugden zastosował do pomiarów podwójną kapilarę, Kuni i Wolf (46) sprawdzili dokładność tej metody i stwierdzili, że może być ona użyta do precyzyjnych pomiarów napięcia powierzchniowego.

Do pomiarów napięcia powierzchniowego badanych roztworów hydrofilnych użyto metody pęcherzykowej podanej przez Putiłowa (47) i Rybaka (45).

Przygotowanie prób do badań. Pomiary napięcia powierzchniowego wykonano w roztworach koloidalnych żelatyny, skrobi, białka, jaja kurzego i surowicy krwi. Użyto żelatyny znajdującej się na rynku krajowym. Sporządzono roztwory o stężeniach procentowych 0,1, 0,3, 0,5, 0,8, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 6,0. Roztwory sporządzono w ten sposób, że odpowiednią ilość wysuszonej żelatyny zważono na wadze analitycznej i wsypano do odmierzanej wody destylowanej, ogrzewano na łaźni wodnej celem całkowitego rozpuszczenia, ostudzono i używano do pomiarów.

Celem sporządzenia roztworu skrobi użyto chemicznie czystej skrobi pochodzenia krajowego i sporządzono z niej roztwory o stężeniach procentowych: 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0. Wodną zawiesinę skrobi podgrzewano na łaźni wodnej, stale mieszając do zupełnego sklejowania i utworzenia przezroczystego roztworu koloidalnego. Temperatura ogrzewania wynosiła 80—90°C. Zupełnie przezroczysty roztwór koloidalny skrobi ostudzono i poddano pomiarom napięcia powierzchniowego.

Jako przykładu białka ulegającego denaturacji termicznej użyto białka jaja kurzego. W kilkunastu jajach dokładnie oddzielono białko od żółtka, połączono je razem i wymieszano ostrożnie na jednolitą masę. Następnie odstawiono je na pewien czas w spokoju, tak by mogły ulotnić się pęcherzyki powietrza, które dostały się ewentualnie w czasie mieszania. Z tak przygotowanej średniej próby sporządzono roztwory o stężeniach procentowych: 1,0, 2,0, 5,0, 7,0, 10,0. Procent wagowy obliczono w stosunku do wagi średniej próby pełnego naturalnego białka.

Do pomiarów użyto surowicy krwi konia, stanowiącej przykład białka zwierzęcego, ulegającego denaturacji termicznej. Surowicę krwi oddzielono przez odstawienie i sporządzono z niej roztwory o stężeniach procentowych: 5,0, 25,0, 50,0, 75,0, 100,0.

Wykonanie pomiarów napięcia powierzchniowego. Napięcie powierzchniowe mierzone metodą pęcherzykową, używając pojedynczej kapilary. Naczynko z badanym roztworem ogrzewano do określonej temperatury używając termostatu Höpplera. Pomiary przeprowadzono w temperaturach: 25, 30, 40, 50, 60, 70°C. We wszystkich przeprowadzonych pomiarach starano się, aby głębokość zanurzenia kapilary w badanym roztworze koloidalnym była jednakowa. Aparat pomiarowy, kapilarę cechowano wodą dwukrotnie destylowaną w każdej z temperatur, w których przeprowadzono pomiary napięcia. Stałą aparatu obliczono dla każdej temperatury przyjmując dane napięcia powierzchniowego dla tej temperatury podane w literaturze (48).

Napięcie powierzchniowe badanych roztworów koloidów hydrofilnych mierzone w wyszczególnionych stężeniach i temperaturach.

Pomiar napięcia powierzchniowego w zależności od czasu przeprowadzono w następujący sposób: badane roztwory koloidów przygotowano

w warunkach możliwie jałowych i przechowywano w szczelnie zamkniętych naczyniach tak, aby uniemożliwić dostęp mikroflory, która mogłaby powodować rozkład bakteryjny. Próbkę przechowywano w temperaturze 25°C i co 24 godz., w ciągu czterech dni, mierzono napięcie powierzchniowe.

Dane uzyskane w pomiarach zestawiono w tabelach i wykresach. Każdy pomiar jest średnią około 10—15 odczytów z 3—4 próbek.

Tab. 1. Zmiana napięcia powierzchniowego żelatyny w zależności od stężenia w różnych temperaturach (w dyn/cm)

Temp. °C	Stężenie %	δ	δ_{H_2O}	$\Delta\delta$ $\delta_{H_2O} - \delta$ oznaczone	A	B	$\Delta\delta$ wyliczone	Odchylenie w %
25	0,1	68,02	71,97	3,97	9,25	5,28	3,97	0
	0,3	65,20		6,77			6,51	-3,8
	0,5	63,66		8,31			7,67	-7,7
	0,8	63,05		8,92			8,72	-2,2
	1,0	62,71		9,25			9,25	0
40	0,1	66,08	69,56	3,48	11,12	7,64	3,48	0
	0,5	60,51		9,05			8,83	-2,4
	1,0	59,73		9,83			11,12	+2,6
	2,0	55,64		13,92			13,41	-3,6
	3,0	54,25		15,31			14,71	-3,9
	4,0	53,86		15,70			15,70	0
60	0,1	61,79	66,18	4,39	11,66	7,24	4,39	0
	0,5	55,26		10,92			9,49	-13,1
	1,0	53,94		12,24			11,66	-4,7
	2,0	50,95		15,23			13,83	-9,8
	3,0	50,19		15,99			15,13	-5,3
	4,0	49,63		16,55			16,00	-3,3
	6,0	48,97		17,21			17,21	0
70	0,1	59,42	64,42	5,00	13,85	8,85	5,00	0
	0,5	52,92		11,50			11,20	-2,6
	1,0	50,60		13,82			13,85	+0,2
	2,0	47,67		16,75			16,50	-1,4
	3,0	46,38		18,02			18,30	+1,4
	4,0	44,42		20,00			19,16	-4,2
	6,0	43,70		20,75			20,75	0

Należy zaznaczyć, że w badanych roztworach koloidów hydrofilnych powtarzalność wyników jest stosunkowo mała. Przy bardzo ścisłym zachowaniu jednakowych warunków i przy dokładnym opanowaniu techniki pomiarowej prawdopodobieństwo powtarzalności zwiększa się.

Tabele 1—4 i wykresy 1—4 przedstawiają zmiany napięcia w miarę wzrostu stężenia.

Tabele 5—8 i wykresy 5—12 ilustrują zmiany napięcia powierzchniowego w miarę wzrostu temperatury.

Tabele 9—12 i wykresy 13—16 podają zmianę napięcia powierzchniowego zależnie od upływu czasu.

Tab. 2. Zmiana napięcia powierzchniowego skrobi w zależności od stężenia dla różnych temperatur (w dyn/cm)

Temp. °C	Stęż. %	δ	δ_{H_2O}	$\Delta \delta$ $\delta_{H_2O} - \delta$ oznaczone	— A	— B	$\Delta \delta$ wyli- czone	Odchy- lenie w %
25	0,1	72,17	71,97	0,20	1,94	1,74	0,20	0
	0,5	73,41		1,44			1,44	0
	1,0	74,13		2,16			1,94	-10,0
	1,5	74,29		2,32			2,23	-3,9
	2,0	74,44		2,47			1,94	1,74
40	0,1	70,05	69,56	0,49	2,78	2,29	0,49	0
	0,5	71,84		2,28			2,10	+7,9
	1,0	72,34		2,78			2,78	0
	1,5	82,69		3,13			3,17	-1,2
	2,0	73,03		3,47			2,78	2,29
60	0,1	68,48	66,18	2,30	5,14	2,84	2,30	0
	0,5	71,05		4,87			4,29	-11,9
	1,0	71,47		5,29			5,14	-2,8
	1,5	72,05		5,87			5,62	-2,6
	2,0	72,19		6,61			5,14	2,84
70	0,1	67,64	64,42	3,22	6,26	3,04	3,22	0
	0,5	69,87		5,45			5,35	+1,8
	1,0	70,80		6,38			6,26	+1,8
	1,5	71,28		6,83			6,77	+0,8
	2,0	71,60		7,18			6,26	3,04

Tab. 3. Zmiana napięcia powierzchniowego białka jaja w zależności od stężenia dla różnych temperatur (w dyn/cm)

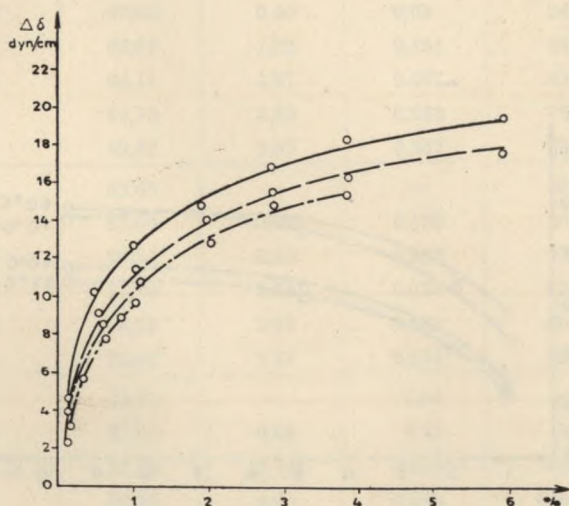
Temp. °C	Stęż. %	δ	δ_{H_2O}	$\Delta \delta$ $\delta_{H_2O} - \delta$ oznaczone	A	B	$\Delta \delta$ wyliczone	Odczylenie w %
25	1	61,10	71,97	10,87	10,87	13,05	10,87	0
	2	56,05		15,92			15,38	- 3,4
	5	52,10		19,87			20,00	+ 0,6
	7	50,20		21,77			21,83	+ 0,3
	10	48,05		23,92			23,92	0
40	1	58,43	69,56	11,13	11,13	12,83	11,13	0
	2	53,47		15,82			14,98	- 5,3
	5	48,89		20,67			20,11	- 2,7
	7	46,60		22,96			21,90	- 4,6
	10	45,60		23,96			23,96	0
60	1	50,95	66,18	15,23	15,23	17,51	15,23	0
	2	43,10		23,08			20,48	-11,2
	5	40,35		25,83			27,48	+ 0,4
	7	36,39		29,79			29,93	+ 0,4
	10	33,44		32,74			32,74	0
70	1	47,57	64,42	16,85	16,84	15,36	16,84	0
	2	42,44		21,96			21,45	- 2,3
	5	38,22		26,20			27,60	+ 5,3
	7	36,07		28,35			29,75	+ 4,9
	10	32,21		32,21			32,21	0

Tab. 4. Zmiana napięcia powierzchniowego białka jaja w zależności od stężenia dla różnych temperatur (w dyn/cm)

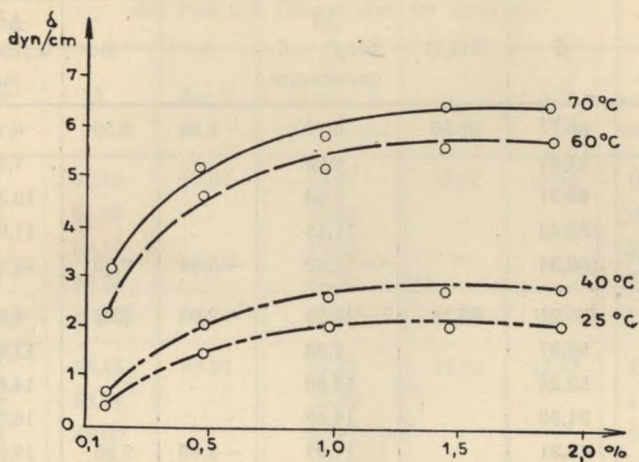
Temp. °C	Stęż. %	δ	δ_{H_2O}	$\Delta \delta$ $\delta_{H_2O} - \delta$ oznaczone	A	B	$\Delta \delta$ wyliczone	Odczylenie w %
25	5	69,81	71,97	2,16	-2,10	6,09	2,16	0
	25	66,09		5,88			6,36	+ 8,1
	50	64,05		7,92			8,07	+ 1,9
	75	62,60		9,37			9,28	- 0,9
	100	61,89		10,08			10,08	0

dalszy ciąg tab. 4

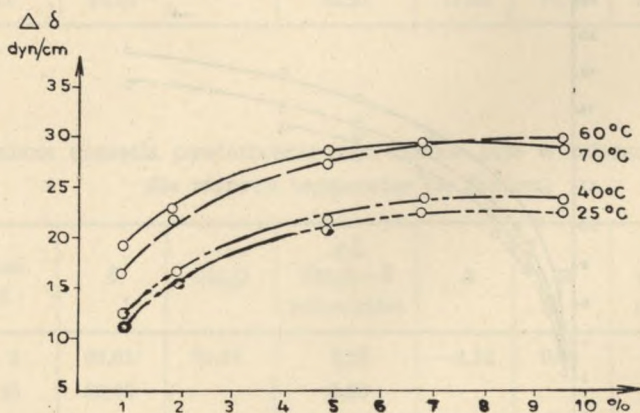
Temp. °C	Stęż. %	δ	δ_{H_2O}	$\Delta\delta$ $\delta_{H_2O} - \delta$ oznaczone	A	B	$\Delta\delta$ wyliczo- ne	Odchy- lenie w %
40	5	68,77	69,56	0,79	-5,89	9,55	0,79	0
	25	62,61		6,95			7,38	+ 6,3
	50	60,51		9,05			10,34	+14,2
	75	58,43		11,13			11,96	+ 7,4
	100	56,34		13,22			13,22	0
60	5	61,21	66,18	4,93	-2,03	9,95	4,93	0
	25	56,97		9,93			11,80	+15,5
	50	52,28		13,90			14,88	+ 7,0
	75	51,50		14,68			16,57	+12,8
	100	48,31		17,87			17,87	0
70	5	56,04	64,42	8,38	-0,28	12,38	8,38	0
	25	49,60		14,82			16,92	+14,1
	50	45,67		18,75			20,76	+10,6
	75	43,90		20,52			22,87	+11,4
	100	39,94		24,48			24,46	0



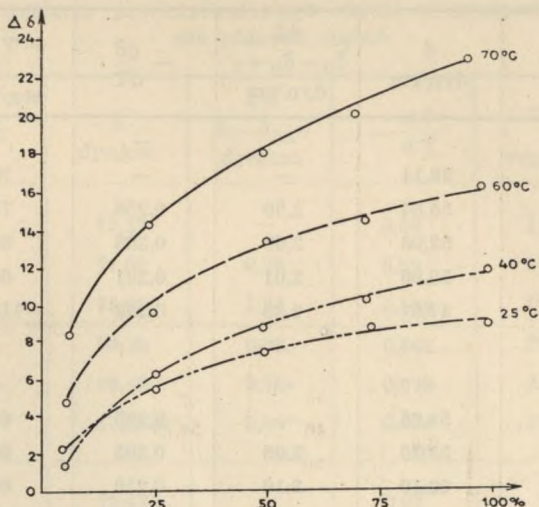
Wykres 1. Zmiana $\Delta\delta$ żelatyny w zależności od stężenia dla różnych temperatur



Wykres 2. Zmiana $\Delta\delta$ skrobi w zależności od stężenia dla różnych temperatur



Wykres 3. Zmiana $\Delta\delta$ białka jaja w zależności od stężenia dla różnych temperatur



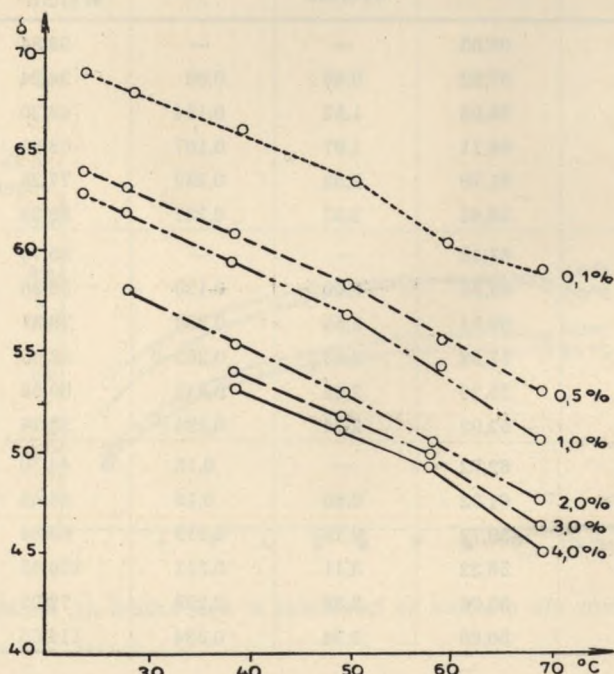
Wykres 4. Zmiana $\Delta\delta$ surowicy krwi w zależności od stężenia dla różnych temperatur

Tab. 5. Zmiana napięcia powierzchniowego żelatyny w zależności od temperatury w różnych stężeniach

Stęż. %	Temp. °C	δ dyn/cm	$\frac{d\delta}{d\sigma_n - \delta_{n+1}}$ dyn/dm	$-\frac{d\delta}{dT}$	$-T \frac{d\delta}{dT}$ erg/cm ²	U erg/cm ²
0,1	25	68,02	—	—	23,84	91,86
	30	67,62	0,40	0,08	24,24	91,86
	40	66,08	1,52	0,154	48,20	114,28
	50	64,11	1,97	0,107	63,63	137,74
	60	61,79	2,32	0,232	77,25	139,04
	70	59,42	2,37	0,237	85,29	144,71
0,5	25	63,66	—	—	35,76	99,42
	30	63,06	0,60	0,120	36,36	99,42
	40	60,51	2,55	0,255	79,81	140,32
	50	57,68	2,83	0,283	92,05	149,73
	60	55,26	2,42	0,242	80,58	135,84
	70	52,92	2,34	0,234	50,26	103,18
1,0	25	62,72	—	0,15	44,70	107,42
	30	61,92	0,80	0,15	45,45	107,37
	40	59,73	2,19	0,219	68,54	128,27
	50	56,32	3,11	0,311	100,45	156,77
	60	53,94	2,38	0,238	79,25	133,19
	70	50,60	3,34	0,334	114,56	165,16

dalszy ciąg tab. 5

Stęż. %	Temp. °C	δ dyn/cm	$\frac{d\delta}{\delta_n - \delta_{n+1}}$ dyn/cm	$-\frac{d\delta}{dT}$	$-T \frac{d\delta}{dT}$ erg/cm ²	U erg/cm ²
2,0	25	—	—	—	—	—
	30	58,14	—	—	75,75	133,89
	40	55,64	2,50	0,250	78,25	133,89
	50	52,96	2,68	0,268	86,56	139,52
	60	50,95	2,01	0,201	66,93	117,88
	70	47,67	2,38	0,238	112,50	167,17
3,0	25	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	—
	40	54,25	—	0,205	64,16	118,41
	50	52,20	2,05	0,205	66,21	118,41
	60	50,19	2,10	0,210	69,93	120,12
	70	46,38	3,81	0,381	130,68	177,06
4,0	25	—	—	—	—	—
	30	—	—	—	—	—
	40	53,86	—	0,225	70,41	124,28
	50	51,61	2,25	0,225	72,67	124,28
	60	49,63	1,98	0,198	65,91	115,54
	70	44,42	5,21	0,521	178,70	223,12

Wykres 5. Zmiana δ żelatyny w zależności od temperatury dla różnych stężeń

Tab. 6. Zmiana napięcia powierzchniowego skrobi w zależności od temperatury dla różnych stężeń

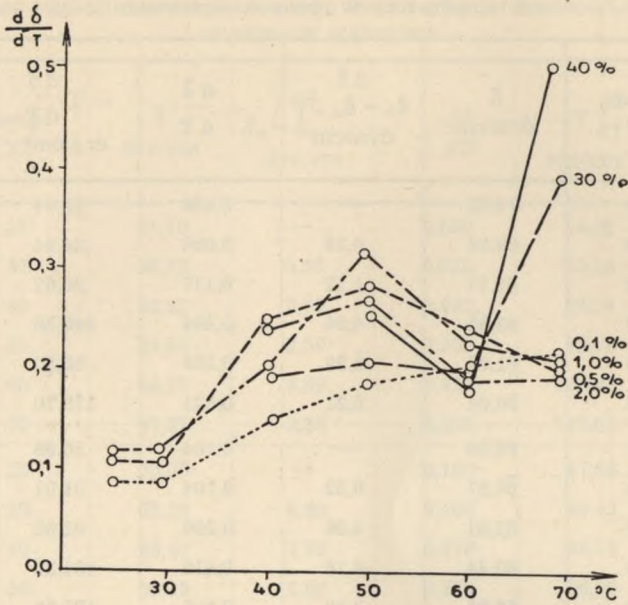
Stęż. w %	Temp. °C	δ dyn/cm	$\frac{d\delta}{\delta_n - \delta_{n+1}}$ dyn/cm	$-\frac{d\delta}{dT}$	$-T \frac{d\delta}{dT}$ erg/cm ²	U erg/cm ²
0,1	25	72,17		0,58	17,28	89,45
	30	71,89	0,28	0,58	17,67	89,56
	40	70,05	1,84	0,184	67,79	137,84
	50	69,20	0,85	0,085	27,45	96,65
	60	68,48	0,72	0,072	23,37	92,45
	70	67,64	0,84	0,084	27,09	94,73
0,5	25	73,41		0,02	5,96	79,37
	30	73,31	0,10	0,026	6,06	79,37
	40	71,84	1,47	0,147	46,01	117,85
	50	71,80	0,54	0,054	77,44	88,74
	60	71,05	0,25	0,025	8,32	79,37
	70	69,87	1,18	0,118	24,35	94,22
1,0	25	74,13		0,020	5,96	80,09
	30	74,03	0,10	0,020	6,06	80,09
	40	72,34	1,69	0,169	53,79	126,23
	50	71,98	0,36	0,036	11,62	83,60
	60	71,47	0,51	0,051	16,98	88,45
	70	70,80	0,67	0,067	22,98	93,78
2,0	25	74,44		0,080	48,27	132,71
	30	74,03	0,41	0,080	49,08	133,11
	40	73,03	1,00	0,100	31,30	104,33
	50	72,66	0,37	0,037	11,95	84,61
	60	72,19	0,47	0,047	15,64	87,83
	70	71,60	0,79	0,079	36,35	107,95

Tab. 7. Zmiana napięcia powierzchniowego białka jaja w zależności od temperatury w różnych stężeniach

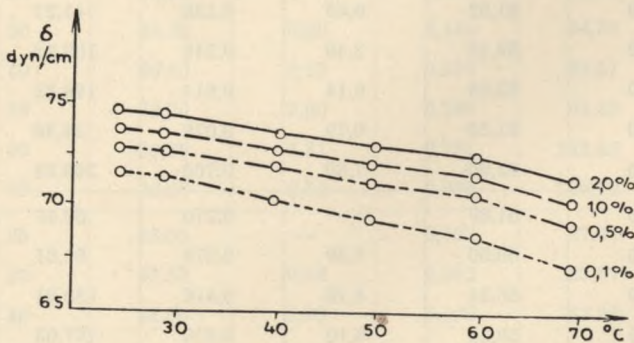
Stęż. %	Temp. °C	δ dyn/cm	$\frac{d\delta}{\delta_n - \delta_{n+1}}$ dyn/cm	$-\frac{d\delta}{dT}$	$-T \frac{d\delta}{dT}$ erg/cm ²	U erg/cm ²
1,0	25	61,10	—	0,050	14,90	76,00
	30	60,85	0,25	0,050	15,15	76,00
	40	58,43	2,42	0,242	75,74	134,17
	50	55,84	2,59	0,259	83,65	139,49
	60	50,95	4,89	0,489	162,83	213,78
	70	47,57	3,38	0,338	115,93	163,50
2,0	25	56,05	—	0,160	47,68	103,73
	30	55,28	0,80	0,160	48,48	103,73
	40	53,47	1,78	0,178	55,74	109,21
	50	50,49	2,98	0,298	96,25	146,74
	60	43,10	7,39	0,739	246,08	289,18
	70	42,44	0,66	0,066	22,64	65,07
5,0	25	52,10	—	0,106	31,58	83,68
	30	51,57	0,53	0,106	32,12	83,69
	40	48,89	2,68	0,268	83,88	132,77
	50	46,05	2,74	0,274	88,50	134,55
	60	40,35	5,90	0,590	196,47	236,82
	70	38,22	2,13	0,213	72,06	110,27
7,0	25	50,20	—	0,180	53,64	103,84
	30	49,30	0,90	0,180	54,54	103,84
	40	46,60	2,70	0,270	84,51	131,11
	50	43,70	2,90	0,290	93,63	137,33
	60	36,39	7,31	0,731	243,42	279,81
	70	36,07	0,32	0,320	109,70	145,77
10,0	25	48,05	—	0,092	27,41	75,46
	30	47,39	0,46	0,092	27,87	75,46
	40	45,60	1,99	0,199	62,28	107,88
	50	42,63	2,97	0,297	89,93	132,56
	60	33,44	9,19	0,919	306,02	339,46
	70	32,21	1,23	0,123	42,18	76,39

Tab. 8. Zmiana napięcia powierzchniowego surowicy krwi w zależności od temperatury w różnych stężeniach

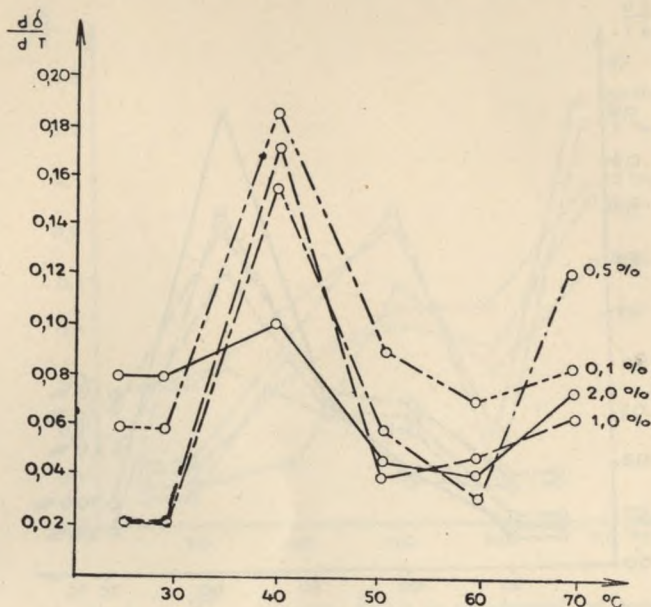
Stęż. %	Temp. °C	δ dyn/cm	$\frac{d\delta}{\delta_n - \delta_{n+1}}$ dyn/cm	$-\frac{d\delta}{dT}$	$-T \frac{d\delta}{dT}$ erg/cm ²	U erg/cm ²
5	25	70,22	—	0,080	23,44	93,66
	30	69,84	0,38	0,080	24,44	94,08
	40	68,77	1,17	0,117	36,62	105,39
	50	63,85	4,94	0,494	149,56	213,39
	60	61,25	2,58	0,258	85,89	147,14
	70	56,04	5,21	0,521	178,70	234,74
25	25	66,09	—	0,104	30,99	97,09
	30	65,57	0,52	0,104	31,51	97,08
	40	62,61	2,96	0,296	92,65	155,26
	50	60,44	4,16	0,416	134,36	194,80
	60	56,25	4,19	0,419	138,52	194,77
	70	49,60	6,65	0,665	228,09	277,69
50	25	64,05	—	0,058	17,28	81,33
	30	63,76	0,29	0,058	17,67	81,44
	40	60,51	3,25	0,325	101,72	162,43
	50	55,68	4,83	0,483	156,00	211,68
	60	52,28	3,40	0,340	113,22	165,50
	70	45,67	6,61	0,661	266,72	312,39
75	25	62,60	—	0,136	40,52	103,12
	30	61,92	0,68	0,136	41,21	103,13
	40	58,43	3,49	0,349	109,23	167,66
	50	52,29	6,14	0,614	198,32	250,61
	60	51,50	0,79	0,079	26,30	77,80
	70	43,90	7,60	0,760	260,68	304,58
100	25	61,89	—	0,270	80,46	142,35
	30	60,50	1,39	0,270	81,81	142,31
	40	56,34	4,16	0,416	130,21	186,55
	50	50,24	6,10	0,610	197,03	247,27
	60	48,31	1,93	0,193	64,27	112,58
	70	39,94	8,37	0,837	287,09	327,03



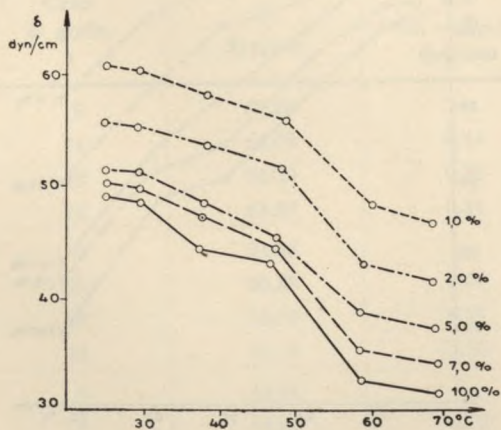
Wykres 6. Zmiana $\frac{d\delta}{dT}$ żelatyny w zależności od temperatury dla różnych stężeń



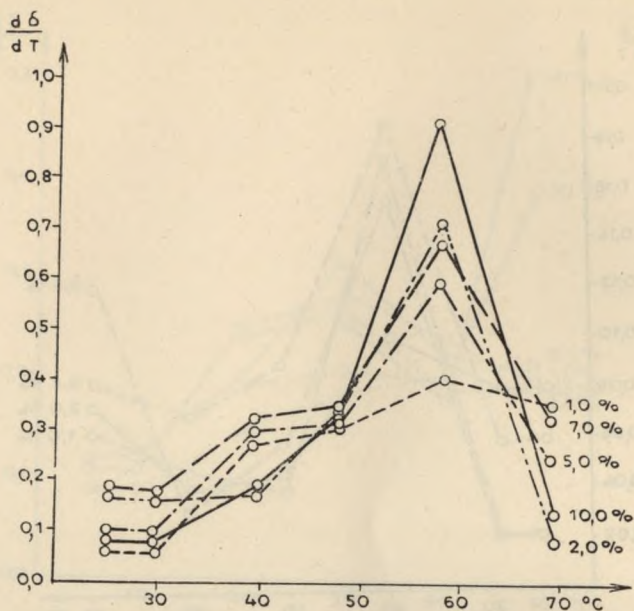
Wykres 7. Zmiana δ skrobi w zależności od temperatury dla różnych stężeń



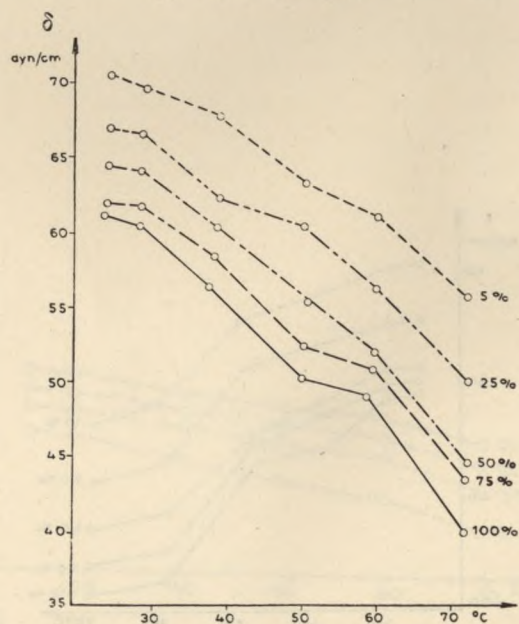
Wykres 8. Zmiana $\frac{d\delta}{dT}$ skrobi w zależności od temperatury dla różnych stężeń



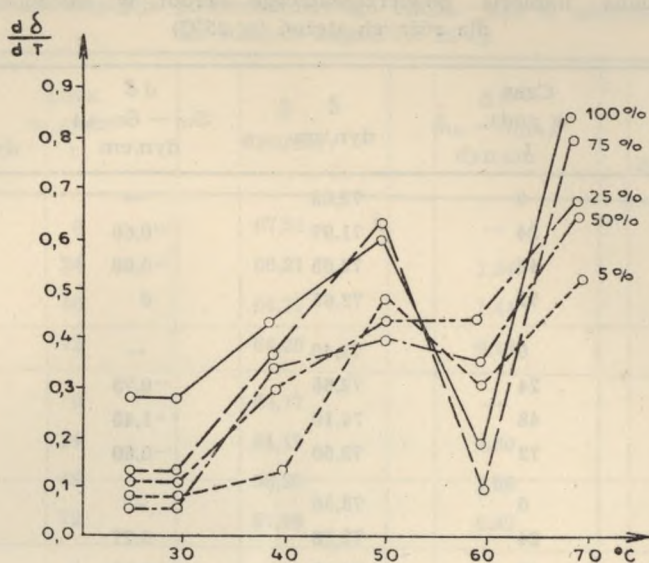
Wykres 9. Zmiana δ białka jaja w zależności od temperatury dla różnych stężeń



Wykres 10. Zmiana $\frac{d\delta}{dT}$ białka jaja w zależności od temperatury dla różnych stężeń



Wykres 11. Zmiana δ surowicy krwi w zależności od temperatury dla różnych stężeń



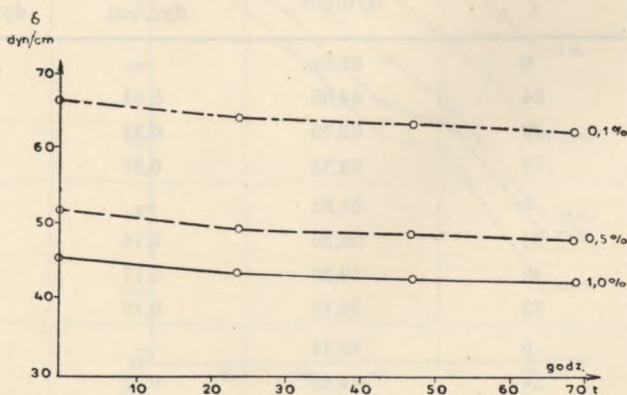
Wykres 12. Zmiana $\frac{d\delta}{dT}$ surowicy krwi w zależności od temperatury dla różnych stężeń

Tab. 9. Zmiana napięcia powierzchniowego żelatyny w zależności od czasu dla różnych stężeń (w 25°C)

Stęż. %	Czas w godz. t	δ dyn/cm	$\frac{d\delta}{dt}$ $\delta_{tn} - \delta_{tn+1}$ dyn/cm	$\frac{d\delta}{dt}$ dyn/cm/godz.
0,1	0	65,59	—	—
	24	64,05	0,44	0,060
	48	63,70	0,35	0,014
	72	63,33	0,37	0,15
0,5	0	51,53	—	—
	24	50,39	1,14	0,047
	48	50,25	0,17	0,007
	72	50,15	0,10	0,004
1,0	0	45,34	—	—
	24	44,62	0,72	0,030
	48	44,55	0,07	0,003
	72	44,50	0,05	0,002

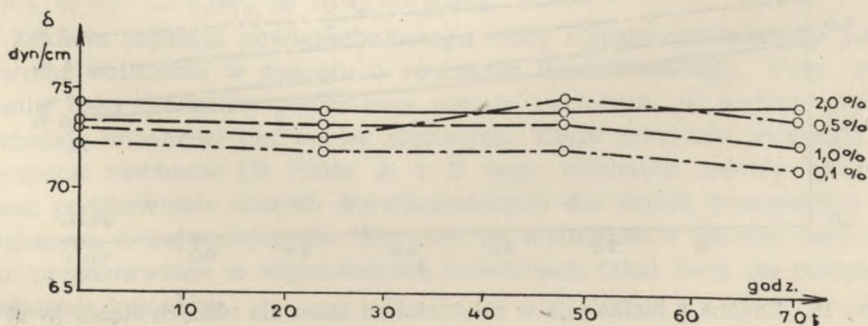
Tab. 10. Zmiana napięcia powierzchniowego skrobi w zależności od czasu dla różnych stężeń (w 25°C)

Stęż. %	Czas w godz. t	δ dyn/cm	$d\delta$ $S_{t_n} - S_{t_{n+1}}$ dyn/cm	$\frac{d\delta}{dt}$ dyn/cm/godz.
0,1	0	72,63	—	—
	24	71,97	-0,66	-0,027
	48	72,65	+0,68	+0,028
	72	72,65	0	0
0,5	0	73,40	—	—
	24	72,65	-0,75	-0,031
	48	74,10	+1,45	+0,060
	72	73,50	-0,60	-0,025
1,0	0	73,55	—	—
	24	73,28	-0,27	-0,011
	48	73,45	+0,17	+0,007
	72	73,58	+0,13	+0,005
2,0	0	74,80	—	—
	24	74,88	+0,08	0,004
	48	73,80	-1,08	0,045
	72	74,85	+1,05	0,043

Wykres 13. Zmiana δ żelatyny w zależności od czasu dla różnych stężeń (w 25°C)

Tab. 11. Zmiana napięcia powierzchniowego białka jaja w zależności od czasu dla różnych stężeń (w 25°C)

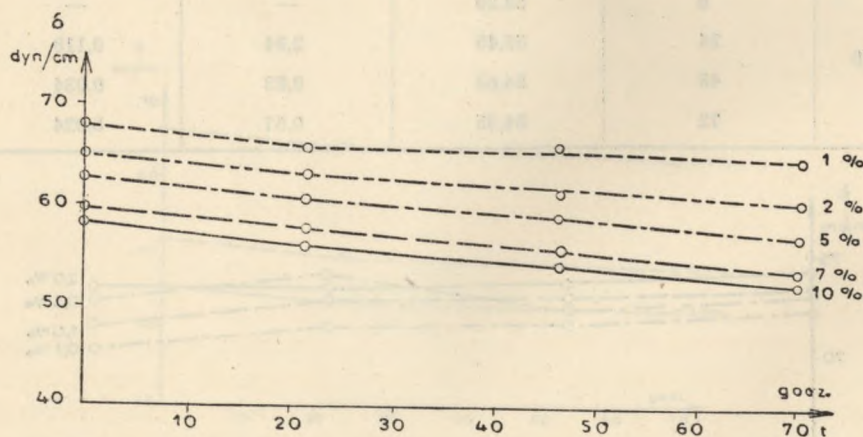
Stęż. %	Czas w godz. t	δ dyn/cm	$d\delta$ $\delta_{tn} - \delta_{tn+1}$ dyn/cm	$\frac{d\delta}{dt}$ dyn/cm/godz.
1,5	0	67,55	—	—
	24	66,21	1,34	0,055
	48	64,77	1,44	0,060
	72	64,28	0,49	0,020
2,0	0	64,77	—	—
	24	61,17	3,60	0,150
	48	58,29	2,88	0,120
	72	57,96	0,33	0,014
5,0	0	61,17	—	—
	24	59,01	2,16	0,090
	48	57,13	1,88	0,078
	72	55,85	0,28	0,012
7,0	0	59,73	—	—
	24	56,13	3,60	0,150
	48	53,69	1,44	0,060
	72	54,18	0,51	0,021
10,0	0	58,29	—	—
	24	55,45	2,84	0,118
	48	54,62	0,83	0,034
	72	54,05	0,57	0,024



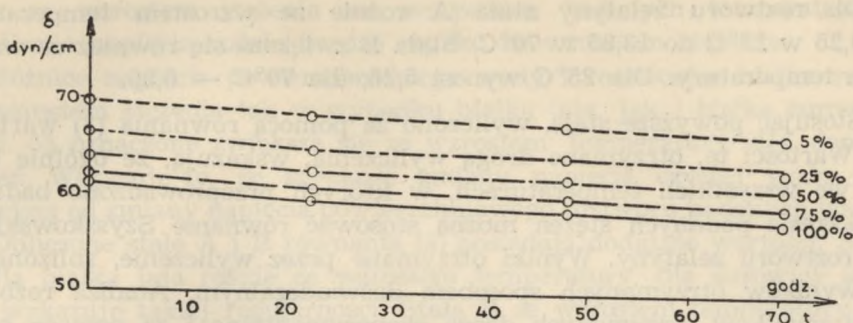
Wykres 14. Zmiana δ skrobi w zależności od czasu dla różnych stężeń

Tab. 12. Zmiana napięcia powierzchniowego surowicy krwi w zależności od czasu dla różnych stężeń (w 25°C)

Stęż. %	Czas w godz. t	δ dyn/cm	$\frac{d\delta}{dt}$ $\delta_{tn} - \delta_{tn+1}$ dyn/cm	$\frac{d\delta}{dt}$ dyn/cm/godz.
5,0	0	69,81	—	—
	24	69,09	0,72	0,030
	48	68,72	0,37	0,016
	72	68,37	0,33	0,014
25,0	0	66,65	—	—
	24	65,41	1,24	0,051
	48	64,80	0,61	0,025
	72	64,37	0,43	0,017
50,0	0	64,52	—	—
	24	63,33	1,19	0,047
	48	62,25	1,08	0,045
	72	61,27	0,98	0,040
75,0	0	62,60	—	—
	24	61,17	1,43	0,059
	48	60,10	1,07	0,044
	72	59,73	0,37	0,015
100,0	0	61,89	—	—
	24	60,45	1,44	0,060
	48	59,75	0,70	0,029
	72	59,15	0,60	0,025



Wykres 15. Zmiana δ białka jaja w zależności od czasu dla różnych stężeń (w 25°C)



Wykres 16. Zmiana δ surowicy krwi w zależności od czasu dla różnych stężeń (w 25°C)

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych w roztworach koloidów hydrofilnych przedstawiają tabele od 1—12 i wykresy od 1—16.

Tabele od 1—4 i wykresy od 1—4 ilustrują zmiany napięcia powierzchniowego żelatyny, skrobi, białka jaja i surowicy krwi w zależności od ich stężenia w różnych temperaturach.

Napięcie powierzchniowe żelatyny zmniejsza się ze wzrostem stężeń w badanych temperaturach. Wskazują na to dane tabeli 1 i wykresu 1. Doświadczalnie otrzymane różnice napięcia powierzchniowego wody jako rozpuszczalnika i roztworu żelatyny $\Delta\delta$ zwiększają się ze wzrostem stężenia dla danej temperatury. Świadczy to o większej zmienności napięcia powierzchniowego roztworu żelatyny aniżeli czystej wody ze wzrostem temperatury. Krzywe zmiany $\Delta\delta$ w zależności od stężenia mają charakter krzywych logarytmicznych jak wskazują wykresy od 1 do 4.

Stężenie roztworów żelatyny, w których napięcie powierzchniowe jest jeszcze mierzalne metodą pęcherzykową, zależne jest od temperatury. Dla żelatyny mierzalne są stężenia w 25°C do 1,0%, w 40°C — 4,0%, w 60° — 6,0%, w 70°C — 6,0%.

Zmiana napięcia powierzchniowego wody i roztworu żelatyny została również obliczona w oparciu o równanie Szyszkowskiego. Przy stosowaniu tego równania poczynione zostało założenie, że badane stężenia posiadają własności roztworów stężonych. Takie założenie pozwoliło wykorzystać równanie (3). Stałe A i B tego równania zostały obliczone przez podstawienie danych doświadczalnych dla stężeń brzegowych największych i najmniejszych. Wartości te wyliczone z układu dwu równań przedstawiono w odpowiednich kolumnach tabel 1—4 dla roztworów badanych koloidów.

Dla roztworu żelatyny stała A rośnie ze wzrostem temperatury od 9,25 w 25°C do 13,85 w 70°C. Stała B zwiększa się również ze wzrostem temperatury. Dla 25°C wynosi 5,28, dla 70°C — 8,85.

Stosując powyższe stałe, wyliczono za pomocą równania (3) wartości $\Delta\delta$. Wartości te, otrzymane drogą wyliczenia, wskazują, że ogólnie biorąc we wszystkich temperaturach, w których przeprowadzono badania w zakresie podanych stężeń można stosować równanie Szyszkowskiego dla roztworu żelatyny. Wyniki otrzymane przez wyliczenie, zbliżone są do wyników otrzymanych sposobem doświadczalnym. Analiza rozbieżności wyników otrzymanych drogą eksperymentalną i za pomocą równania Szyszkowskiego wskazuje, że przez wyliczenie otrzymuje się wyniki nieco za niskie. Tendencja ta istnieje dla żelatyny we wszystkich temperaturach, prócz pomiarów przeprowadzonych w temperaturze 70°C. W tej temperaturze istnieje odchylenie w jedną i drugą stronę.

Skrobia, jak wykazują dane tabeli 2 i wykresu 2, zachowuje się odmiennie. Na ogół w każdej z danych temperatur wartość napięcia powierzchniowego rośnie ze wzrostem stężenia. Skrobia w przeciwieństwie do roztworów białkowych jest związkiem powierzchniowo nieaktywnym, o zdolności podwyższania napięcia powierzchniowego w stosunku do wody. Ze wzrostem stężenia rośnie więc wartość napięcia powierzchniowego.

Różnica napięcia wody i roztworu koloidalnego skrobi $\Delta\delta$ posiada wartość ujemną. Biorąc ten fakt pod uwagę, możemy stwierdzić na podstawie danych tabeli 2, że bezwzględna wartość $\Delta\delta$ rośnie ze wzrostem temperatury.

Stałe A i B wyliczone z równania Szyszkowskiego (3) posiadają wartość ujemną. Bezwzględne wartości tych stałych rosną ze wzrostem temperatury.

Zmiana różnicy napięcia powierzchniowego $\Delta\delta$ wyliczona za pomocą równania (3) na ogół zgadza się co do kierunku z danymi eksperymentalnymi. Odchylenie wyliczonej wartości $\Delta\delta$ od oznaczonej doświadczalnie waha się od 0—11,9%. Roztwory koloidalne skrobi o podanych stężeniach i w badanych temperaturach nie wykazują zbyt wielkiego odchylenia od wartości otrzymanych z równania Szyszkowskiego. Można przyjąć, że równanie to może być stosowane do roztworu koloidalnego skrobi w zakresie badanych stężeń i temperatur. Maksymalny błąd przy zastosowaniu podanych w tabelach stałych wynosi około 12%.

Wyniki badań zmiany napięcia powierzchniowego w zależności od stężenia w roztworach białek mających zdolność denaturacji termicznej przedstawiają tabele 3, 4 i wykresy 3, 4. Badane roztwory białka jaja i surowicy krwi charakteryzują się obniżeniem napięcia powierzchniowego.

wego ze wzrostem stężenia we wszystkich badanych temperaturach. Obniżenie napięcia rośnie bardzo szybko ze wzrostem stężenia.

Różnice napięcia powierzchniowego wody i roztworów białka rosną ze wzrostem stężenia tak w wypadku białka jaja, jak i białka surowicy krwi. $\Delta\delta$ oznaczone zwiększa się ze wzrostem temperatury dla danych stężeń. Wskazuje to, że szybkość zmiany napięcia czystej wody jest mniejsza od zmiany napięcia powierzchniowego roztworu badanych białek.

Obliczone stałe A i B równania (3) posiadają dodatnie wartości. Stała A dla białka jaja rośnie ze wzrostem temperatury, dla surowicy krwi nie wykazuje takiej regularności. Stała B ze wzrostem temperatury zachowuje się odwrotnie, aniżeli stała A.

Zastosowanie stałych A i B pozwala obliczyć $\Delta\delta$ dla dowolnie wybranego stężenia. Ogólnie biorąc należy przyjąć, że równanie Szyszkowskiego można stosować do roztworów białkowych jaja i surowicy.

Istnieje zgodność w badanych temperaturach $\Delta\delta$ wyliczonego i oznaczonego. Wyniki otrzymane drogą wyliczenia wykazują odchylenie od odpowiednich danych eksperymentalnych. Odchylenie to dla białka jaja waha się od 0—11,2%, dla surowicy krwi odchylenie jest nieco większe i dochodzi do 15,4%.

Nieregularności zmiany stałych A i B w badanych roztworach białek należy prawdopodobnie tłumaczyć zmianami, jakie zachodzą w czasie procesu denaturacji termicznej, która ma miejsce w czasie pomiaru napięcia powierzchniowego w wyższych temperaturach. Zmiany w konfiguracji drobin białka wpływają pośrednio na wielkość napięcia powierzchniowego, co uwydatnia się w obliczeniu stałych A i B.

Zmianę napięcia powierzchniowego badanych roztworów koloidów w zależności od temperatury dla określonych stężeń przedstawiają tabele 5—8 i wykresy 5—12. Na ogół ze wzrostem temperatury następuje obniżenie napięcia powierzchniowego. Tabela 5 oraz wykresy 5 i 6 ilustrują dane, odnoszące się do roztworów żelatyny, a więc białka ulegającego termicznej denaturacji. Wartość napięcia powierzchniowego zmniejsza się ze wzrostem temperatury. Współczynnik temperatury $\frac{d\delta}{dT}$ nie jest wielkością stałą w zakresie badanych temperatur dla mierzonych stężeń. Zmiana jego ze wzrostem temperatury nie jest również stała. Wskazują na to dane tabeli 5 i wykresów 5 i 6. Względne wartości współczynnika temperatury wykazują tendencję wzrostu ze wzrostem temperatury do pewnego maksimum, następnie swoje wartości zmniejszają, a w temperaturze 70°C znowu je zwiększają. Zmiana wartości $\frac{d\delta}{dT}$ charakteryzuje się dwoma maksimumami z wyjątkiem stężeń 0,1%, w których daje się obserwować zwiększenie wartości współczynnika na przeszczeniu badanych temperatur. Maksimum występuje w temperaturze 50

i 70°C. Ta nierównomierna zmiana napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury związana jest z tym, że w temperaturze 50 i 70°C następują intensywniejsze zmiany w układzie powierzchniowym makrocząsteczek żelatyny, co powoduje zwiększenie się wartości napięcia powierzchniowego. Zjawisko to słabo jest zaakcentowane w stężeniu 0,1%. Stężenie to prawdopodobnie jest zbyt małe, by przemiany konfiguracji drobinowej uzewnętrzniły się w zwiększeniu napięcia powierzchniowego. Zmiany napięcia powierzchniowego w tym stężeniu są trudno wykrywalne używaną w niniejszych badaniach metodą.

Wstawiając odpowiednie dane eksperymentalne do równania (4) możemy obliczyć wartość całkowitej energii powierzchniowej (U) w badanych stężeniach i temperaturach.

Zmianę napięcia powierzchniowego skrobi w zależności od temperatury przedstawia tabela 6 i wykresy 8 i 9. Roztwory koloidalne skrobi podlegają również ogólnej regule obniżenia napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury. Jest to wynikiem osłabienia sił międzycząsteczkowych w miarę wzrostu temperatury.

Współczynnik temperatury $\frac{d\delta}{dT}$ skrobi dla poszczególnego stężenia charakteryzuje się maksimum w temperaturze około 40°C i 70°C. W temperaturach 50–60°C widoczne jest wyraźne minimum. Fakt ten świadczy, że w różnych temperaturach zachodzą różne zmiany na powierzchni cząsteczek skrobi. Zmiany największe są w temperaturach 40°C i 70°C. Dla danych temperatur ze wzrostem stężenia wartość $\frac{d\delta}{dT}$ dla roztworów skrobi maleje. W wyższych temperaturach zmiana ta nie jest tak wyraźna. Taki kierunek zmiany współczynnika temperatury tłumaczyć można zdolnością podwyższania napięcia powierzchniowego. Koloidalny roztwór skrobi zachowuje się pod względem powierzchniowym odwrotnie, aniżeli roztwory białka.

W podobnym kierunku zmianie ulega całkowita energia powierzchniowa. W określonych temperaturach istnieje maksimum i minimum. Dane tabeli 6 wskazują, że maksimum energii powierzchniowej posiada roztwór skrobi w temperaturze 40 i 70°C. Dane te świadczą, że w tych temperaturach zachodzą zmiany, które powodują zwiększenie energii powierzchniowej makrodrobin skrobi.

Tabela 7 i 8 oraz wykresy 9–12 przedstawiają zmiany napięcia powierzchniowego w miarę wzrostu temperatury roztworów białka jaja i surowicy krwi. W obydwóch przypadkach mamy do czynienia z białkami posiadającymi zdolność ulegania termicznej denaturacji. W poszczególnych stężeniach ze wzrostem temperatury zmniejsza się napięcie powierzchniowe.

Współczynnik temperatury $\frac{d\delta}{dT}$ dla danego stężenia zmienia się ze wzrostem temperatury nieregularnie. Wskazują na to dane tabeli 7 dla białka jaja, tabeli 8 dla surowicy krwi i wykresy 9—12. Współczynnik temperatury białka jaja rośnie do pewnego maksimum położonego w temperaturze 60°C. Zjawisko to powtarza się we wszystkich badanych stężeniach. Dla surowicy krwi $\frac{d\delta}{dT}$ również rośnie ze wzrostem temperatury i osiąga dwa maksima w temp. 50 i 70°C. Maksymalne wartości współczynnika temperatury wskazują, że w danych temperaturach proces denaturacji przebiega najintensywniej. Proces denaturacji jest przyczyną zmiany konfiguracji drobinowej białka powodującej zwiększenie napięcia powierzchniowego.

W badanym przedziale temperatur istnienie kilku maksimów świadczy, że proces denaturacji odbywa się w kilku stadiach.

Wartość $\frac{d\delta}{dT}$ białka jaja i białka surowicy rośnie ze wzrostem stężenia w zakresie badanych temperatur. Kierunek zmiany współczynnika dla badanych roztworów białek jest podobny. Zmiany całkowitej energii powierzchniowej (U) podobne są co do kierunku do zmian współczynnika temperaturowego. W roztworze białka jaja maksimum występuje w 60°C, natomiast w białku surowicy krwi w 50 i 70°C. Dla danej temperatury, jak wykazują dane wspomnianych tabel, wartość całkowitej energii powierzchniowej rośnie ze wzrostem stężenia. Jest ona dla poszczególnych stężeń zależna od temperatury w sposób podobny do zmiany współczynnika temperatury. Analiza zmian całkowitej wartości energii powierzchniowej rzuca światło na kierunek zmian termodynamicznych, zachodzących na powierzchni makrodrobiny w czasie denaturacji.

Zmiany powierzchniowe zachodzące w roztworach koloidalnych należy rozpatrywać z dwóch punktów widzenia: zmian zachodzących na granicy faz: cząstka koloidalna — rozpuszczalnik i roztwór koloidalny — powietrze. Te dwie powierzchnie istnieją zawsze w roztworach koloidalnych i wzajemnie na siebie wpływają. Wykazali to niektórzy autorzy (49). Wzajemny wpływ tych faz jest bardzo istotny w roztworach białek ulegających termicznej denaturacji.

Tabele 9—12 i wykresy 13—16 obrazują zmiany napięcia powierzchniowego badanych roztworów koloidalnych w miarę upływu czasu. Badanie przeprowadzono w temperaturze 25°C przez 72 godziny.

Zmianę napięcia powierzchniowego z upływem czasu w roztworze żelatyny przedstawia tabela 9 i wykres 13. Dane tej tabeli wskazują, że w miarę upływu czasu napięcie powierzchniowe maleje we wszystkich badanych stężeniach. Obniżenie napięcia powierzchniowego po 72 godz. dla roztworu o stężeniu 0,1% — 2,16 dyn/cm, 0,5% — 1,38 dyn/cm,

1,00% — 0,84 dyn/cm. Obniżenie napięcia, jak widać z przytoczonych danych, zmniejsza się ze wzrostem stężenia.

Szybkość zmiany napięcia powierzchniowego charakteryzuje współczynnik czasowy $\frac{d\delta}{dt}$. Współczynnik ten można zdefiniować jako stosunek różnicy napięcia powierzchniowego do czasu, w którym ta zmiana zaszła $\frac{\Delta\delta}{\Delta t}$. W formie pochodnej można go przedstawić $\frac{d\delta}{dt}$. W badanych wypadkach współczynnik ten określa zmianę napięcia powierzchniowego, jaka odbywa się w okresie jednej godziny. Współczynnik czasowy we wszystkich badanych stężeniach dla żelatyny maleje ze wzrostem czasu. Fakt ten świadczy, że szybkość zmian powierzchniowych, zachodzących w roztworze koloidalnym żelatyny jest największa w początkowym okresie. W miarę upływu czasu układ dąży do osiągnięcia stanu równowagi, zmiany powierzchniowe są coraz mniejsze i wartość $\frac{d\delta}{dt}$ zmniejsza się.

Wartość współczynnika czasowego po odpowiednich okresach badawczych zmniejsza się ze wzrostem stężeń. Wskazują na to dane tabeli 9.

Zmiany napięcia powierzchniowego roztworu skrobi przedstawiono w tabeli 10 i na wykresie 14. W przypadku roztworu koloidalnego skrobi zmiany napięcia nie są regularne. Nie wykazują one wyraźnej kierunkuowości ze wzrostem czasu. Współczynnik czasowy przybiera wartości dodatnie i ujemne, co jest prawdopodobnie wynikiem nieuniknionych błędów pomiarowych. Błędy pomiarowe są tym bardziej możliwe, że powtarzalność wyników pomiaru napięcia powierzchniowego w roztworach koloidalnych jest mała. Nie jest również wykluczone, że mogą mieć miejsce pewne zmiany powierzchni makrodrobiny skrobi, co z kolei może wpływać na zmianę napięcia powierzchniowego.

Ze względu na brak wyraźnej zmiany kierunkowej napięcia powierzchniowego w miarę upływu czasu należy uważać koloidalny roztwór skrobi za układ trwały w badanym okresie pod względem powierzchniowym, odmiennie niż w przypadku roztworu białka.

Maksymalne wahanie napięcia powierzchniowego w okresie 72 godzin wynosi dla stężenia 0,1% — 0,68 dyn/cm, 0,5% — 1,45 dyn/cm, 1,0% — 0,30 dyn/cm, 2,0% — 1,08 dyn/cm. Powyższe dane również nie wykazują określonej prawidłowości. Świadczy to o powierzchniowej trwałości roztworów skrobi.

Tabele 11 i 12 oraz wykresy 15—16 ilustrują zmiany napięcia powierzchniowego roztworów białek, wykazujących zdolność denaturacji. Tabela 11 podaje dane odnoszące się do roztworu białka jaja. Wszystkie badane stężenia wykazują obniżenie napięcia powierzchniowego w miarę upływu czasu. W okresie 72 godzin obniżenie napięcia powierzchniowego

wynosiło w roztworach: 1,0% — 3,27 dyn/cm, 2,0% — 6,81 dyn/cm, 5,0% — 5,32 dyn/cm, 7,0% — 5,55 dyn/cm, 10,0% — 4,24 dyn/cm. Dane powyższe nie pozwalają wyciągnąć wniosków o zależności wielkości obniżenia od stężenia w danym okresie czasu.

Większą prawidłowość wykazuje zmiana współczynnika czasowego $\frac{d\delta}{dt}$. Bezwzględna wartość tego współczynnika zmniejsza się w miarę upływu czasu.

Zmianę napięcia powierzchniowego surowicy krwi podaje tabela 12 i wykres 16. Podobnie jak w roztworach białka jaja roztwory surowicy krwi obniżają napięcie powierzchniowe. Maksymalne obniżenie napięcia powierzchniowego nie wykazuje również regularnej zależności od stężeń.

Współczynnik czasowy w miarę upływu czasu wyraźnie zmniejsza się, co wskazuje, że zmiany powierzchniowe odbywają się w początkowym okresie.

WNIOSKI

Badania przeprowadzone nad napięciem powierzchniowym w roztworach koloidów hydrofilnych żelatyny, skrobi, białka jaja i surowicy krwi pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

1. Równanie Szyszkowskiego może być stosowane dla roztworów koloidów hydrofilnych zarówno aktywnych, jak nieaktywnych powierzchniowo. Stosuje się je również dla białek ulegających denaturacji w temperaturach, w których odbywa się proces denaturacji.

Obliczone stałe A i B równania Szyszkowskiego i podane w załączonych tabelach można stosować do podanego zakresu stężeń i temperatur. Błąd maksymalny waha się około 15%.

Możliwość stosowania równania Szyszkowskiego dla roztworów koloidów hydrofilnych wskazuje, że:

a. Ze zmianą stężenia koloidów hydrofilnych siły działające między makrocząsteczkami zmieniają się podobnie jak w zwykłych roztworach.

b. Przydatność równania Szyszkowskiego do roztworów koloidów hydrofilnych pozwala założyć, że warstwa adsorbcyjna na granicy faz; roztwór koloidalny — powietrze posiada własności warstwy jednodrobinowej.

2. Ze zmianą temperatury zmienia się napięcie powierzchniowe koloidów hydrofilnych. Zmiana ta jest nieregularna. Dla roztworów białek, ulegających denaturacji zmniejszenie napięcia ze wzrostem temperatury odbywa się skokowo.

Współczynnik temperatury $\frac{d\delta}{dT}$ jest również zmienny ze zmianą

temperatury. Zmiana ta jest nieregularna. Nieregularność współczynnika temperaturowego wskazuje, że:

a. Pod wpływem temperatury w roztworach koloidalnych zachodzą zmiany w konfiguracji makrocząsteczki. Zmiany te wpływają na układ sił powierzchniowych. Konsekwencją tego działania jest zmiana napięcia powierzchniowego roztworu koloidalnego. Nierównomierność działania temperatury powoduje, że w pewnych temperaturach istnieją silniejsze zmiany konfiguracji drobin, powodujące zwiększenie napięcia powierzchniowego. Zjawisko to musi być związane z tym, że w tych temperaturach intensywność tworzenia się grup powierzchniowo czynnych jest największa. W niektórych koloidach zmiany powierzchniowe pod wpływem temperatury odbywają się etapami, co świadczy, że zmiana konfiguracji drobin odbywa się stopniowo.

b. W białkach ulegających denaturacji termicznej współczynnik temperatury charakteryzuje się dość znacznym maksimum i minimum. Fakt ten świadczy, że w pewnym przedziale temperatur zachodzi zjawisko termicznej denaturacji. Przebieg tego zjawiska nie jest jednakowy we wszystkich temperaturach. Fakty te pozwalają wyciągnąć wniosek, że proces denaturacji badanych białek odbywa się stopniowo. Pękanie łańcuchów makrodrobin odbywa się etapami, co prowadzi do stopniowego ujawnienia grup powierzchniowo czynnych.

3. W miarę upływu czasu napięcie powierzchniowe w roztworach białek ulega wyraźnemu zmniejszeniu. Wyraźnej zależności nie stwierdzono w roztworze koloidalnych skrobi. Podobne zachowanie się współczynnika czasowego wskazuje że:

a. Istnieją dwa typy koloidów hydrofilnych. Jedne z nich nie ulegają wyraźnym kierunkowym zmianom w miarę upływu czasu, tworzą roztwory stosunkowo trwale pod względem powierzchniowym. Należy tu roztwór skrobi, której makrodrobina w temp. 25°C jest trwała i nie ulega wyraźnej zmianie powierzchniowej. Można uważać ten roztwór za termodynamicznie trwały w badanym okresie.

b. Roztwory koloidalne białek należą do drugiego typu roztworów koloidalnych. Zmieniają one napięcie powierzchniowe w miarę upływu czasu. Należą do typu roztworów koloidalnych, termodynamicznie nietrwałych. W temperaturze 25°C zachodzą samoczynnie takie zmiany w konfiguracji makrocząsteczki, które prowadzą do uzyskania stanu termodynamicznie trwałego.

Zmniejszanie się wartości współczynnika czasowego z upływem czasu świadczy, że zasadnicze zmiany powierzchniowe zachodzą na początku. W miarę upływu czasu zmiany powierzchniowe są coraz mniejsze. Świadczy to, że z jego wzrostem ustala się stan równowagi. Układ koloidalny powoli przybiera stan równowagi termodynamicznej.

4. Całkowita energia powierzchniowa (U) badanych roztworów koloidów jest wielkością zmienną. Zależy ona dla danego stężenia od temperatury i z jej wzrostem zmienia się nierównomiernie. Świadczy to, że energia potrzebna do utworzenia nowej powierzchni jest zależna od temperatury. Zależność ta świadczyłaby, że wytworzone w różnych temperaturach powierzchnie są różne.

PIŚMIENNICTWO

1. Kuhn A.: *Chemia koloidów*, Warszawa 1957, s. 342.
2. Basiński A.: *Zarys fizykochemii koloidów*, Warszawa 1948, s. 196.
3. Lipatow S. M.: *Fizyko-chimia koloidów*. Moskwa 1948, s. 127.
4. Brunauer S., Emmet P. H., Teller J.: *Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
5. Fergusson R. R., Barrer R. M.: *Trans. Faraday Soc.*, 46, 400 (1950).
6. Lasoń M.: *Roczniki chemii*, 30, 989, (1957).
7. Hiroo Ito, Shigenari Suzuki: *J. Chem. Soc. Japan*, 60, 470 (1957). (ref. Ch. Zbt. 12183, 1957).
8. Bell C. M., Levine S.: *Trans. Faraday Soc.*, 54, nr 6, 785 (1958).
9. Bell C. M., Levine S.: *Trans. Faraday Soc.*, 54, nr 7, 975 (1958).
10. Frumkin A. N.: *Żurnal fizycznej chemii*, 30, 2066 (1956).
11. Stecki J.: *Acta physica pol.*, 15, 267 (1956).
12. Tołstoj N. A.: *Dokłady Ak. Nauk. ZSRR*, 1, 100, nr 5, 893 (1955).
13. Shiro Takashina: *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4478, 5/8 (1958).
14. Kraupa F. Ceskoslov. *Casopis. Fisiku*, 7, 314 (1957).
15. Osipow O. A., Szełomow I. K.: *Żurnal fizycznej chemii*, XXXI, 8, 1956/57.
16. Szulman M. S., Lipatow S. M.: *Koloidnyj Żurnal*, nr 6, 470 (1954).
17. Górski A.: *Zarys nauki o koloidach*. Warszawa 1953 s. 46.
18. Rebinde: *Żurnal przykladnej fizyki*, 1, 151 (1924).
19. Mitra S. S. *Indian J. Physiss*, 30 (41), 423 (1956).
20. Mitra S. S., Sangal N. K.: *Kolloid Zeitschrift*, (13, 147) 1—2, s. 94 (1956).
21. Sangal N. K., Mitra S. S.: *J. Chem. Physiss*, 24, 473 (1956).
22. Ramanakrishna V.: *Kolloid Zeitschrift*, nr 144, s. 152 (1957).
23. Wu H.: *Chinese J. Physiol.*, 1.81. (1927), 32, 241 (1931).
24. Stauf J.: *Koll. Zeitschrift*, 146, 48 (1956).
25. Laskowski M., Harold A., Scheraga J.: *Am. Chem. Soc.*, 78, 5793 (1956).
26. Cuperowicz A. S.: *Ukr. Biol. Żurnal*, 21, 44 (1949).
27. Cuperowicz A. S., Łasewa I. L.: *Biochimia*, t. 21, nr 1, s. 53 (1956).
28. Baramboit K. N.: *Koř. Żurnał*, XIII, s. 83 (1951).
29. Zajdes H. L.: *Koř. Żurnał*, nr 6 s. 628 (1949), t. XII, nr 5 s. 347 (1950).
30. Ponomarew W. W.: *Uspiechy Chimii*, t. 18, nr 6, s. 682 (1949).
31. Ponomarew W. W.: *Biochimia*, t. 16, nr 6, s. 556 (1951).
32. Ponomarew W. W., Lifanowa T. A.: *Biochimia*, t. 21, nr 5, s. 557 (1956).
33. Czajka J.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA*, vol. XII, 7, s. 69 (1957).
34. Tomassi W.: *Termodynamika chemiczna*, t. III, Warszawa 1956, s. 241.
35. Good K. J.: *J. Phys. Chem.* 61, 810 (1957).
36. Czajka J.: *Roczniki P.Z.H.*, nr 5, t. V, s. 361 (1954).
37. Czajka J., Mazurkiewicz M.: *Roczniki P.Z.H.*, nr 2, s. 166 (1955).

38. Czajka J., Pietrzykowa A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA, vol. XII, 6, s. 55 (1957).
39. Merikozu Toda.: J. Physic Japan 10, 512 (1955) (ref. Chem. 7161 nr 15 s. 4706).
40. Ono S.: (ref. chem. Abstracts) V. 59, s. 3816 (1959).
41. Sohei Kondo, J. physic. Soc. Japan, 10, 381, (1955) (ref. Chem. Abstr. s. 4323 (1959)).
42. Kniaginiewicz M. I., Szczynnikowa T. M.: Kołoidnyj Żrnnał, t. 18, nr 1, s. 38 (1956).
43. Brodzki A.: Chemia fizyczna. II, Warszawa 1954, s. 791.
44. Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen, Leipzig (1925), 272.
45. Rybak B. M.: Analiz nefty i nefteprodukt, Baku 1939, s. 122.
46. Kuny K. H., Wolf L. K. Ann. Physic., 17, 57 (1956).
47. Pułiłowa J.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii koloidów, Warszawa 1955.
48. Kalendarz chemiczny, I, Warszawa 1954, s. 368.
49. Zajkowskij J. S.: Chimia i fizyka mołoka i mołocznych produktów, Moskwa 1950.

Р Е З Ю М Е

Исследования изменений поверхностного напряжения коллоидальных растворов желатина, крахмала, яичного белка и сыворотки лошадей в зависимости от концентрации, температуры и времени показывают, что:

1) Уравнение Шишковского можно применять к исследуемым коллоидальным растворам в пределах температур 25°—70°С.

2) Поверхностное напряжение в коллоидальных растворах уменьшается с увеличением температуры. Температурный коэффициент уменьшается также с увеличением температуры и показывает максимум и минимум.

3) Поверхностное напряжение коллоидального раствора крахмала не зависит отчетливо от времени. Растворы желатина, яичного белка и сыворотки лошадей уменьшают поверхностное напряжение по мере истечения времени. Временный коэффициент уменьшается по мере истечения времени.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Untersuchung über den Einfluss von Konzentration, Temperatur und Zeit auf die Oberflächenspannung der kolloidalen Lösung von Gelatine, Stärke, Eiweiss und Pferdeserum zeigt, dass:

1) die Szyszkowski-Gleichung auch für die untersuchte kolloidale Lösung im Temperaturbereich 25°C—70°C zutreffend ist:

2) die Oberflächenspannung in dieser kolloidalem Lösung sich mit steigender Temperatur verkleinert. Der Temperaturkoeffizient $\frac{d\delta}{dt}$ vermindert sich ebenfalls mit steigender Temperatur und weist ein charakteristischen Maximum und Minimum auf;

3) die Oberflächenspannung der kolloidalen Stärkelösung nicht so genau von der Zeit abhängt. Bei Gelatine-Eiereiweiss- und Pferdeserum-Lösung verkleinert sich die Oberflächenspannung mit der Zeit. Auch der Zeitkoeffizient $\frac{d\delta}{dT}$ vermindert sich mit der Zeit.

1) die Oberflächenspannung in dieser isolierten Lösung sehr mit steigender Temperatur abnimmt. Der Temperaturkoeffizient ist verschieden und ebenfalls mit steigender Temperatur und weil die charakteristischen Maxima und Minima auf die Oberflächenspannung der isolierten Lösung nicht genau von der Zeit abhängt. Bei gleicher Temperatur sind die Positionen (Lösung verbleibt) auf der Oberflächenspannung mit der Zeit auch der Zeitverlauf. Die Positionen sind auf der Zeitverlauf. Die Positionen sind auf der Zeitverlauf. Die Positionen sind auf der Zeitverlauf.

DISKUSION

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die Oberflächenspannung in dieser isolierten Lösung sehr mit steigender Temperatur abnimmt. Der Temperaturkoeffizient ist verschieden und ebenfalls mit steigender Temperatur und weil die charakteristischen Maxima und Minima auf die Oberflächenspannung der isolierten Lösung nicht genau von der Zeit abhängt. Bei gleicher Temperatur sind die Positionen (Lösung verbleibt) auf der Oberflächenspannung mit der Zeit auch der Zeitverlauf. Die Positionen sind auf der Zeitverlauf. Die Positionen sind auf der Zeitverlauf.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen über den Einfluss der Konzentration, Temperatur und Zeit auf die Oberflächenspannung der isolierten Lösung von Glycerin, Ethylalkohol und Wasser zeigen, dass die Oberflächenspannung in dieser isolierten Lösung sehr mit steigender Temperatur abnimmt. Der Temperaturkoeffizient ist verschieden und ebenfalls mit steigender Temperatur und weil die charakteristischen Maxima und Minima auf die Oberflächenspannung der isolierten Lösung nicht genau von der Zeit abhängt. Bei gleicher Temperatur sind die Positionen (Lösung verbleibt) auf der Oberflächenspannung mit der Zeit auch der Zeitverlauf. Die Positionen sind auf der Zeitverlauf. Die Positionen sind auf der Zeitverlauf.