

Andrzej WAKSMUNDZKI

## O pomiarach napięcia powierzchniowego za pomocą tensjometru.

(On the measuring the surface tension by tensiometer).

Jedną z własności charakteryzujących stan ciekły, jest napięcie powierzchniowe. Własność ta przejawia się w ten sposób, że wszystkie ciecze dążą do wytworzenia jaknajmniejszej powierzchni swobodnej w danych warunkach. Każda więc ciecz, gdy na nią nie działa zewnętrzna siła, przyjmuje kształt kulisty, który jak wiadomo odznacza się tym, że przy najmniejszej powierzchni zawiera największą objętość. Taki naturalny kształt posiadają krople rosy, oliwy w wodzie, kuleczki rtęci i tp. Przy większych jednakowoż rozmiarach kulki cieczy w skutek działania siły ciężkości ulegają odkształceniu. Zjawisko samoczynnego zmniejszania się powierzchni cieczy wskazuje na istnienie na powierzchni pewnej energii potencjalnej, t. zn. wolnej energii powierzchniowej. Dlatego też zwiększenie powierzchni związane jest zawsze z wykonaniem pracy. Celem ilościowego ujęcia energii, panującej na powierzchni przyjmuje się, że w każdym punkcie powierzchni istnieją siły, działające we wszystkich kierunkach, równoległe do płaszczyzny powierzchni. Siłę tę nazywamy napięciem powierzchniowym, które oznaczamy ogólnie literą  $\sigma$ . Jednostką napięcia powierzchniowego wyraża się w dynach na centymetr, lub ergach na centymetr kwadratowy. Zatem pojęcie napięcia powierzchniowego jest równe co do wielkości wolnej energii na powierzchni 1 cm<sup>2</sup>. Stąd wolna energia powierzchni o wymiarach P cm<sup>2</sup> wyrazi się w postaci wzoru:

$$E = P \cdot \sigma$$

Wyrażenie to nie przedstawia jednakże całkowitej energii powierzchniowej, albowiem powierzchnia zwiększając się (zmniejszając się)

w sposób adiabatyczny pochłania (wydziela) pewną ilość ciepła, którego wartość wynosi:  $-\frac{T}{d\sigma}$ . Wobec tego całkowita energia powierzchni jednostkowej wyraża się w postaci wzoru:

$$U = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$$

Napięcie powierzchniowe jest własnością, która warunkuje kształt powierzchni cieczy będącej w spokoju lub ruchu. Każde zaburzenie równowagi sił powierzchniowych pod wpływem zewnętrznego działania sił jest związane z przejawami oddziaływania napięcia powierzchniowego co daje możliwość oznaczenia  $\sigma$ . Stąd pochodzi tak duża różnorodność metod pomiaru napięcia powierzchniowego, jak rzadko którejś własności fizycznej.

Istnienie energii powierzchniowej jest wynikiem nierównoważonych na powierzchni swobodnej sił kohezji, które działają między cząsteczkami cieczy. Wielkość tych sił jest zależna od natury drobin cieczy i od temperatury. Stosownie do tego wartość napięcia powierzchniowego przyjmuje odpowiednie wielkości dla różnych cieczy. Czyste cieczy, składające się z jednego gatunku drobin, posiadają w danych warunkach temperatury i ciśnienia stałe napięcie powierzchniowe. Ponieważ wielkość sił kohezji zależy od natury drobin przeto każda ciecz wykazywać będzie odmienną lecz charakterystyczną dlań wartość napięcia powierzchniowego, stałą w określonych warunkach. Jeżeli natomiast inny gatunek drobin zostanie wprowadzony do cieczy, to wtedy wartość sił międzymolekularnych cieczy ulegnie zmianie. Zatem napięcie powierzchniowe roztworów zależy nie tylko od temperatury i natury rozpuszczalnika, lecz również od rodzaju i stężenia rozpuszczonej substancji. Rozpuszczone drobiny ciała zmieniają wskutek wzajemnego oddziaływania na drobiny rozpuszczalnika wielkość sił atrakcji roztworu, a co za tym idzie również i inne własności, takie jak ściśliwość, napięcie powierzchniowe i t.p. Jedne substancje, przede wszystkim silne elektrolity podwyższają napięcie powierzchniowe roztworu, inne t. zw. substancje kapilarnie aktywne wpływają na jego wielkość obniżająco. Obniżka napięcia powierzchniowego roztworu jest związana z gromadzeniem się substancji aktywnej na powierzchni swobodnej, natomiast podwyżce towarzyszy adsorpcja ujemna, czyli odepchnięcie drobin ciała rozpuszczonego z granicy faz w głąb cieczy. Ilość zaadsorbowanej substancji na jednostce powierzchni ( $\Gamma$ ), przy panującym stężeniu roztworu ( $c$ ), w zależności od zmian napięcia powierzchniowego, ujemnie wzór W. Gibbsa:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Podział substancji rozpuszczonej na powierzchnię i wewnątrz roztworu odbywa się drogą dyfuzji. Podział ten trwa aż do ustalenia się równowagi powierzchniowej, której warunki przy danej temperaturze określa

powyższy wzór Gibbsa. Ustalenie się równowagi powierzchniowej wymaga zatem pewnego czasu. Jeżeli równowaga na powierzchni nie zdążyła się jeszcze ustalić, panuje wtedy przejściowo napięcie dynamiczne, które z czasem, gdy proces adsorpcji zostanie ukończony przechodzi w wartość statyczną. W wypadku roztworów jest więc wielkość napięcia powierzchniowego funkcją czasu. Jednakowoż nie wszystkie metody pomiaru napięcia powierzchniowego mogą uwzględnić czynnik czasu, potrzebny do ustalenia się równowagi powierzchniowej. Wyróżniamy metody dynamiczne i statyczne, zależnie od tego przy jakim stadium równowagi powierzchniowej pozwala metoda mierzyć napięcie. Za pomocą metod dynamicznych można mierzyć napięcie powierzchniowe powierzchni świeżo powstających, na których równowaga nie zdążyła się ustalić. Przykładem metody dynamicznej może być np. obserwacja drgania strumienia cieczy przepływającego przez otwór niekolisty. Do metod statycznych należą takie, jak wznoszenie się cieczy w kapilarach, metoda pomiaru ciężaru kropli, jej krzywizny i tp. Są też metody, które pozwalają mierzyć zarówno napięcie powierzchniowe dynamiczne, jak i statyczne.

Pomiary napięcia powierzchniowego, przeprowadzone za pomocą metod dynamicznych i statycznych dają w wypadku czystych cieczy w granicach błędu doświadczalnego wartości naogół do siebie zbliżone, z tym, że jedne z nich są więcej, inne mniej dokładne. Jeżeli jednak czysta ciecz tworzy agregaty zasocjowane, to świeżo wytworzona powierzchnia będzie wykazywała inne napięcie powierzchniowe, aniżeli po upływie pewnego czasu. W wypadku roztworów otrzymujemy za pomocą tych metod wyniki znacznie różniące się między sobą. Różnice te wynikają najczęściej stąd, że wartości napięcia powierzchniowego, otrzymane przy pomocy różnych metod, odpowiadają przeważnie różnym stadium równowagi. Dlatego też wartości napięcia powierzchniowego roztworów, otrzymane metodami dynamicznymi bywają często nieporównywalne ze sobą i nie oddają żadnego określonego stanu powierzchni, o ile nie został uwzględniony czynnik czasu. Z drugiej strony zaś jednakowy czas nie odpowiada zwykle temu samemu stadium równowagi ze względu na różne warunki odbywającej się dyfuzji. Z tego powodu pomiary metod dynamicznych mają znaczenie porównawcze, jakościowe.

Wielkość energii powierzchniowej odgrywa doniosłą rolę w wielu procesach, takich jak emulgacja, flotacja, rozpuszczalność wzajemna cieczy, w procesach biologicznych, a przede wszystkim w stanach kolidalnych. Z tego powodu pożądaną jest do oznaczania napięcia powierzchniowego metoda, pozwalająca na uzyskanie wartości statycznych a równocześnie łatwa w zastosowaniu. Do takich metod należy metoda odrywania pierścienia od powierzchni cieczy, stosowana już przez Gay Lussaca, później Sondhousa<sup>1)</sup>, Timberga<sup>2)</sup> i Lenarda<sup>3)</sup>. Metoda ta jest uniwersalna może bowiem służyć do mierzenia napięcia po-

wierzchniowego w każdym stadium równowagi, a więc zarówno statycznego jak i dynamicznego; jest ona bardzo prosta, łatwa w zastosowaniu, dokładna i w dużym stopniu czuła. Nadaje się ona do mierzenia napięcia powierzchniowego granicy faz ciecz/gaz, jak również ciecz/ciecz. Ze względu na wymienione zalety został opracowany przez Lecomte du Noüy<sup>4)</sup> i A. Lottermosera<sup>5)</sup> specjalny przyrząd zwany tensjometrem. Istotną częścią tego przyrządu jest dźwignia nierównoramienna, umocowana na napiętej strunie, z zawieszonym na jej dłuższym ramieniu pierścieniem platynowym. Przez skręcanie struny podnosi się lub opuszcza ramię dźwigni. Pomiar polega na odciąganiu przylgniętego pierścienia do powierzchni cieczy aż do momentu oderwania. Wartość napięcia powierzchniowego odczytuje się na tarczy, uprzednio wycechowanej.

Metoda ta jednak nie jest zupełnie ścisłą, nie daje nam bowiem bezwzględnych wartości napięcia powierzchniowego. Pochodzi to stąd, że wartość mierzonego napięcia zależy od średnicy pierścienia, jego grubości i od stopnia zwilżalności platyny przez daną ciecz. Podnoszona przez pierścień ciecz nie tworzy bowiem umiarkowanego walca, lecz zawsze przylega pod pewnym kątem, który jest zależny od zwilżających cieczy. Wielkość błędów, wynikających z rozmiarów i grubości pierścienia, zbadali bliżej Harkins i Jordan<sup>6)</sup> oraz Freud<sup>7)</sup>, opracowując odpowiednie tablice poprawek. Poprawki te uwzględnia się według wzoru:

$$\sigma = \frac{F \cdot P}{4 \pi R}$$

w którym: F jest współczynnikiem wielkości i grubości pierścienia  
P ciężarem podnoszonej przez pierścień cieczy  
R promieniem pierścienia.

Metodę tensjometryczną uważa się obecnie za jedną z najlepszych, pozwala ona bowiem na uzyskanie wartości z dokładnością 0,25%.

Stosowanie tej metody jest jednak ograniczone zwilżalnością pierścienia przez badane ciecze, podobnie zresztą jak u wszystkich innych metod, przy których występuje także powierzchnia ciał stałych. Metoda tensjometryczna, opracowana i skorygowana pod względem teoretycznym, udoskonalona pod względem technicznym, była używana przez wielu badaczy z dużym powodzeniem, dając rezultaty bardzo dokładne. Nie budziła więc ona większych zastrzeżeń ani wątpliwości, a ze względu na prosty i łatwy sposób jej stosowania nadawała się przed wszystkimi innymi do wykonywania pomiarów.

Kierując się tymi względami, użyłem jej do pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów wodnych chininy i cynchonidyny. Chodziło o uzyskanie wartości statystycznych dla tych roztworów o różnych pH i porównanie z wynikami osiągniętymi za pomocą stalogramometru. Wycechowany dokładnie przyrząd sprawdzono następnie przez pomiar na-

pięcia powierzchniowego wody, uzyskując wyniki zgodne z wartościami podawanymi w literaturze<sup>8)</sup>, a mianowicie 73,3 dyn w temperaturze 18°. Warunkami, ściśle przestrzeganymi przy przeprowadzaniu pomiarów było dokładne spoziomowanie przyrządu, ostrożne i równomierne odciąganie pierścienia od powierzchni, czystość substancji mierzonej i naczynka pomiarowego, jak również zupełny spokój powierzchni. Technikę pomiaru można opanować w krótkim czasie, tak, że t. zw. błąd indywidualny zmniejsza się po nabyciu wprawy do 0,2 dyn.

Przy zastosowaniu tej metody do mierzenia napięcia powierzchniowego roztworów chininy i cynchonidyny, uzyskiwano pomiary niepowtarzalne, wartości różniące się bardzo między sobą. Podobne trudności w uzyskaniu wartości powtarzalnych napięcia powierzchniowego, mierzonego również tensjometrem, napotkali K. Schultze<sup>9)</sup> i A. Lottermosera<sup>10)</sup> w przypadku roztworów koloidalnych. Według tych autorów, należy przestrzegać szeregu warunków, tak w przygotowywaniu roztworów, jak i sposobie nalewania próbek, aby uniknąć błędów stąd wynikających. Dalszymi czynnikami, które wpływają na złą reprodukcję wyników, jest wpływ ścian naczynka pomiarowego, zarówno zwilżonych, jak i niezwilżonych przez roztwór z powodu odbywającego się na nich procesu adsorpcji substancji kapilarnie aktywnej.

Korzystając z uwag Lottermosera i Schultze'a, zastosowano odpowiedni sposób przyrządzania roztworów i jednakowy sposób nalewania próbek za pomocą lewarka. Nachylenie bowiem naczynia, zawierającego badany roztwór, powoduje zarówno adsorpcję na szkle, jak również na powierzchniach swobodnych, które zmieniają się w sposób niekontrolowany, oraz pozwala na wpływ utworzonego na powierzchni filmu do naczynka pomiarowego. Jednakowoż przy sprawdzaniu wyników ze świeżo nalaną próbką otrzymywano wartości napięcia powierzchniowego za każdym razem inne, raz większe, to znów bardzo niskie. Także kilka pomiarów przeprowadzanych równoległe na jednej i tej samej próbce, nie dawało wyników do siebie podobnych. Dla przykładu przytaczam poniżej kilka takich rozbieżności dla roztworów chininy i cynchonidyny.

1/100 m. chinina o  $p_H = 4,5$  pomiar po 30 minutach w temp. 18°C

Nr próbki:            1            2            3            4

otrzymano  $\sigma$  średnie:    68,1            70,8            70,3            71,2 dyn/cm

o/250 cynchonidyna o  $p_H = 6,9$  pomiar po 30 minutach w temp. 18°C

Nr próbki:            1            2            3            4

otrzymano  $\sigma$  średnie:    57,8            62,6            66,4            58,9 dyn/cm

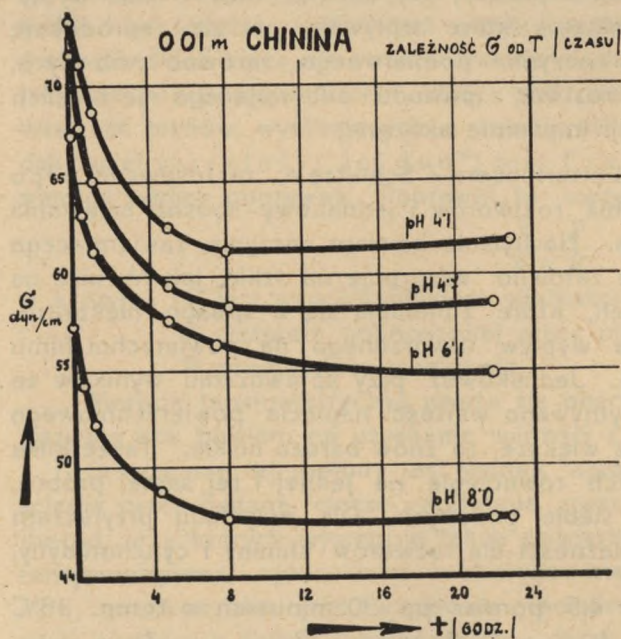
a przy  $p_H = 3,9$   $\sigma$  średnie: 59,4            67,7            71,5            68,2 dyn/cm

Pomimo, że pomiary przeprowadzano w 30 minut po nalaniu roztworu do naczynka to jednak przyczyna niezgodności mogła leżeć

w nieustaleniu się równowagi powierzchniowej. Wobec tego należało w pierwszym rzędzie określić, po jakim czasie zostaje proces adsorpcji drobin na powierzchni w tym wypadku ukończony. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów napięcia powierzchniowego dla 1/100 m. roztworu chininy okazało się, że równowaga powierzchniowa ustala się istotnie w ciągu długiego czasu, bo dopiero aż po upływie 8 godzin. W przeciągu tego czasu ulega napięcie powierzchniowe roztworu zmianie od wartości początkowej 71,6 dyn do 58,4 dyny, a więc o 13,2 dyn. Przebieg omawianej zależności napięcia powierzchniowego od czasu ilustruje wykres nr 1 i tab. I. zamieszczona na końcu pracy.

Na podstawie wykresu widzimy, że pomiary dokonywane po upływie 30 minut nie mogły być powtarzalne, gdyż w tym czasie wartość napięcia powierzchniowego jest dynamiczna, ulega dość znacznym i szybkim zmianom. Przebieg tych krzywych pozwala również stwierdzić,

RYS. 1.



że czas potrzebny do ustalenia się równowagi powierzchniowej dla roztworów chininy i cynchonidyny wynosi około 8 godzin. Tak znaczny okres czasu był zupełnie nieoczekiwany, gdyż zazwyczaj ustalanie się równowagi powierzchniowej odbywa się w przeciągu kilkunastu, a najwyżej 30 minut. Świadczy to o bardzo wolnym procesie dyfuzji drobin chininy ze środka roztworu na powierzchnię, co niewątpliwie jest związane z ich dużymi roz-

miarami. Na tej podstawie można wnioskować, że chinina i cynchonidyna występują w roztworze nie jako drobin pojedyncze, lecz w postaci zespołów koloidalnych. Nieznaczne podwyższenie się napięcia powierzchniowego po upływie dłuższego czasu aniżeli 8 godzin należy przypisywać przemianie chemicznej, zachodzącej pomiędzy warstewką zaadsorbowanych na powierzchni drobin a powietrzem. Zaznaczyć należy, że przeprowadzane pomiary celem sprawdzenia z następnymi próbka-

mi tego samego rozworu dawały odmienne wyniki zarówno w czasie, jak i na wartość końcową.

Powszechnie wiadomo, że szybkość dyfuzji przy danej wielkości drobiny jest wprost proporcjonalna do różnicy koncentracji wewnątrz i na powierzchni roztworu a odwrotnie proporcjonalna do długości drogi. Wobec tego różna wysokość nalanej cieczy w naczynku winna uwydatnić zmianę prędkości dyfuzji.

Okazało się istotnie, że czas ustalania się równowagi powierzchniowej roztworu w grubszej warstwie był nieco dłuższy aniżeli dla cieczy szeroko rozlanej w cienką warstwę na szkiełku zegarkowym. Równocześnie przy tym zauważono, że wyniki pomiarów przeprowadzanych na szkiełku zegarkowym były stale nieco wyższe od mierzonych w naczynku. Różnice te, niejednakowe co do wartości, ujawniały się zarówno na początku pomiaru jak i po upływie dłuższego czasu (8 godzin). Fakt ten wskazywał na to, że gdy chodzi o wartość napięcia powierzchniowego wielkość powierzchni w stosunku do objętości roztworu nie jest obojętną. Ponieważ roztwór pozostawiony na szkiełku zegarkowym, trudno było szczelnie przykryć, można było przypisywać obserwowane różnice wpływom parowania, lub zanieczyszczania się powierzchni, które mogło nastąpić w przeciągu tak długiego czasu (8 godzin) drogą kondensacji ciał obcych. Wobec tego zaniechano bliższego określenia zależności zmiany napięcia powierzchniowego od wielkości powierzchni przez przeprowadzanie równoległych pomiarów na szkiełku i w naczynku, jako mało miarodajnego. Należało zbadać powyższą zależność, używając roztworów, dla których równowaga powierzchniowa ustala się w znacznie krótszym czasie. Do tego celu użyto roztworów chinoliny i przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego w następujący sposób: zawsze jednakową objętość (25 ccm) roztworu chinoliny, o koncentracji 0,01 m, umieszczano w naczynkach coraz to szerszych i mierzono za każdym razem wartości napięcia. Otrzymane wyniki pomiarów w zestawieniu zawiera tab. I.

Tab. I.

0,01m. chinolina.

Zależność  $\sigma$  od stosunku  $P/V$  $V = 25 \text{ cm}^3$ 

$P \text{ cm}^2$	$\phi$ naczynia	Nr próbki	$\sigma \text{ 0'}$	$\sigma \text{ 30'}$	$\sigma \text{ 1 godz.}$
4,4	2,8 cm.	I	62,9 dyn/cm	62,2 dyn/cm.	62,3 dyn/cm.
		II	62,5 "	62,1 "	62,2 "
11,0	7,0 "	I	67,0 "	65,7 "	65,8 "
		II	67,5 "	67,7 "	65,6 "
13,8	8,8 "	I	67,5 "	66,0 "	66,1 "
		II	67,4 "	66,1 "	66,0 "
27,1	17,4 "	I	66,5 "	66,1 "	66,0 "
		II	66,4 "	66,1 "	66,2 "

Z otrzymanych wartości wynika, że przy danej stałej objętości roztworu o jednakowej koncentracji powiększa się jednocześnie wartość napięcia powierzchniowego w miarę jak wielkość jego powierzchni wzrasta, czyli mniej drobin adsorbuje się na jednostce powierzchni.

25 ccm 0,01 m. roztworu chinoliny o powierzchni swobodnej 4,4 cm<sup>2</sup> wykazuje napięcie 62,3 dyn po upływie 1 godziny, natomiast ta sama ilość roztworu w naczyniu o powierzchni 11 cm<sup>2</sup> po tym samym czasie posiada napięcie 65,6 dyn. Przy dalszym zwiększaniu powierzchni do 13,1 cm<sup>2</sup> różnice się zmniejszają i wreszcie stają się zupełnie nieznaczne. Jak widzimy prawo podziału drobin substancji aktywnej wewnątrz i na powierzchnię roztworu zależy od stosunku wielkości powierzchni do objętości roztworu. Jeśli przy małych wielkościach powierzchni osiąga ilość zaadsorbowanych drobin na 1 cm<sup>2</sup> pewną wartość  $\Gamma_x$ , to wartość ta nie pozostaje stałą, gdy powierzchnia ulega zwiększeniu a objętość roztworu i ilość rozpuszczonych w niej drobin pozostaje ta sama. Z doświadczenia wynika, że w tych wypadkach zachodzi zmniejszanie się wartości  $\Gamma_x$ , wyrażające się wyższym napięciem powierzchniowym. Zjawisko to tłumaczy się następująco: jeżeli w objętości V znajduje się x drobin substancji kapilarnie aktywnej i jeżeli wszystkie te drobin y uległy adsorpcji na powierzchni o P cm<sup>2</sup>, to na jednostkę powierzchni przypadnie x/P drobin. Jeżeli teraz powierzchnia się powiększy, to stężenie drobin na 1 cm<sup>2</sup> będzie mniejsze, czyli napięcie powierzchniowe nie może pozostać takie same jak poprzednio lecz będzie większe. W rzeczywistości tylko część drobin jest zaadsorbowana na powierzchni w postaci jednomolekularnej warstewki (t. zw. filmu), reszta natomiast pozostaje w roztworze. Gdy wielkość powierzchni powiększy się w stosunku do danej objętości, koncentracja drobin zaadsorbowanych na 1 cm<sup>2</sup> będzie mniejsza, tworzy się mniej nasycona powłoka, wobec czego wartość napięcia powierzchniowego wzrośnie. W wypadku, gdy bardziej nasycony film ulega ekspansji różnice stają się znaczne i dadzą się wykazać doświadczalnie. Natomiast gdy mało nasycony film ulega rozrzedzeniu na skutek zwiększenia się powierzchni, zmiany napięcia powierzchniowego stają się mniejsze i mogą nie być doświadczalnie uchwytne. Wynika stąd wniosek, że przy pomiarach napięcia powierzchniowego metodą odrywania pierścienia winien być zachowany zawsze jednakowy stosunek P/V, powierzchni swobodnej do objętości roztworu. Mając to na uwadze używano w dalszym ciągu przy mierzeniu napięć powierzchniowych stale jednakowej objętości roztworu w naczynkach o jednakowej średnicy. Odnosząc tą zależność napięcia powierzchniowego od stosunku P/V do metody stalagmometrycznej, możemy powiedzieć, że tylko ilość substancji zawarta w kropli jest miarodajną dla odbywającej się na jej powierzchni adsorpcji. Ponieważ kropla ma niewielkie wymiary, przeto równowaga na jej powierzchni ustala się



stosunkowo bardzo szybko. Ze względu na to, że łączna powierzchnia kropeł w stosunku do objętości całej cieczy jest duża, przeto w wypadku roztworów będzie to także jedną z przyczyn obok czynnika czasu, z powodu której tą metodą otrzymuje się wartości napięcia powierzchniowego wyższe aniżeli metodą tensjometryczną. Z danych liczbowych tab. I. można również potwierdzić wyprowadzony poprzednio wniosek, że ustalanie się równowagi zachodzi szybciej, gdy ciecz jest rozpostarta w cienkiej warstwie.

Przystąpiono z kolei do sprawdzenia wyników wartości napięcia powierzchniowego roztworów cynchonidyny. Powtórzono kilka razy pomiary tych napięć dla różnych próbek 1/250 m roztworów cynchonidyny o stałym  $p_H$  (3,2, 3,9, 4,7, 6,9 i 8,0) przy zachowaniu stałego stosunku P/V mierząc je w jednakowych odstępach czasu. Otrzymane wyniki zawiera tab. II.

Tab. II. Wartości  $\sigma$  roztworu 0,004 m. cynchonidyny uzyskane przy zachowaniu stałego stosunku P/V.

$pH$	Nr. próbki	$\sigma'$	$\sigma$ 7 godz.	$\sigma$ 23 godz.
3,2	I	72,3 dyn/cm.	72,2 dyn/cm.	71,7 dyn/cm.
	II	73,1 "	67,5 "	61,1 "
3,9	I	71,5 "	67,2 "	62,6 "
	II	68,2 "	61,9 "	59,4 "
4,7	I	68,2 "	67,4 "	60,9 "
	II	70,4 "	63,5 "	57,8 "
6,0	I	62,6 "	58,9 "	54,1 "
	II	57,8 "	54,4 "	52,8 "
8,0	I	62,2 "	58,9 "	58,8 "
	II	60,8 "	59,9 "	60,0 "

Okazało się, że w doświadczeniu, powtarzanym (celem sprawdzenia wyników) ze świeżo nalany roztworem, o tej samej koncentracji i tym samym  $p_H$  nie otrzymano jeszcze jednakowych zmian napięcia, chociaż pomiary następowały w takich samych jak uprzednio warunkach.

Końcowe wartości (po 23 godzinach) wykazywały zawsze różnice kilku dyn. Wskazywało to na to, że działają tu jeszcze inne nieznanne czynniki, które powodują niepewność pomiarów. Takimi wpływami, które nie dały się dokładnie kontrolować było wspomniane już parowanie cieczy, zachodzące w ciągu długiego czasu ustalania się równowagi, kondensacja ciał obcych na powierzchni, oraz wpływ dwutlenku węgla. Ten ostatni mógł mieć duże znaczenie dla roztworów o  $p_H$  alkalicznym. Wpływy kondensacji i parowania ograniczono przez przykrywanie szkieł-

kiem zegarkowym naczynka, napełnionego roztworem. Można sądzić, że wpływ tych czynników nie był bardzo wielki, gdyż pozostawione przez noc roztwory i badane rano nie wykazywały prawie żadnych odchyień od napięcia zmierzonego po 8 godzinach wieczorem. Napięcie powierzchniowe, mierzone po 24 godzinach dawało wartości przeważnie większe około 0,2 dyn od napięcia zmierzonego po 8 godzinach. W wypadku wyparowywania cieczy, lub zanieczyszczenia powierzchni powinno się napięcie powierzchniowe jeszcze bardziej obniżyć. Nawet w wypadku, gdy dwie jednakowe próbki roztworu zostały nalane równocześnie i równolegle mierzone, to i wówczas otrzymywano na wartość końcową rozbieżne wielkości. Dołożono wszelkich starań, aby zachować jaknajwiększą czystość naczyń, zastosowano stół z odpowiednim urządzeniem, jakie stosował Du Noüy, aby zachować zupełny spokój powierzchni, ujednostajniono sposób napełniania naczynek badanym roztworem, gdyż zależnie od sposobu nalewania mogą powstać znaczne różnice jak to wykazał K. Schultze i A. Lottermoser i pomimo tego nie osiągnięto jeszcze wyników zupełnie powtarzalnych.

W czasie przeprowadzania bardzo licznych pomiarów zauważono szereg innych czynników, wpływających na wyniki pomiarów. Jeżeli pomiary następowały po sobie, a pierścień był przed każdym z nich oczyszczany przez oplukiwanie wodą i wyżarzanie, to wtedy każdy następny pomiar dawał coraz to wyższe wartości. Jako przykład podaję następujący pomiar: roztwór m/100 chininy o  $p_H = 5$  był w ten sposób mierzony po upływie 23 godzin. Otrzymano wyniki:

Kolejny Nr pomiaru:	1	2	3	4
otrzymano wartość $\sigma$ :	65,3	66,2	67,6	68,2 dyn/cm

Jest to zrozumiałe, gdyż wskutek czyszczenia pierścienia usuwano z powierzchni roztworu nieco substancji kapilarnie aktywnej, znajdującej się w postaci drobniutkich kropelek, lub jako warstewka zaadsorbowana na pierścieniu. Wskutek tego zmniejszało się stężenie substancji aktywnej na powierzchni roztworu, w następstwie tego wartości napięcia powierzchniowego były coraz to wyższe.

Aby uniknąć wypływających stąd różnic, należało zawsze strącić zawieszony na pierścieniu kropelki cieczy z powrotem na powierzchnię. Czyszczenie pierścienia przez wyżarzanie stosowano tylko w wypadku przejścia do pomiarów innego roztworu. Przy mierzeniu tego samego roztworu wyżarzanie pierścienia nie było pożądane. W czasie dłuższej przerwy między pomiarami należało przechowywać pierścień w czystym zamkniętym naczynku.

Sposób przyklepania się pierścienia do powierzchni nie był dla mierzonych wartości obojętny. Zwrócił już na to uwagę A. Lottermoser

w swoich pracach. Gdy pierścień w czasie przylepiania go do powierzchni został wciągnięty pod jej zwierciadło, wyniki pomiaru były odmienne, wyższe jak wskazują przytoczone liczby:

	m/100 chinina		woda	
	o $p_H = 6$	$p_H = 5$		
gdy pierścień odrywano z powierzchni	65,2	68,3	73,5	73,4
„ „ „ „ spod „	66,1	69,7	74,3	73,7

Z tego powodu wskazane było zastosowanie małej beleczki, która stanowiła oparcie dla ramienia dźwigni w chwili, gdy pierścień dotykał powierzchni. Należy przy tym stale mieć na uwadze, aby pierścień nie wykonywał wahań, a obwód jego zajmował pozycję równoległą do powierzchni. Celem otrzymania średniej wartości napięcia powierzchniowego wykonywano kilka pomiarów jeden za drugim. Dwa do trzech pomiarów bezpośrednio następujące po sobie dawały wyniki zgodne, różniące się najwyżej o 0,2 do 0,3 dyny. Natomiast wykonywanie większej ilości pomiarów prowadziło do wartości rozbieżnych. Dla ilustracji zamieszczam szereg kolejnych pomiarów 1/100 m roztworu chininy o  $p_H = 6,0$ , po przetrzymaniu go przez 26 godzin w zamkniętym naczyniu pomiarowym.

Nr kolejny pomiaru:	1	2	3	4	5	6	7	8
wartość $\sigma$ w dynach:	62,5	62,5	62,8	63,0	63,2	63,4	65,1	64,3

Z przytoczonych danych liczbowych widać, że każdy dalszy pomiar dawał naogół wyższe wartości napięcia powierzchniowego, pomimo, że panował na powierzchni stan równowagi. Różnice występujące w przytoczonym przykładzie należy przypisać burzeniu struktury błonki powierzchniowej na skutek częstego przylepiania i odrywania pierścienia od powierzchni. Na tej podstawie można przypuszczać, że wytworzony z zaadsorbowanych drobin chininy względnie cynchonidyny film posiada konsystencję stałą lub galaretowatą, mało elastyczną, łamliwą. Tego rodzaju struktura mogła się wytworzyć wskutek asocjacji zaadsorbowanych drobin chininy wzgl. cynchonidyny i ulegała rozrywaniu przy odciąganiu pierścienia.

Dla porównania przeprowadzono analogiczne pomiary m/500 roztworu terpineolu, posiadającego, podobnie jak chinina, dość dużą drobinę. Przekonano się, że przeprowadzone pomiary dla kilku oddzielnych próbek były powtarzalne, t. zn. wartości napięć powierzchniowych dla różnych próbek tego samego roztworu różniły się tylko nieznacznie między sobą. Wartości te dla jednej z próbek przedstawiam poniżej.

Na podstawie otrzymanych wyników można również stwierdzić, że wartości kolejno następujących po sobie pomiarów nie są rozbieżne.

*m/500 terpineol w temperaturze 17,50°*

czas pomiaru	Nr pomiaru	0	3,5 godz.	2 dni	roztwór zakwaszony
	1	60,2	60,6	60,4	60,1 dyn
	2	60,2	60,7	60,2	60,0 dyn
	3	60,2	60,4		60,1 dyn
	4	60,0	—	—	—
	5	60,1	—	—	—

Wnioskować z tego można, że w przeciwieństwie do chininy, struktura błonki powierzchniowej roztworu terpineolu jest elastyczną, gdyż nie ulega zburzeniu przez kilkakrotne odrywanie pierścienia. Lotny terpineol znacznie obniża napięcie powierzchniowe, adsorbując się na granicy faz, jednakowoż nie wytwarza filmu o naturze ciała stałego. Świadczy to o małej wartości sił kohezji między drobinami terpineolu, zaadsorbowanymi i zorientowanymi na powierzchni granicznej. Ponadto widzimy, że równowaga powierzchniowa w roztworach terpineolu ustala się bardzo szybko i nie zależy od zmian  $p_H$ . Po przeliczeniu wartości bezwzględnych napięcia na wartości względne w stosunku do wody ( $\frac{\sigma \cdot x}{\sigma_{H_2O}}$ ) uzyskano wyniki zgodne w granicach błędu z wynikami, które otrzymał J. Inglot,<sup>15)</sup> badając ten roztwór za pomocą stalagmometru. Względne obniżenie napięcia powierzchniowego, otrzymane metodą stalagmometryczną wynosiło 0,804, wyliczone zaś z wartości, otrzymanych za pomocą tensjometru dało wartość 0,813. Również dla roztworów 1 n kwasu octowego jak i 2 n chlorku potasu uzyskano metodą tensjometryczną bez żadnych trudności zupełnie powtarzalne pomiary, wyniki których, zgodne z wartościami podawanymi w literaturze,<sup>12)</sup> zamieszczam poniżej.

2 n. roztwór KCl	78,3 dyn	1 n. CH <sub>3</sub> COOH	62,0 dyn
	78,0 "		61,9 "
	78,2 "		62,0 "
			62,0 "

Nasuwało się przypuszczenie, że niepowtarzalność wyników w przypadku roztworów chininy i cynchonidyny należy przypisać złej zwilżalności pierścienia platynowego przez te roztwory. Wobec tego wykonano pierścienie podobnych rozmiarów z cienkiej, równomiernie wyciągniętej nitki szklanej. W zamierzonym porównaniu nie chodziło o uzyskanie wartości bezwzględnych i z tej przyczyny nie został wyznaczony odpowiedni współczynnik dla pierścienia szklanego. Wystarczało do tych

celów porównanie względnych wartości napięcia powierzchniowego w stosunku do wody. Szereg takich pomiarów przedstawia zamieszczone zestawienie w Tab. III.

Tab. III. 0,01m. chinina w temp. 20,8°C.

Wartości  $\sigma$  dla pierścienia platynowego i szklanego.

pH	czas pomiaru.	Nr. próbki	Pierścień platynowy.			Pierścień szklany.			
			$\sigma_{H_2O}$ dyn/cm.	$\sigma_{roztw.}$ dyn/cm.	$\Delta \sigma$ dyn/cm.	$\sigma_{H_2O}$ dyn/cm.	$\sigma_{roztw.}$ dyn/cm.	$\Delta \sigma$ dyn/cm.	
5,0	30'	I	73,6	68,5	5,1	77,2	72,4	4,8	
		II	73,2	68,6	4,6	77,2	69,6	7,6	
	15g	I	73,7	68,7	5,0	77,3	68,5	8,8	
	23g	I	73,4	65,3	8,1	77,4	70,5	6,9	
6,0	30'	II	73,5	68,7	4,8	77,4	67,3	10,1	
		I	73,5	64,4	8,1	79,2	63,6	15,6	
	3,5g	II	73,4	68,3	5,1	77,2	62,8	14,4	
		I	74,2	64,7	9,5	77,2	67,4	9,8	
	20g	I	73,7	66,7	7,0	77,5	68,2	9,3	
		II	73,4	62,5	10,9	77,4	68,7	8,7	
	6,4	26g	I	73,3	64,3	9,0	77,5	70,1	7,4
		1g	I	73,4	64,4	9,0	77,4	70,0	7,4
II			73,4	66,4	7,0	77,4	69,5	7,9	
6g		I	73,4	64,4	9,0	77,2	70,1	7,1	

Pomiary przeprowadzano kolejno na jednej i tej samej próbce, najpierw za pomocą pierścienia platynowego, następnie zaś szklanego. Wielkości mierzonego obniżenia napięcia powierzchniowego pierścieniem platynowym i szklanym danych próbek są podane w kolumnie  $\Delta \sigma$ . (Z danych liczbowych nie można wyprowadzić żadnego wniosku, gdyż wartości obniżenia są przeważnie za bardzo rozbieżne). Przy sprawdzaniu wyników z roztworem świeżo nalany otrzymano znów wartości niepowtarzalne zarówno dla pierścienia platynowego, jak i szklanego. Wartości napięcia powierzchniowego uzyskane przez pomiar z pierścieniem szklanym są bardziej zbliżone do siebie, jednakowoż zachodzą również wypadki znacznej rozbieżności. Zastosowanie pierścienia szklanego pozwoliło na stwierdzenie, że różnice zwilżalności pierścienia ze szkła i platyny, które niewątpliwie istnieją nie stanowią głównej przyczyny niepowtarzalności wyników.

O naturze błonki powierzchniowej roztworów chininy może świadczyć następujące doświadczenie, przeprowadzone dla tego roztworu o całkowicie ustalonej równowadze powierzchniowej. Roztwór taki wymieszano dokładnie małym mieszadłem szklanym, po czym rozpoczęto pomiary napięcia powierzchniowego powtórnie. Początkowa war-

tość napięcia roztworu wymieszanego była zawsze większa od wartości jaką wykazywał roztwór świeżo nalany. Pozostawienie zaś cieczy mieszanej aż do ponownego ustalenia się równowagi powierzchniowej w żadnym wypadku nie dawało poprzedniej wartości napięcia, lecz wyższą. Widać to dobrze na załączonej poniżej tabelce IV.

TAB. IV.

*m/100 roztwór chininy*

## a) roztwór niemieszany

	$\sigma$ po upływie:	30 min.	1 godz.	5 godz.	22 godz.
$p_H = 6,1$		63,0	61,0	57,8	54,8
$p_H = 8,0$		54,1	52,2	48,7	47,2

## b) roztwór wymieszany

	$\sigma$ po upływie:	30 min.	7 godz.	23 godz.
$p_H = 6,1$		64,8	60,0	59,2
$p_H = 8,0$		58,7	55,0	52,8

Przyczyny powyższych odchyień wartości napięcia powiechniowego mogły być różne.

Kiesel i Schultze<sup>13)</sup> wykazali, badając tą metodą napięcie powierzchniowe roztworów mydeł, że z powstawaniem na powierzchni piany podczas nalewania jest związana nieodwracalna adsorpcja substancji kapilarnie aktywnej. Wytwarzające się banieczki piany zostały niewątpliwie w czasie mieszania roztworu chininy zmienione w sposób nieodwracalny na błonki, które już nie mogły przechodzić z powrotem do roztworu, powodując tym samym zmniejszenie koncentracji substancji aktywnej. Drugą przyczyną podwyższonego napięcia powierzchniowego było zapewne zwilżanie ścian naczynka w czasie mieszania ponad powierzchnią swobodną cieczy, na których pozostawała substancja aktywna, jak również na mieszadełku, które było usuwane z roztworu.

Schultze<sup>9)</sup> i Lottermoser<sup>10)</sup> wykazali również, przeprowadzając pomiary napięć powierzchniowych za pomocą tensjometru, że działanie adsorpcyjne szkła zachodzi zarówno na powierzchniach zwilżonych przez roztwór będący w spokoju jak również i na wystających ponad zwierciadło cieczy ścianach. Pociąga to za sobą nie dające się określić zmiany koncentracji substancji kapilarnie aktywnej w roztworze i na powierzchni, a przez to i wartości napięcia powierzchniowego. Celem zmniejszenia działania adsorpcyjnego ścian szklanych, zwilżanych przez roztwór, zaleca Lottermoser uprzednie przepłukiwanie naczynka badanym roztworem. Stosując się do tego uzyskiwano zamiast mniejszych jeszcze większe odchylenia, gdyż tworzący się na powierzchni film rozprzestrzeniał się łatwo na wystające ponad lustro cieczy mokre ściany

naczynia, pełzając do góry. Po jakimś czasie, gdy woda wyparowała, można było zauważyć na ściankach nieregularną powłokę białego nalotu chininy. Po wykonaniu szeregu prób można stwierdzić, że przepłukiwanie naczynka przed nalaniem próbki było niewskazane. Wobec tego należało zachować w celu utrzymania stałej wielkości adsorpcji zawsze jednakową wielkość powierzchni zwilżanej przez nalany do naczynka roztwór.

Suche ścianki naczynia nad powierzchnią roztworu wpływały również na skutek działania adsorbcyjnego i zwilżającego na zmianę wielkości napięcia powierzchniowego. Im większe krawędzie wystają ponad zwierciadło roztworu, tym silniejsze występują zmiany. Zmiany te są niejednakowe, nawet w wypadku stale tej samej wysokości wystających krawędzi nad cieczą i zależą od przypadkowego większego, lub mniejszego wypęłzania substancji aktywnej na ściany naczynia. W przypadku roztworów chininy i cynchonidyny, gdy nad roztworem pozostawały suche ściany naczynia, zauważono tego rodzaju wypęłzanie substancji na ściany niezwilżone, na których po dłuższym czasie powstawał biały nalot. Dalszym dowodem gromadzenia się substancji aktywnej na niezwilżonych, wystających ponad powierzchnią roztworu ściankach był fakt spadku wartości napięcia powierzchniowego, skoro dopełniano badanym roztworem znajdującą się w naczynku pomiarowym próbkę. Znajdująca się na ściankach substancja kapilarnie aktywna na skutek podnoszenia się menisku cieczy, podczas dolewania roztworu zagęszczała się na jego powierzchni powodując dalszy spadek napięcia powierzchniowego. Tak np. roztwór 20 ccm m/100 chininy o  $p_H = 4,1$ , po ustaleniu się równowagi wykazywał wartość napięcia 62,3 dyn, a po dopełnieniu tymże samym roztworem do 40 ccm posiadał 59,9 dyn. Aby się pozbyć wpływającego stąd błędu, napełnia się naczynko po brzegi, „z czubkiem“, zważając, by krawędzie były zupełnie czyste i przestrzegając, aby ciecz się nie przelewała przez nie i dopiero mierzy się napięcie powierzchniowe. Nie zastosowano jednak tego sposobu nalewania po brzegi, gdyż roztwór przeznaczony do ustalenia się równowagi w przeciągu co najmniej 8 godzin, narażony był na parowanie w czasie tak długim, a przede wszystkim na przelanie się przy najmniejszych wstrząsach. Należało więc wyeliminować wpływ adsorpcji wystających nad powierzchnią ścian w inny sposób, lub przynajmniej ujednostajnić jego wielkość. W tym celu zastosowano naczynka pomiarowe o jednakowej średnicy i wysokości (naczynka wagowe), które napełniano jednakową ilością (40 ccm) roztworu, tak, że nad zwierciadłem cieczy pozostawały zawsze krawędzie o wysokości 1 cm. Naczynko takie oczyszczone i wysuszone, należało ustawić od razu na podstawie tensjometru, aby po napełnieniu roztworem pozostawało przez cały czas pomiaru zupełnie nieruchome. W innym bowiem wypadku np. przy przeniesieniu lub ustawianiu ulegały ścianki na powierzchni zwilżeniu, co pociągało rozprzestrzenianie się filmu nad powierzchnią szkła. Przeprowadzone w tych

warunkach pomiaru, z uwzględnieniem opisanych innych czynników, będących źródłem błędów. dały wyniki dla różnych próbek powtarzalne, zgodne co do wartości w granicach błędów doświadczalnych. Ponieważ zachowanie zupełnego spokoju roztworu, umieszczonego w naczynku, wymagało bardzo dużej ostrożności, przeto powlekano je celem zmniejszenia zwilżalności ścian wystających warstewką czystej parafiny. Okazuje się więc że działanie adsorpcyjne ścian naczynia wpływało w głównej mierze na wartość mierzonego napięcia powierzchniowego. Jeżeli wielkość powierzchni zwilżonych, jak i niezwilżanych jest różna, to ilość adsorbowanej na nich substancji aktywnej jest<sup>2</sup> także zmienna a stąd również wynikają wahania wartości napięcia powierzchniowego. Przez zachowanie jednakowego stosunku powierzchni zwilżanych do powierzchni niezwilżanych przez ciecz, ustala się jednocześnie w danych warunkach wartość substancji adsorbującej się na ścianach naczynia. Należy przy tym mieć na uwadze fakt, że wystające ścianki naczynia nad meniskiem cieczy mogą powodować przy dużej zwilżalności szkła rozprzestrzenianie się warstewki powierzchniowej, wypełzanie na nie substancji aktywnej, a przez to przyczyniać się do niepowtarzalności pomiarów. W wypadku roztworów chininy i cynchonidyny wypełzanie to było główną przyczyną uzyskiwania rozbieżnych wyników.

Drugim ważnym powodem niepowtarzalności pomiarów jest sposób przygotowania badanego roztworu. Okazało się w ciągu przeprowadzania doświadczeń, że inne wyniki końcowe uzyskuje się gdy roztwór wyjściowy rozcieńcza się odpowiednią ilością wody, a następnie dodaje się zasady celem dokonania zmian  $p_H$ , a inne gdy do roztworu chlowodoworku chininy (cynchonidyny) najpierw dodaje się zasady, a następnie rozcieńcza wodą. Zestawienie wartości w zamieszczonej poniżej tabelce uwidacznia wynikające stąd różnice.

**Tab. V.** Wpływ porządku rozcieńczania i zubożniania roztworu chlowodorku 0,01m chininy na jego napięcie powierzchniowe w temp 21°

pH	dodają KOH i rozcieńczam wodą.			rozcieńczam wodą i dodają KOH.		
	6 po 1godz. dyn/cm	6 5godz. dyn/cm	6 9godz. dyn/cm.	6 1godz. dyn/cm.	6 5godz. dyn/cm.	6 9godz. dyn/cm.
3,4	71,7	71,1	70,4	71,8	71,9	71,9
3,9	69,8	66,7	66,0	71,8	71,1	70,9
4,1.	68,8	64,1	62,6	71,4	70,4	69,5
4,5	68,0	64,6	63,0	70,9	69,5	67,1

Różnice wartości napięcia powierzchniowego, występujące na skutek sposobu sporządzania roztworów w omawianym wypadku tłumaczyć



można odmienną szybkością reakcji chlorowodoru badanych związków z zasadą, jak również inną szybkością samoczynnego wyrównywania się koncentracji roztworu przy pierwszym i przy drugim sposobie.

Sporządzanie próbek z roztworu stężonego przez rozcieńczanie tuż przed wykonaniem pomiaru okazało się praktycznie niewłaściwe. Celem uzyskania rzeczywistych wartości napięcia powierzchniowego badanych roztworów należało wcześniej nastawić roztwory o danym  $pH$  w większej ilości, z których następnie za pomocą lewarka odmierzano próbki 40 cm do naczynka pomiarowego. W ten sposób postępując uzyskano jeszcze bardziej powtarzalne wartości. Stosowanie omówionych poprzednio warunków przy przeprowadzaniu pomiarów napięcia powierzchniowego metodą tensjometryczną, a przede wszystkim odpowiedni sposób sporządzania roztworów i ograniczenie wypelzania filmu na ścianki naczynia pomiarowego pozwoliło na uzyskanie powtarzalności pomiarów.

Wyniki w ten sposób przeprowadzonych pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów m/100 chininy i m/250 cynchonidyny zostały zestawione w tablicach VI i VII.

*Tab. VI. Powtarzalność wartości  $\sigma$  dla 0,01m. chininy, uzyskana po ustaleniu warunków doświadczenia. (temp 22°C)*

$pH$	Nr próbki	$\sigma 0'$ dyn/cm.	$\sigma 30'$ dyn/cm.	$\sigma 1godz.$ dyn/cm.	$\sigma 5godz.$ dyn/cm.	$\sigma 8godz.$ dyn/cm.	$\sigma 23godz.$ dyn/cm.	$\sigma H_2O-68g$ dyn/cm.	100-623g dyn/cm.
3,4	I	73,7	73,4	71,8	71,6	70,4	70,4	3,0	29,6
	II	-	-	71,7	71,9	70,6	70,0	2,8	30,0
3,9	I	-	-	69,8	66,7	66,0	66,0	7,4	34,0
	II	-	-	70,1	67,1	66,2	66,3	7,2	33,7
4,1	I	73,5	73,2	69,4	62,6	61,4	61,8	12,0	38,2
	II	73,2	71,4	69,0	62,5	61,3	61,9	12,1	38,1
	III	73,4	71,2	70,4	-	-	-	-	-
4,5	I	72,7	71,2	68,8	-	58,4	58,4	15,0	41,6
	II	72,3	71,6	-	-	58,0	58,3	15,4	41,7
4,7	I	72,2	71,8	65,6	59,4	58,4	57,4	15,0	42,6
	II	-	71,7	65,6	59,2	58,0	58,6	15,4	41,4
6,1	I	69,0	67,5	61,4	57,8	56,0	54,8	17,4	45,2
	II	-	67,6	61,2	57,7	-	54,6	-	45,4
8,0	I	57,3	57,2	52,2	48,7	47,2	47,2	26,2	52,8
	II	-	56,8	52,2	48,3	47,1	47,0	26,3	53,0
8,2	I	-	54,4	51,0	48,7	47,5	47,7	25,9	52,3
	II	-	55,6	51,1	49,0	-	48,3	-	51,7

Tablice te obejmują wartości napięć powierzchniowych roztworów o różnych  $pH$ , mierzonych po upływie określonego w nagłówku czasu. Z zestawienia tego widać, że średnie wartości napięcia powierzchniowego poszczególnych próbek, o jednakowym  $pH$ , po upływie tego samego czasu są w granicach błędu doświadczalnego bardzo do siebie zbliżone. Na podstawie podanych wartości przedstawiono zależność zmiany napię-

**Tab. VII.** Powtarzalność wartości  $\sigma$  dla 0,004 m. cynchonidyny  
uzyskana po ustaleniu warunków pomiaru (w temp. 18°C.)

pH	Nr próbki	$\sigma$ 0'	$\sigma$ 30'	$\sigma$ 1godz.	$\sigma$ 7godz.	$\sigma$ 23godz.	$\sigma_{H_2O-67h}$	100-67h
		dyn/cm	dyn/cm	dyn/cm	dyn/cm.	dyn/cm.	dyn/cm	dyn/cm.
3,2	I	-	72,3	-	72,2	71,7	1,2	27,8
	II	-	72,1	-	72,1	72,0	1,3	27,9
3,4	I	73,2	-	71,7	69,0	68,3	4,4	31,0
	II	73,3	-	71,9	70,5	-	2,9	29,5
3,9	I	-	67,8	-	65,4	62,4	8,0	34,6
	II	-	68,1	-	66,0	62,6	7,4	34,0
4,2	I	72,8	-	64,6	63,7	62,8	9,7	36,3
	II	73,1	-	-	-	61,6	-	-
4,7	I	-	70,4	-	67,4	60,9	6,0	32,6
	II	-	71,1	-	66,4	61,9	7,0	33,6
5,3	I	73,0	70,8	-	66,3	62,8	7,1	33,7
	II	73,6	72,0	68,6	-	60,8	-	-
6,0	I	-	70,4	-	63,5	57,8	9,9	36,5
6,9	I	72,9	62,6	-	58,9	54,1	14,5	41,1
	II	72,8	66,4	-	61,2	56,5	12,2	38,8
7,7	I	72,7	-	-	61,0	-	12,4	39,0
	II	72,5	-	-	-	-	-	-
7,9	I	-	60,8	-	58,9	58,8	14,5	41,1
	II	-	60,3	-	59,9	60,0	13,5	40,1
8,0	I	72,0	-	66,5	58,7	-	14,7	41,3
	II	71,3	-	64,2	-	-	-	-
8,3	I	59,8	57,8	55,2	55,4	57,5	18,0	44,6
	II	59,7	57,4	-	56,6	57,6	16,8	43,4
8,4	I	-	-	-	54,8	55,5	18,6	45,2
8,6	I	58,2	-	53,3	50,0	49,0	23,4	50,0
	II	56,6	55,1	51,6	49,8	48,2	23,6	50,2

cia powierzchniowego od zmian pH badanych roztworów w postaci wykresów.

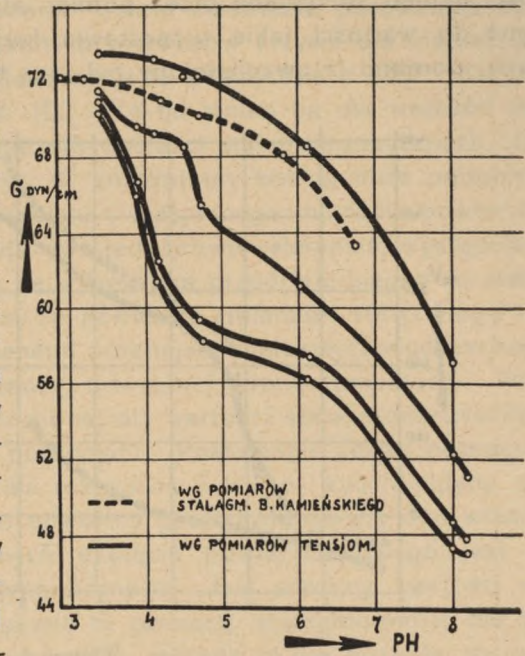
Wykres nr 2 przedstawia wymienioną zależność dla roztworów m/100 chininy, zaś wykres nr 3 dla roztworów m/250 cynchonidyny. Poszczególne krzywe odnoszą się do wartości napięć powierzchniowych, mierzonych po upływie określonego czasu w różnych koncentracjach jonów wodorowych. Czas, po jakim dokonywano pomiaru zaznaczono na krzywych odpowiednimi cyframi. Krzywe ze znakiem O' wyrażają wartości napięć, mierzone zaraz po nalaniu próbki, ze znakiem 30' po upływie 1/2 godziny i tp. W ten sposób został uwidoczniiony przebieg wzmiankowanej zależności dla wartości dynamicznych, pośrednich i statycznych. Różnice między wartościami dynamicznymi a statycznymi zaznaczają się, jak widzimy nie tylko w wielkości obniżenia napięcia lecz także w zmianie charakteru krzywych. Dla wartości dynamicznych krzywa wykazuje tylko jedno załamanie, natomiast dla wartości statycznych, po upływie 7 — 8 godzin krzywe uwidaczniają dwa załamania, które

przypisuje się dwuwartościowości badanych zasad chininy i cynchonidyny. Pochodzi to stąd, że adsorpcji na powierzchni granicznej ulegają niezdysojcowane drobiny substancji kapilarnie aktywnej, a ilość ich jest zależna od panującego każdorazowo  $pH$  w roztworze. Pierwszy spadek napięcia powierzchniowego, oddany na krzywej w postaci załamania zaznacza się w miarę ustalania się równowagi powierzchniowej coraz wyraźniej. Odpowiada on jednochlorowodorowi chininy

wzg. cynchonidymy, a jego położenie względem osi  $pH$  jest związane z pierwszą stałą dysocjacji. Drugie zaś załamanie należy tłumaczyć pojawianiem się drobin wolnej, kapilarnie aktywnej zasady, wyzwolanej z chlorowodoru przez dodawanie KOH. Pierwszy skok wartości napięcia,

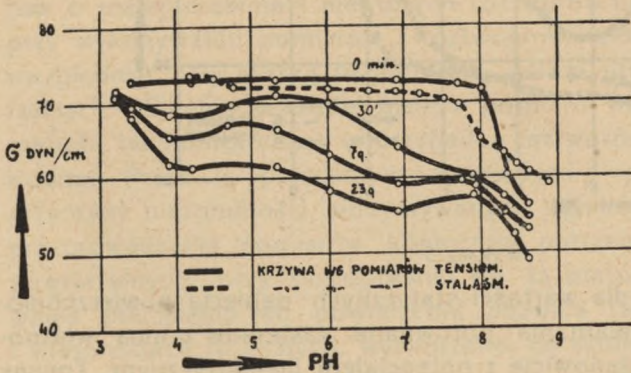
ze względu na małą aktywność powierzchniową drobin chlorowodoru i nieustaloną równowagę nie występuje przy wartościach dynamicznych. Charakter krzywych w tym wypadku, zarówno dla chininy jak i cynchonidyny jest zupełnie podobny do krzywych, otrzymanych przez pomiar stalagmometrem. Krzywe te bowiem posiadają tylko jedno załamanie. Celem porównania podano na wykresach 3 i 4 krzywe (kreskowane), które odpowiadają stalagmometrycznym wartościom napięcia powierzchniowego badanych

$m/100$  CHININY  
ZALEŻNOŚĆ  $\sigma$  OD  $pH$



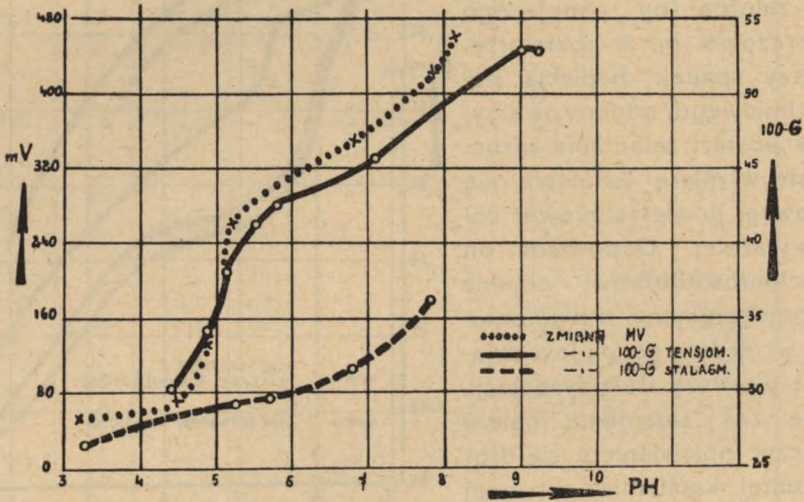
Wykres 2

0,004 M CYNCHONIDYNA  
ZMIANA  $\sigma$  OD  $pH$

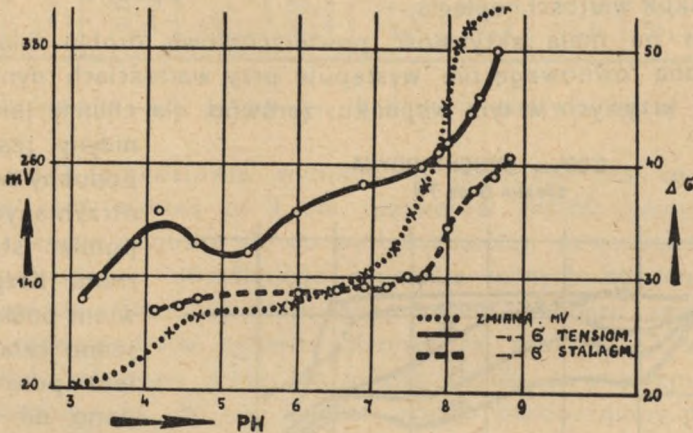


Wykres 3

roztworów. Dane te zaczerpnięto z prac B. Kamińskiego<sup>15)</sup> i W. Gościńskiego<sup>16)</sup> i przeliczając je na wartości bezwzględne w odniesieniu do  $\sigma_{H_2O} = 73,4 \text{ dyn/cm}$ . Z porównania tego widać, że wartości napięć, otrzymane przez pomiar stalagmometrem są bardziej zbliżone do wartości, jakie przedstawia krzywa O' dla wielkości dynamicznych, pomimo iż uwzględniony był czas tworzenia kroplel.



Wykres 4



Wykres 5

Krzywe, otrzymane dla wartości statycznych napięcia powierzchniowego, wykazujące dwa załamania porównane następnie z inną własnością powierzchniową, a mianowicie z potencjałem dielektrycznym. Zmiany potencjału dielektrycznego roztworów chininy i cynchonidyny w różnych

koncentracjach jonów wodorowych zostały zmierzone przez B. Kamińskiego<sup>14)</sup> i W. Gośławskiego<sup>15)</sup>. Z prac wymienionych autorów pochodzą krzywe na wykresach nr 4 i nr 5, wyrażające przebieg tej zależności w postaci linii kropkowanej. Celem ułatwienia porównania obu własności powierzchniowych badanych roztworów krzywe dla napięć powierzchniowych zostały przedstawione jako odwrócone o 180°. Krzywe ciągle przedstawiają zależność  $100 - \sigma$  od zmian  $p_H$  dla wartości statycznych, zaś krzywe kreskowane dla wartości stalagmometrycznych. Dla roztworów 0,01 m chininy (rys. 4) znajdujemy bardzo duże podobieństwo charakteru krzywych potencjału i statycznego napięcia powierzchniowego. Obie krzywe wykazują dwa jednakowe załamania, występujące w tym samym zakresie  $p_H$ , tak że w pewnym przedziale biegną do siebie równolegle. Wskazuje to na to, że pomiędzy zmianami statycznego napięcia powierzchniowego a zmianami potencjału dielektrycznego zachodzi z pewnym przybliżeniem zależność odwrotnej proporcjonalności. Przebieg krzywej  $100 - \sigma$ , przedstawionej dla wartości stalagmometrycznych odbiega całkowicie od krzywej potencjału. Porównanie zmian potencjału i napięcia powierzchniowego dla roztworów 0,004 m cynchonidyny pozwala stwierdzić jedynie pewien odwrotny paralelizm między obu własnościami. Dla wartości statycznych napięcia powierzchniowego jest on większy, aniżeli dla wartości dynamicznych. Jak widzimy wartości napięcia powierzchniowego, uzyskane za pomocą stalagmometru nie wykazują tak wyraźnego paralelizmu, gdyż metoda ta nie pozwala na uzyskanie wartości statycznych, zatem nie oddaje subtelnych zmian zachodzących na powierzchni roztworu.

Na podstawie niniejszej pracy można się przekonać, że metody tensjometrycznej nie da się zawsze stosować bez przestrzegania pewnych warunków doświadczenia, zwłaszcza w wypadku roztworów substancji stałych, o dużej drobinie, ogólnie w wypadku roztworów koloidalnych. Metoda ta daje dobre rezultaty dla czystych cieczy, roztworów elektrolitów o małej drobinie i niektórych roztworów nieelektrolitów. Natomiast przy wykonywaniu pomiarów z roztworami koloidalnymi należy troskliwie uwzględniać cały szereg parametrów, celem otrzymania wyników powtarzalnych. Eliminacja źródeł błędów pomiaru napięcia powierzchniowego metodą tensjometryczną w przypadku roztworów koloidalnych jest bardzo trudna. Praca ta przedstawia pochodzenie głównych źródeł błędów, przyczyny niezgodności, otrzymywanych wyników, oraz wskazuje warunki przeprowadzania pomiarów konieczne potrzebne do uzyskania wartości powtarzalnych. przy posługiwaniu się tą metodą. Użycie metody odrywania pierścienia od powierzchni pozwala także wnioskować o stanie i własnościach fizycznych, wytworzonej na skutek adsorpcji warstewki na granicy faz roztwór/powietrze.

Przez porównanie wartości otrzymanych za pomocą tensjometru

z wynikami uzyskanymi stalagmometrem dla roztworów chininy i cynchonidyny wykazano, że metoda tensjometryczna jest dużo czulsza i dokładniejsza. Daje ona możliwość mierzenia wartości statycznych, wskutek czego pozwala na uwidocznienie zjawisk adsorpcji, zachodzących nawet w nieznacznym stopniu na powierzchni granicznej, których za pomocą stalagmometru nie można wykazać. Z tej to przyczyny zmiany napięć powierzchniowych w zależności od  $p_H$  dla badanych roztworów przebiegają inaczej dla wartości statycznych aniżeli dla wartości stalagmometrycznych. Porównanie zmian potencjału dielektrycznego i statycznego napięcia powierzchniowego wykazało istnienie daleko większego paralelizmu obu własności, niż w przypadku napięć dynamicznych.

---

Na podstawie doświadczeń Schultze'a i Lottermoser'a, jak również własnych spostrzeżeń podaję poniżej w formie ogólnych przepisów warunki przeprowadzania pomiarów napięcia powierzchniowego za pomocą tensjometru.

a) Przyrząd.

Tensjometr należy umieścić na nieruchomej, wmurowanej w ścianę płycie, aby uniknąć najmniejszych nawet wstrząsów. Atmosfera pomieszczenia, w którym przeprowadza się pomiary, winna być zupełnie czysta, pozbawiona jakichkolwiek dymów, par i zapachów. Przed rozpoczęciem pomiarów należy przyrząd dokładnie spoziomować i wycechować za pomocą ciężarków miligramowych według opisu Lecomte du Noüy. Następnie sprawdza się wycechowanie przyrządu przez pomiar napięcia powierzchniowego, najczęściej wody lub innej cieczy o znanej wartości tego napięcia w danej temperaturze.

b) czystość naczyń.

Zasadniczą rzeczą, którą należy rygorystycznie przestrzegać przy pomiarach napięcia powierzchniowego, jest czystość naczyń. Naczynia używane do sporządzania i przechowywania roztworów, jak również naczynka w których przeprowadza się pomiar, winny być pedantycznie czyste. W tym celu pozostawia się je dłuższy czas w mieszaninie chromowej, po czym przemywa się je wodą, a następnie poddaje działaniu gorącej pary wodnej. Wymyte i osuszone naczynka pomiarowe przechowuje się w szczelnie zamkniętym, czystym eksikatorze, pipety zaś w odpowiednich cylindrach, zamkniętych korkiem. Naczynka pomiarowe winny posiadać jednakowe wymiary, wysokość i odpowiednią, nie za wąską jednakową średnicę, tak aby wielkość powierzchni granicznej znajdującej się w nich cieczy była stale ta sama.

c) sporządzanie roztworów.

Woda używana do sporządzania roztworów, winna być jaknajbardziej czysta, conajmniej dwukrotnie destylowana. Przechowuje się ją w czystej flaszce z bocznym tubusem na dole, zamkniętej korkiem, zaopatrzoną w rurkę z wapnem sodowanym. Czerpanie wody, podobnie jak i roztworów, odbywa się zawsze z dołu przez użycie lewarka, nigdy zaś przez nachylenie flaszki. Wszystkie zanieczyszczenia substancji organicznych, kapilarnie silnie aktywnych, znajdują się wówczas na powierzchni w postaci zaadsorbowanej warstewki.

Roztwór wyjściowy sporządza się w kolbie miarowej, zazwyczaj bardziej stężony, a z niego pożądane rozcieńczenia. Rozcieńczania dokonywać można bezpośrednio w naczynku pomiarowym lub w osobnej flaszce. Przy przelewaniu roztworu do flaszek należy unikać zwilżania bocznych ścian flaszki, jak również tworzenia się piany, wytrząsania roztworów itp. Można też wprost założyć lewar do kolby, w której roztwór został przyrządzony. Przy sporządzaniu roztworów winno być zasadą użycie jaknajmniejszej ilości naczyń, ograniczenie ilości przelewań, unikanie wytwarzania nieokreślonych powierzchni względem powietrza. Prócz tego nie należy używać roztworów zbyt starych.

#### d) pierścien.

Platynowy pierścień należy dokładnie oczyścić w mieszaninie chromowej, opłukać wodą destylowaną i wyżarzyć. Gruntowne czyszczenie pierścienia przeprowadza się tylko przed rozpoczęciem pomiarów nowej próbki roztworu.

Należy stale zwracać uwagę, aby w czasie operacji nie uległ on zdeformowaniu, zaś po zawieszeniu na belce zajmował zawsze położenie równoległe do zwierciadła cieczy. Nakładanie i zdejmowanie pierścienia dokonuje się za pomocą rogowej pinsetki. Należy dbać, aby przyklepiony do powierzchni cieczy pierścień nie zanurzał się do wnętrza, podczas zaś odciągania nie ulegał drganiom. Należy zastosować poprawkę wg. tabeli Harkinsa, stosownie do wymiarów posiadanego pierścienia

#### e) przeprowadzanie pomiarów.

Przy odrywaniu pierścienia należy operować równocześnie nakrętką podnoszącą dźwignię i śrubą, obniżającą naczynko, tak aby ramię belki utrzymywało się stale w pozycji poziomej, między kreskami odpowiedniej skali w lunetce. Podnoszenie dźwigni winno się odbywać bardzo powoli i równomiernie, aż do oderwania się pierścienia od powierzchni. Jeżeli na oderwanym pierścieniu znajdują się kropelki cieczy, lub rozpięta błonka, należy ich ciężar odjąć od wartości odczytanej na tarczy, przez sprowadzenie dźwigni do położenia poziomego. Jeżeli pomiar nie został ukończony należy strącić kropelki zawieszony na pierścieniu z powrotem do naczynka. Ponieważ napięcie powierzchniowe jest funkcją temperatury, przeto pomiary należy wykonywać w stałej ciepłocie. Celem zacho-

wania stałej temperatury stosuje się mały termostat, zaopatrzony w czuły termometr. Jest to naczynko o podwójnych ściankach, napelnione wodą, w którym umieszcza się naczynko pomiarowe z badaną cieczą.

Mierząc napięcie powierzchniowe roztworów, należy uwzględnić okres czasu, w którym następuje całkowite ustalenie się równowagi powierzchniowej. Dlatego należy każdorazowo sporządzić wykres zależności napięcia powierzchniowego od czasu. W ten sposób można się przekonać po jakim czasie adsorpcja na powierzchni została ukończona, czyli za panował stan równowagi. Ważnym czynnikiem jest zachowanie stałego stosunku  $P/V$ , powierzchni swobodnej mierzonego roztworu do jego objętości. Równocześnie należy zwrócić uwagę na działanie adsorpcyjne ścian naczynka pomiarowego. Wpływu tego nie można zupełnie wyeliminować, natomiast można jego wartość ustalić przez zachowanie stałego stosunku powierzchni ścian zwilżonych przez roztwór do ścian niezwilżonych, pożądanym jest przy tym, aby wielkość wystających ścian nad powierzchnią była możliwie mała. W wypadku wypełzania substancji aktywnej na ściany suche naczynka powleka się je cienką warstwą parafiny.

---



## PIŚMIENNICTWO.

- 1) Sondhaus: An. d. Phys. 8, 226, 1878.
  - 2) Timberg: „ „ 35, 545, 1887; Wien. Anu. 3<sup>1</sup>. 945, 1887.
  - 3) Lenard: „ „ 74, 381, 1924.
  - 4) Lecomte du Noüy: J. Gen. Physiol. 1, 521, 1919,  
Biochem. Zf. 155, 1925.
  - 5) A. Lottermoser: Koll. Zf. 63, 295, 1933; 66, 274, 1934  
Koll. Beihefte 41, 74, 1934.
  - 6) Harkins i Jordan 6 Coll. Symposium Monograph. p. 39, 1928  
J. A. C. S. 1930, 1751.
  - 7) Freud J. A. C. S. 1930, 1772.
  - 8) H. Freundlich: Kapillarchemie, Leipzig 1922.
  - 9) K. Schultze: Koll. Zf. 63, 49, 1933; 63, 295, 1934; 67, 26, 1934; 71, 29, 1935.
  - 10) A. Lottermoser: Koll. Zf. 64. 44, 1933; 73, 155, 1935; 73, 276, 1933.
  - 11) J. Inglot: Potencjał diel. i nap. powierzchniowe zw. organ. Lwów 1937.
  - 12) H. Freundlich: l. c. Sandolt-Börnstein Phys. Chem. Tabellen.
  - 13) Kiesel i Schultze: Koll. Zf. l. c.
  - 14) B. Kamieński: Bull. Acad. Pol. 1935, 309.
  - 15) W. Goślawski: Bull. Acad. Pol. 1936, 370.
-

## S U M M A R Y.

The surface tension of the solutions: m/100 quinine and m/250 cinchonidine was investigated by means of ring detachment method. Its aim was to obtain the statical values and compare them with those obtained by means of the stalagmometric method and those of dielectric potential. For this purpose an instrument called tensiometer was used. As a result irreproducible figures were obtained, differing by ca. 13%. On that account the reasons causing these phenomena were closely investigated. It was found that such a great discrepancy was chiefly due to the following factors: longlasting (6 — 7 hours) settling of the surface equilibrium, spreading of the surface layer over the dry walls of the test vessel and breaking of the colloidal structure of the layer by frequent detachments of the ring from the surface. It was also shown, that the value of the surface tension varies together with the changing of the surface size with regard to the volume of the solution, and also depends upon such factors as: the manner in which the ring is being detached and cleaned, and the solutions are prepared. The taking of data concerning the effects of adsorptive powers of the glass, the manner in which the solutions were prepared, as well as directions with regard to taking samples for obtaining the better reproducibility of surface tension values were based on papers of K. Schultze and A. Lottermoser. By eliminating some sources of error and by standardizing measuring conditions the reproducible values were achieved with accuracy of ca 0,5 — 1,5%. Thus it was proved that tensiometric method cannot be used for measuring surface tension of the solution containing substances of high molecular weight, especially coloidal, unless previously mentioned conditions are strictly observed.

The results obtained by measuring surface tension of test solutions at different hydrogen ions concentrations are shown in the enclosed graphs. The curves illustrating this correlation take one course for statical values and another for stalagmometric values. For statical values there appears in the curve ( $\sigma$  against  $p_H$ ) two bents, while in the curve for stalagmometric tension values there is only one. The presence of these two bents can be easily explained by the surface adsorption of the molecules of: mono-hydrochloride of quinine (or cin-

chonidine) and then of the free base, being liberated by gradual addition of KOH to the solution. The comparison of changes of the dielectric potential (measured by B. Kamiński and W. Gosławski) with static surface tension, in their relative  $p_H$  values, shows a much closer analogy, than in the case of stalagmometric values.

---

