

Andrzej WAKSMUNDZKI

Powierzchniowe błonki roztworów wodnych pirydyny i niektórych jej metylo pochodnych.

(The surface layers of the solutions of pyridine and some their
methylderivates)

Własności powierzchniowe roztworów ujmujemy ilościowo jako napięcie powierzchniowe i potencjał elektryczny, zwany potencjałem dielektrycznym¹⁾). Pomimo licznych badań własności powierzchniowych roztworów problem powiązania tych własności ze strukturą chemiczną rozpuszczanych drobin, jako też zależność pomiędzy potencjałem a napięciem powierzchniowym oraz sama struktura warstewki granicznej są jeszcze dalekie od definitywnego rozwiązania.

Roztwór substancji kapilarnie nieaktywnej wykazuje w porównaniu z czystym rozpuszczalnikiem wyższe napięcie powierzchniowe, wzrastające wraz z koncentracją roztworu, natomiast roztwór substancji kapilarnie aktywnej ma napięcie powierzchniowe niższe, niż rozpuszczalnik. Na tej podstawie przyjęto, że obniżenie napięcia powierzchniowego spowodowane jest adsorpcją drobin na powierzchni, gdyż w tym wypadku warstewka roztworu na jego powierzchni zachowuje się jako roztwór bardziej stężony od sporządzonego. Przeciwnie, w wypadku podwyższenia napięcia powierzchniowego warstewka powierzchniowa jest jak gdyby bardziej rozcieńczoną, co wskazywałoby na adsorpcję ujemną.

Opierając się na tym założeniu i stosując zasady termodynamiki W. Gibbs wyprowadził ogólny wzór, ujmujący zależność ilości zaadsorbowanej substancji na jednostce powierzchni (Γ) od zmian napięcia powierzchniowego (σ) i koncentracji roztworu (c).

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

Doświadczenie McBain²⁾, F. G. Donnana³⁾ i innych wykazały, że powierzchnie roztworów substancji kapilarnie aktywnych mają

rzeczywiście większą ich koncentrację aniżeli wewnątrz roztworu, jednakże pod względem ilościowym wzór Gibbsa okazał się przy tym mało ścisłym.

W przeciwieństwie do tego poglądu P. Pawłow⁴⁾ i wielu innych badaczy⁵⁾ traktuje zmiany napięcia powierzchniowego, zachodzące wskutek dodawania substancji rozpuszczonej do rozpuszczalnika, jako funkcję oddziaływań międzydrobinowych w całej masie roztworu. Zmiana wartości sił międzymolekularnych, spowodowana obecnością drobin ciała rozpuszczonego nie powinna wywołać zmian koncentracji na powierzchni roztworu. Gromadzenie się substancji rozpuszczonej na powierzchni zachodzi tylko w rzadkich wypadkach i nie jest ono jedynie wynikiem ustalającej się równowagi między napięciem powierzchniowym a ciśnieniem osmotycznym roztworu, jak to przyjmuje założenie W. Gibbsa.

Opierając się na zasadach termodynamiki i elektrostatyki dochodzi B. Kamiński⁶⁾ do nowego poglądu na adsorpcję drobin na granicy faz. Według niego przyczyną adsorpcji drobin na powierzchniach są różnice wartości stałych dielektrycznych graniczących z sobą faz oraz wielkość pola elektrycznego, działającego nazewnątrz rozpuszczonych drobin.

Prace L. Langmuira⁷⁾ nad nierozpuszczalnymi filmami powierzchniowymi wykazały, że drobin w błonie tworzą warstwę jedномоlekularną i są zorjentowane w jednakowy sposób, a mianowicie grupą polarną w stronę wody, zaś apolarną w stronę powietrza. Wynikiem orientacji drobin, będących jednocześnie dipolami jest potencjał elektryczny powierzchni swobodnej. Wielkość jego będzie więc zależna od ilości dipoli zorjentowanych na jednostce powierzchni i ich pól elektrycznych. W wypadku roztworów orientacja drobin rozpuszczonych jest także możliwa nie tylko na powierzchni lecz także i wewnątrz fazy ciekłej. Błona powierzchniowa roztworów nie przedstawia się jednakowoż jako jednolity film czystej substancji rozpuszczonej, utworzony z gęsto obok siebie zbitych drobin, gdyż między drobinami ciała rozpuszczonego znajdować się mogą również drobin rozpuszczalnika. Ze wzrostem koncentracji roztworu zagęszczenie drobin ciała rozpuszczonego wzrasta, film staje się bardziej skondensowany, coraz więcej zbity.

W związku z tym obrazem budowy granicznej warstewki powierzchniowej powstały dwie hipotezy, dotyczące pochodzenia potencjału dielektrycznego w roztworach wodnych. A. Frumkin⁸⁾ i K. Rideal⁹⁾ przypisują powstawanie potencjału wyłącznie zaadsorbowanym i spolaryzowanym na powierzchni swobodnej drobinom substancji rozpuszczonej, zaniedbując obecność i orientację znajdujących się tam dipoli wodnych. B. Kamiński¹⁰⁾ natomiast uważa, że na powierzchni czystej wody istnieje duży potencjał ujemny, pochodzący od zorjentowanych dipoli wody. Substancje kapilarnie aktywne, rozpuszczone w wodzie zmieniają wartość potencjału wody na skutek wypierania z powierzchni dipoli wodnych i własnej orientacji. Jeżeli grupa niepolarna zaadsorbowanej sub-

stancji posiada ładunek elektryczny dodatni, wytwarzająca się podwójna warstewka elektryczna o przeciwnym kierunku pola prowadzi do obniżenia potencjału wody. W wypadku, gdy grupa niepolarna jest ujemna, kierunek wytworzonego przez nią pola elektrycznego jest zgodny z kierunkiem orientacji dipoli wodnych i następuje zwiększenie ujemnego potencjału powierzchni. A zatem potencjał dielektryczny, który mierzymy jest w istocie tylko zmianą potencjału wody. Mierzony potencjał dielektryczny, ściśle rzecz biorąc jest zależnym od zjawisk bardziej jeszcze złożonych, a mianowicie zależy jeszcze od wielu innych czynników: od kąta nachylenia zorientowanych drobin do płaszczyzny powierzchni, od hydratacji drobin, względnie polaryzacji jonów położonych pod powierzchnią filmu.

Czynnik elektryczny wywiera jednocześnie wpływ na wartość napięcia powierzchniowego. Zmiany bowiem napięcia powierzchniowego nie pochodzą jedynie od ilości drobin zaadsorbowanych na powierzchni lecz także od ich wzajemnego oddziaływania. Jeżeli drobin w warstwie granicznej są tak zorientowane, że występuje między nimi przyciąganie wzajemne, wówczas siły te działają zgodnie z siłami napięcia powierzchniowego, wskutek czego wartość jego będzie większa. Jeżeli natomiast drobin zaadsorbowane wzajemnie się odpychają, to napięcie powierzchniowe zmniejsza się, bo wtedy powstaje działanie przeciwne, zmierzające do rozciągnięcia powierzchni. Skoro jednak potencjał dielektryczny i napięcie powierzchniowe są od siebie zależne w sposób skomplikowany, to zmiany napięcia powierzchniowego nie mogą być jedyną miarą ilości zaadsorbowanych drobin i wzór Gibbsa nie może w pełni zdać sprawy ze zjawisk adsorpcji. Rolę czynnika elektrycznego w ustalaniu się równowagi powierzchniowej uwydatnili w rozważaniach teoretycznych B. Kamiński¹¹⁾ i K. Gumiński¹²⁾.

W badaniach własności powierzchni roztworów są przeto konieczne zarówno pomiary napięcia powierzchniowego jak i potencjału dielektrycznego. Dopiero śledzenie równocześnie zmian tych wielkości umożliwi wyprowadzenie wniosków, dotyczących tworzenia się i własności filmów, jak również zachowania się i orientacji drobin na powierzchni.

Własności filmów powierzchniowych, nierozpuszczalnych oraz powstających w roztworach substancji kapilarnie aktywnych były już coprawda przedmiotem licznych badań, dokonanych przez F. B. Kenricka¹³⁾, Rideala⁹⁾, Harkinsa¹⁴⁾, Adama¹⁵⁾, Schulmana¹⁶⁾, A. Frumkina⁸⁾ oraz B. Kamińskiego i jego współpracowników¹⁷⁾. Poświęcono jednak uwagę przede wszystkim filmom nierozpuszczalnym oraz roztworom związków alifatycznych różnych szeregów homologicznych, a więc: kwasów, alkoholi, amin, estrów, aldehydów i ketonów, natomiast dotychczas mało były badane substancje aromatyczne.

W związku z tym wykonałem dawniej w Zakładzie Chemii Fizycznej U. J. pomiary potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego

roztworów wodnych pirydyny i jej metylo-pochodnych w zależności od zmian p_H roztworu. Doprowadziły one do pewnych interesujących, lecz tylko jakościowych spostrzeżeń¹⁸⁾. Okazało się między innymi, że wartość napięcia powierzchniowego i potencjału dielektrycznego zależą od natury, wielkości i budowy drobin. W celu ujęcia ilościowego tych wpływów przeprowadziłem w ostatnich latach obecnie dalsze pomiary potencjału i napięcia powierzchniowego tych roztworów tym razem w zależności od zmian koncentracji.

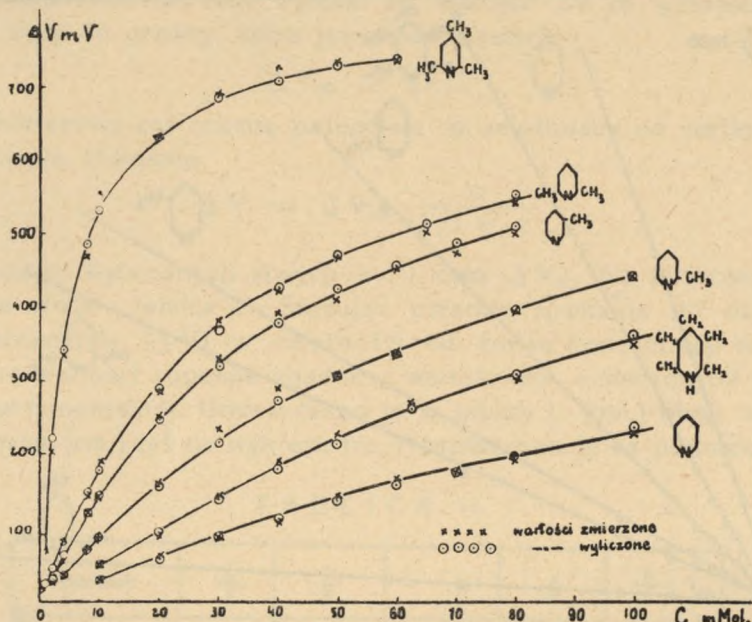
Poddane były badaniu roztwory następujących substancji: pirydyna puriss., α -pikolina puriss., β pikolina puriss., $\alpha\alpha'$ -lutyna puriss., sym. kollidyna puriss., i piperydyna puriss. Wymienione preparaty pochodziły z firmy T. Schuchardt G. m. b. H. Substancje te rozpuszczano w 0,1 n KCl, otrzymując roztwory o odpowiednich koncentracjach. Pomiar potencjału przeprowadzano za pomocą metody spływowej¹⁹⁾, napięcie powierzchniowe mierzono przy użyciu stalagmometru w temperaturze 25° C. Wyniki zestawione zostały w tablicach I i IV, a zależność uwidoczniła na wykresach nr 1 i nr 4.

TABLICA I.

c mol/l	Δv mVolt											
	pirydyna		piperydyna		α -pikol.		β -pikol.		$\alpha\alpha'$ -lutyd.		sym. kollid.	
	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.
0,001							-	-	15	22	70	30
0,002					-	-	24	34	30	43	227	223
0,004					37	37	54	64	81	81	334	342
0,008	-	-	-	-	71	71	120	120	143	147	471	485
0,01	30	31	49	48	84	86	143	144	184	176	558	527
0,02	60	60	89	93	159	156	248	245	283	288	631	634
0,03	86	86	135	135	235	214	329	320	382	366	685	681
0,04	108	111	182	174	280	268	392	377	420	423	720	706
0,05	140	134	222	210	304	303	410	422	464	466	728	723
0,06	162	151	-	-	336	338	449	459	-	-	730	734
0,065	-	-	265	260	-	-	-	-	500	515	-	-
0,07	176	176	-	-	-	-	472	489	-	-	-	-
0,08	194	195	297	305	395	396	506	514	543	552	-	-
0,1	220	230	350	359	442	441	-	-	-	-	-	-

Przebieg zależności zmian potencjału dielektrycznego (ΔV) od koncentracji roztworu (c), przedstawiony na rys. 1. dla wszystkich badanych związków wykazuje podobny charakter. Początkowo krzywe przedstawiają linię prostą, a następnie ulegają zakrzywieniu zdążając do granicznej wartości potencjału (ΔV_{∞}). Tego rodzaju przebieg widzimy szczególnie wyraźnie dla kollidyny, która osiąga potencjał graniczny, równy 730 mV już przy niewielkich stężeniach. Dla innych natomiast homologów na podstawie przebiegu wyznaczonych krzywych można wnioskować, że tego rodzaju potencjał graniczny zostanie osiągnięty przy wyższych stężeniach.

RYS. 1.



Zupełnie podobny przebieg posiadają krzywe adsorpcyjne i z tego względu do ich ilościowego ujęcia zastosowano równanie *L a n g m u i r a* :

$$\Delta V = \frac{k \cdot c}{1 + l \cdot c}$$

w którym: *k* i *l* są stałymi charakterystycznymi

c oznacza koncentrację roztworu

ΔV jest zmianą potencjału dielektrycznego.

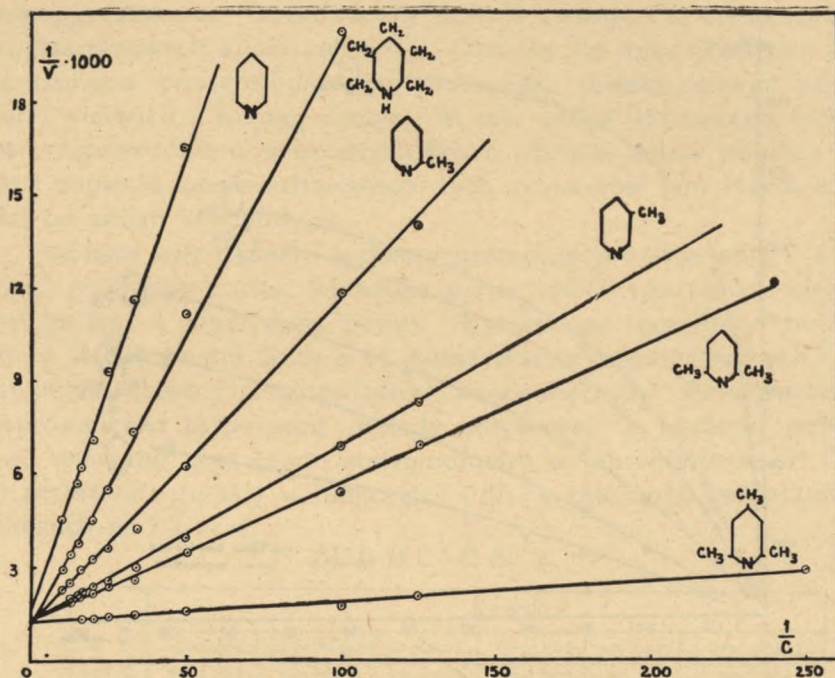
Celem wyznaczenia stałych *k* i *l* przedstawiono graficznie na rys. 2. zależność: $1000/\Delta V$ od $1/c$.

W ten sposób uzyskano dla tej zależności linie, zbliżone do prostych, przebieg których da się wyrazić równaniem :

$$\frac{1000}{\Delta V} = \frac{1}{k \cdot c} + \frac{1}{k}$$

Jak wynika z równania wartość $1/k$ wyraża nachylenie prostej do osi odciętych, zaś wielkość odcinka na osi rzędnych przedstawia nam wartość $1/k$. Podstawiając w równaniu tym za *c* i ΔV wartości zmierzone możemy wyliczyć dla poszczególnych związków wartości stałych *k* i *l*.

RYS. 2.



Celem dokładniejszego wyznaczenia wartości tych stałych zastosowano rachunek najmniejszych kwadratów. Według tego rachunku otrzymujemy:

$$1/k = \frac{n[x \cdot y] - [x][y]}{n[x^2] - [x]^2}$$

$$1/k = \frac{[x^2][y] - [x][x \cdot y]}{n[x^2] - [x]^2}$$

gdzie: n = ilość wartości, wziętych do rachunku,
 x i y oznaczają odpowiednie wartości odciętych i rzędnych,
 nawias [] zaś przedstawia odpowiednią sumę np.

$$n[x \cdot y] = \sum_{i=1}^{i=n} x_i \cdot y_i$$

Przy obliczaniu stałych za pomocą ostatnich równań pominięte są wartości rzędnych i odciętych, odnoszące się do najmniejszych koncentracji, gdyż leżą one w granicach błędu doświadczalnego. Prostoliniyjny przebieg zależności, przedstawiony na rys. 2, oraz dokonane wyliczenia wykazują, że krzywe zależności zmian potencjału od koncentracji bada-

nych związków dadzą się dobrze wyrazić za pomocą równania izotermi Langmuira. Z równania tego wynika, że wartość ΔV ze wzrostem koncentracji dąży do granicy, którą przedstawia relacja:

$$\Delta V_{\infty} = k/l$$

Każdorazową zaś zmianę potencjału w zależności od stężenia roztworu ujmuje równanie

$$\Delta V = \Delta V_{\infty} \frac{c}{1/l + c}$$

Wartości wyliczonych stałych k i l oraz ΔV_{∞} dla poszczególnych związków zawiera tablica II. Stosując ostatnie równanie do obliczania zmian potencjału (ΔV) w zależności od zmian koncentracji roztworu otrzymano wartości zupełnie zgodne z wartościami, oznaczonymi na drodze eksperymentalnej. Umieszczono je w tablicy I. (obl.) obok wartości zmierzonych, (zm.) zaś na wykresie (nr. 1) zaznaczono je za pomocą kółek.

TABLICA II.

związek	$\frac{l}{k}$	$\frac{1}{k}$	k	l	$\frac{k}{l} = V_{\infty}$
pirydyna	1,2406	0,3093	3,2335	4,0114	806 mV
piperydyna	0,8037	0,1975	5,060	4,067	1244 mV
α -pikolina	1,2350	0,10316	9,693	11,971	810 mV
β -pikolina	1,2315	0,056887	17,58	21,65	812 mV
$\alpha\alpha'$ -lutydyna	1,2554	0,04428	22,58	28,347	796 mV
sym.kollidyna	1,2532	0,00642	195,7	195,128	797 mV

Uzyskane drogą ekstrapolacji wartości potencjału granicznego (ΔV_{∞}) nie mogą być zupełnie ścisłe, niemniej jednak ze względu na dużą zgodność wyników mierzonych i obliczonych można je uważać za bardzo prawdopodobne, o ile w bardziej stężonych roztworach nie zachodzą odstępstwa. W przypadku roztworów kollidyny przy niewielkich już stężeniach uzyskuje się potencjał graniczny, jednakowoż wartość jego jest o 65 mVoltów mniejsza od wartości otrzymanej przez ekstrapolację. Można przypuszczać, że wartość tą uzyskuje powierzchnia roztworu przy jeszcze większych koncentracjach, w roztworze nasyconym.

Osiąganie wartości granicznej potencjału zgadza się z poglądami Langmuira o jednomolekularnej budowie warstewki adsorpcyjnej. W miarę jak koncentracja roztworu wzrasta, film zaadsorbowanych na powierzchni drobin zagęszcza się coraz bardziej, aż w końcu staje się nasyconym w postaci coraz gęściej obok siebie zbitych, w jednakowy sposób zorientowanych drobin. Ilość tych drobin na jednostce powierzchni, jak wiadomo zależy od wielkości przekroju grupy polarnej. W wypadku związków

szeregu homologicznego alifatycznych kwasów, alkoholi, amin, otrzymuje się w przybliżeniu jednakowy dla danego szeregu potencjał graniczny²⁰⁾ gdyż wartości momentów dipolowych dla poszczególnych homologów nie wiele się zmieniają ze wzrostem łańcucha. Wskutek tego różnica potencjałów, powstająca przez przesłonięcie dipoli wodnych i własną orientację pozostaje prawie stała. Poszczególne metylo-pochodne pirydyny, o jednakowej grupie polarnej winny wykazywać odmiennie wartości momentów dipolowych ze względu na ich asymetryczną budowę drobin. Zatem w wypadku całkowitego wysycenia powierzchni potencjał graniczny powinien być dla każdego związku odmienny. Tymczasem z wyliczonych danych (tab. II) wynika co innego, a mianowicie, że pirydyna, α -pikolina i β -pikolina posiadają prawie jednakowe wartości potencjałów granicznych, zaś jednakowe wartości, jakie wykazują $\alpha\alpha'$ -lutydyna i sym. kollidyna niedużo odbiegają od poprzednich. Bardzo wyraźną różnicę natomiast daje piperydyna, co niewątpliwie wiąże się z odmiennym charakterem związku i jego grupy polarnej. Bardzo ciekawym byłoby porównanie wielkości potencjału granicznego poszczególnych związków z ich momentami dipolowymi. Niestety nie znalazłem w dostępnej mi literaturze odnośnych wartości dla omawianych związków, za wyjątkiem momentu dla pirydyny, który wynosi 2,11 — 2,21 D. i α -pikoliny o momencie 1,72 D.²¹⁾ (mierzone w benzenie).

Graniczna wartość potencjału wystąpi wtedy, gdy warstwa nasyci się substancją rozpuszczoną. Zdolność osiągnięcia stanu nasycenia dla poszczególnych związków jest niejednakowa, zależy bowiem od wartości ich współczynnika podziału pomiędzy wnętrze fazy a powierzchnię, czyli od aktywności powierzchniowej danego związku. Porównując wielkości zmian potencjału dielektrycznego, jakie wykazują poszczególne pochodne pirydyny przy jednakowych stężeniach możemy stwierdzić wpływy wielkości i budowy drobin na aktywność elektrokapilarną. Do ilościowego wyrażenia aktywności nadaje się odwrotność współczynnika kierunkowego prostych wykresu 2., czyli wartość stałej k . Tworząc iloraz z tych współczynników dla poszczególnych związków otrzymamy wartości liczbowe, wyrażające wzrost aktywności elektrokapilarnej, zachodzący równolegle ze wzrostem i zmianą asymetrii drobin. Ilorazy takie oznaczone literą w_E zestawiono w tablicy III. kolumna 3.

Wartości liczbowe tych stosunków, utworzonych dla pirydyny i α -pikoliny oraz β -pikoliny, α -pikoliny i $\alpha\alpha'$ -lutydyny oraz $\alpha\alpha'$ -lutydyny i kollidyny, przedstawiają ilościowo wpływ wzrostu drobin o grupę CH_2 na aktywność elektrokapilarną. Z otrzymanych danych widać, że przyrosty aktywności elektrycznej, spowodowane przyrostem drobin o CH_2 są niejednakowe; przyrost ten w położeniu α wynosi ok. 3,0 w położeniu β ,—5,43, zaś w położeniu α' 2,3. Pochodzi to stąd, że powiększeniu się drobin o CH_2 towarzyszy równoczesna zmiana asymetrii. Porównując

TABLICA III.

Wzrost aktywności el. kapilarnej	Wpływ zmiany asymetrii i wzrostu drob.	$\frac{\sigma_n}{\sigma_{n+1}} = w_E$	$\frac{\sigma_n}{\sigma_{n+1}} = w_G$	Λ_E ($t=18^\circ$) cal.	Λ_G ($t=25^\circ$) cal.
α -pikolina-pirydyna	α CH ₂	2,998	2,66	634	579
β -pikolina-pirydyna	β CH ₂	5,436	5,46	978	1004
$\alpha\alpha'$ -lutydyna-pirydyna	$\alpha\alpha'$ 2CH ₂	6,983	7,13	1123	1162
sym. kollid.-pirydyna	$\alpha\alpha'\gamma$ 3CH ₂	48,15	33,39	2239	2076
β -pikolina- α -pikolina	$\alpha\beta$	1,813	2,05	344	425
$\alpha\alpha'$ -lutydyna- α -pikolina	α' CH ₂	2,329	2,68	488	583
sym. kollid.- α -pikolina	$\alpha'\gamma$ 2CH ₂	16,06	12,55	1604	1497
sym. kollid.- $\alpha\alpha'$ -lutyd.	γ CH ₂	6,89	4,68	1116	913
piperydyna-pirydyna	6H	1,56	2,00	257	410

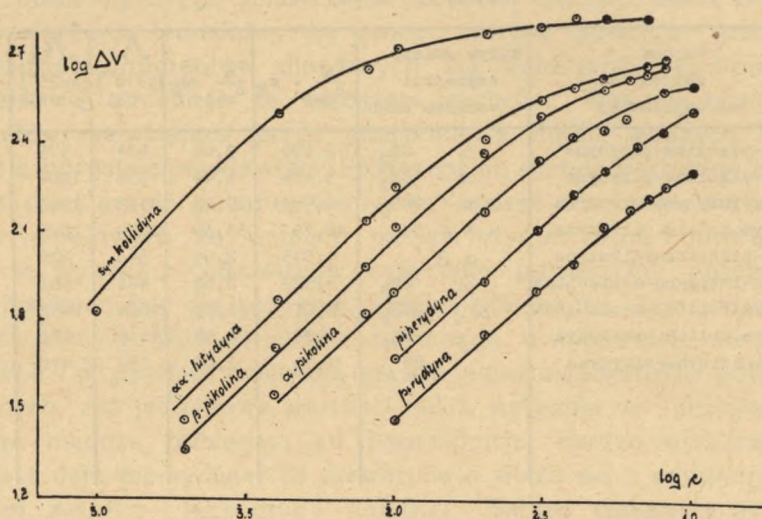
aktywności α - i β -pikolin zauważymy jaki jest wpływ samej tylko asymetrii wynikającej z izomerii położenia. Przemieszczenie podstawnika CH₃ w drobinie pirydyny z położenia α - do β - powoduje wzrost aktywności elektrokapilarnej, wyrażający się stosunkiem 1,8. Zmiana aktywności ze zmianą położenia grupy metylowej z położenia α - do α' - nie zaznacza się wyraźnie. Stąd aktywność $\alpha\alpha'$ -lutydyny jest około dwa razy większa od aktywności α -pikoliny.

Zarówno wyniki podanych tu pomiarów, jak też wyniki zawarte we wszystkich znanych mi pracach, dotyczących rozważanego tu zagadnienia prowadzą do wniosku, że wzrost aktywności elektrokapilarnej szczególnie związków aromatycznych spowodowany wzrostem drobinoty zależy nie tylko od ilości i rodzaju dołączanych atomów (grup) lecz także od równoczesnych zmian asymetrii.

Wyodrębnienie jednak wpływu samej tylko asymetrii od wpływu zwiększania drobinoty wymagałoby jeszcze, o ile idzie o badaną tu grupę związków, dalszych pomiarów dla pozostałych metylopo pochodnych pirydyny, a mianowicie dla γ -pikoliny, $\alpha\beta$ i $\alpha\gamma$ -lutydyny oraz niesymetrycznych kollidyn. Pomiarów tego rodzaju, których wykonanie było niemożliwe z powodu braku czystych substancji, pozwoliłyby prawdopodobnie ustalić o ile wzrost aktywności poszczególnych pochodnych jest wielkością addytywną.

Pewien stały przyrost aktywności, zaznaczający się w miarę wzrostu i zmiany asymetrii drobin danego szeregu aromatycznego przemawia za tym, że istnieje możliwość stosowania tu reguły Traubego także i do zjawisk potencjału dielektrycznego. Potwierdzeniem tego jest przedstawiony na rysunku 3. wykres zależności $\log \Delta V$ od $\log c$. Uwidacznia on krzywe przesunięte względem siebie o pewną wielkość, stałą dla danej pary połączeń, odpowiadającą ich aktywności elektrokapilarnej.

RYS. 3.



Celem dokładnego ujęcia zmian elektrycznych na powierzchni roztworu potrzebna jest znajomość ilości drobin zaadsorbowanych na 1 cm² oraz moment dipolowy i kąt ich orientacji.

Wyjaśnienia roli wymienionych czynników należy oczekiwać ze strony pomiarów napięć powierzchniowych. W tym celu wykonano przy współudziale mgr D. Kuskówny pomiary napięcia powierzchniowego badanych roztworów w zależności od ich stężenia, posługując się stalagmometrem Traubego. Uzyskane w ten sposób wartości napięcia są wartościami dynamicznymi, a nie statycznymi. Metoda ta wydaje się bardziej słuszną niż metody statyczne pomiaru z tego względu, że i mierzone tu wartości potencjału są wartościami dynamicznymi, wskutek czego porównanie obu tych własności odpowiada podobnym stanom równowagi powierzchniowej.

Wyniki pomiarów zamieszczone zostały w tabelcy IV, a zależność napięcia powierzchniowego od koncentracji została przedstawiona graficznie na rys. 4.

Przebieg powyższej zależności można oddać za pomocą równania Szyszowskiego²²⁾.

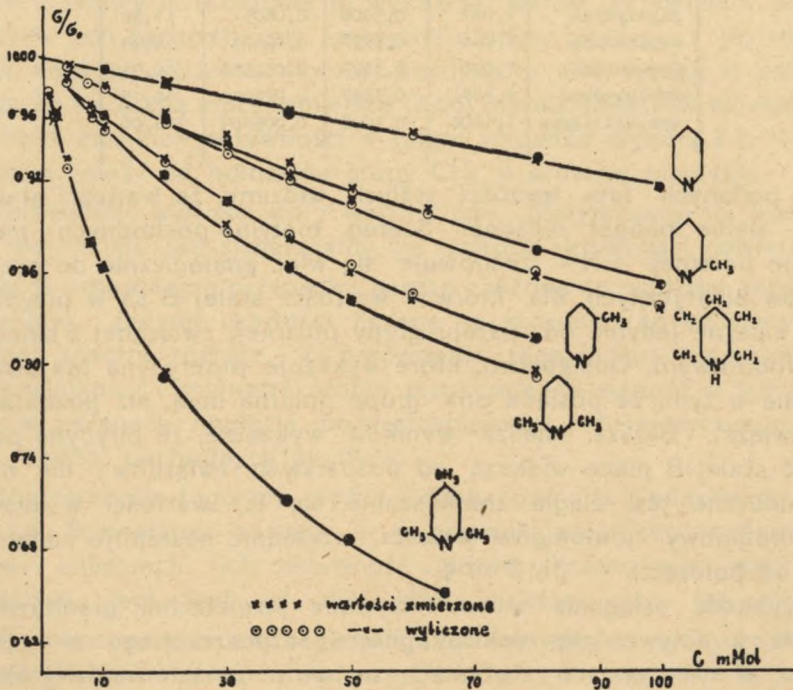
$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - B \cdot \log \left(\frac{c}{C} + 1 \right)$$

Celem obliczenia stałych C i B wyznaczamy najpierw przez interpolację wartości c, odpowiadające wartościom stosunku $\frac{\sigma}{\sigma_0}$, branym w równych odstępach co 0,01 jednostki przyjętej na osi rzędnych. Następnie bierzemy kolejne różnice $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$, obliczonych w ten sposób warto-

TABLICA IV.

C mol/L	$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \Delta G$ $t = 25^\circ\text{C}$ $\sigma_0 = 73,3 \text{ dyn}$											
	pirydyna		piperydyna		α -pikolina		β -pikolina		α' -lutydyna		syn.kollid.	
	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.	zm.	obl.
0,001											0,975	0,977
0,002											0,963	0,963
0,004			0,991	0,991	0,993	0,986	0,986	0,983	0,983	0,983	0,983	0,925
0,008			0,986	0,982	-	-	0,974	0,968	0,964	0,960	0,878	0,877
0,01	0,991	0,990	-	-	0,980	0,978	0,962	0,961	0,956	0,951	0,861	0,858
0,02	0,980	0,980	0,962	0,956	0,957	0,958	0,933	0,930	0,922	0,914	0,794	0,791
0,03	-	-	0,942	0,937	0,948	0,940	0,905	0,904	0,891	0,885	-	-
0,04	0,964	0,962	0,923	0,919	0,931	0,924	0,880	0,882	0,862	0,860	0,710	0,712
0,05	-	-	0,905	0,903	0,915	0,910	0,863	0,840	0,840	0,840	0,686	0,685
0,06	0,959	0,946	-	-	0,899	0,896	0,840	0,845	-	-	-	-
0,065	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,652	0,653
0,08	0,930	0,930	0,855	0,855	0,872	0,873	0,816	0,817	0,793	0,790	-	-
0,1	0,914	0,916	0,834	0,836	0,849	0,851						

RYS. 4.



ści c. W końcu tworzymy średnią arytmetyczną d stosunków $\frac{\Delta_2}{\Delta_1}, \frac{\Delta_3}{\Delta_2}, \dots$, po czym obliczamy, stałe B i C według wzorów²³⁾:

$$B = \frac{1 - Y_n}{n \log. d} \quad C = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^{n=n} \frac{X_n}{d^n - 1}$$

Gdzie: X_n oznacza kolejne wartości σ/σ_0 .

Y_n " " " " c.

Podstawiając wyliczone wartości B i C do wzoru S z y s z k o w s k i e g o możemy się przekonać, że wzór ten zupełnie dobrze oddaje przebieg zmian napięcia powierzchniowego roztworów pirydyny i jej pochodnych w zależności od ich koncentracji. Posługując się tym równaniem, wyliczono dla poszczególnych stężeń badanych substancji wartości σ/σ_0 , które jak widać z zestawienia w tabelicy IV zgadzają się zupełnie dobrze z wartościami uzyskanymi drogą pomiaru. Wartości wyliczone według powyższego równania zaznaczono na wykresie kółkiem. Następna tablica V. zawiera zestawione wartości stałych B i C dla poszczególnych związków pirydyny.

T A B L I C A V.

związek	a	B	C	$\frac{1}{C} = \sigma_n$
pirydyna	1,005	0,4301	0,1777	5,63
piperydyna	1,047	0,5000	0,0885	11,30
α -pikolina	1,064	0,3721	0,06674	14,98
β -pikolina	1,070	0,3376	0,032516	30,75
$\alpha\alpha$ -lutydyna	1,147	0,3357	0,024905	40,15
sym.kolidyna	1,1606	0,3092	0,005309	188,00

Z podanych tam wartości stałych widzimy, że wartości stałych B są do siebie naogół zbliżone. Szereg metylo - pochodnych pirydyny o grupie polarnej $=N-$ zachowuje się więc analogicznie do szeregów związków alifatycznych, dla których wartości stałej B są w przybliżeniu stałe i zależne jedynie od rodzaju grupy polarnej, związanej z łańcuchem węglowodorowym. Odstępstwo, które wykazuje piperydyna ma swe uzasadnienie w tym, że posiada ona grupę polarną inną, niż pozostałe badane związki. Bliższa analiza wyników wykazuje, że pirydyna posiada wartość stałej B nieco większą od pozostałych związków; dla następnych widoczne jest ciągle zmniejszanie się tej wartości w miarę jak ciężar drobinowy homologów wzrasta, względnie następuje zmiana asymetrii od położenia α - do β - i γ -.

Szybkość osiągnięcia stanu nasycenia powierzchni granicznej jest związana z aktywnością elektrokapilarną rozpuszczonego w roztworze związku. W tych samych stężeniach roztworu związki bardziej aktywne powierzchniowo wykazują większą obniżkę napięcia powierzchniowego, aniżeli mniej aktywne, co świadczy o tym, że ulegają one silniejszej adsorpcji na powierzchni roztworu. Z rys. 4. widocznym jest, że jeżeli uporządkujemy badane związki według wielkości aktywności powierzchniowej, to dostajemy takie same uszeregowanie jak według wielkości potencjałów dielektrycznych. Najbardziej powierzchniowo aktywną jest kolidyna.

dyna, mniej $\alpha\alpha$ - lutydina, potem β - i α - pikoliny zaś najmniej aktywna jest pirydyna.

Ze względu na to, że odwrotność stałej C decyduje o tym jak szybko zdąża film do stanu nasycenia w miarę wzrostu koncentracji przeto jest ona przyjmowana za miarę aktywności powierzchniowej danego związku: $1/C = O_n^{23}$). Wzrost aktywności kapilarnej wyrażający się stosunkiem zmian napięcia powierzchniowego do zmian koncentracji $\frac{d\sigma}{dc}$ jest wprost proporcjonalny do wyrażenia $\frac{O_{n+1}}{O_n}$. Dla związków alifatycznych wzrost łańcucha o CH_2 grupę wyraża się stosunkiem aktywności, wynoszącym przeciętnie 3,20. W analogiczny sposób, jak dla zmian potencjału możemy utworzyć iloraz aktywności, wyliczonych ze zmian napięcia powierzchniowego dla poszczególnych pochodnych pirydyny i otrzymać na tej drodze ilościowe ujęcie wzrostu aktywności powierzchniowej badanych związków. Liczbowe wartości ilorazów $\frac{O_{n+1}}{O_n} = w\sigma$, zamieszczone w tabelcy III (kolumna 4) wykazują wzrost aktywności powierzchniowych, jaki zachodzi, gdy asymetria drobiny pirydyny i jej wielkość ulegają zmianie. Wzrost drobiny pirydyny o CH_2 grupę w położeniu α - wyraża się liczbą nieco mniejszą (2,66) niż dla połączeń alifatycznych, dla których stosunek aktywności w takim wypadku wynosi 3,2. I znów wartość ta zależy od położenia grupy CH_3 w drobinie pirydyny.

Porównując wartości $w\sigma$ z wartościami, otrzymanymi na podstawie zmian potencjału w_E stwierdzamy, że wartość aktywności powierzchniowej jest w omawianym przypadku bardzo zbliżona do wartości aktywności elektrycznej. Jedynie wartości liczone w stosunku do kolidyny wykazują dość znaczne różnice. Z porównania tego można wnioskować, że wpływy wielkości i asymetrii drobin zaznaczają się naogół w jednakowej mierze w zmianach napięcia powierzchniowego i dielektrycznego w wypadku metylo - pochodnych pirydyny.

Spostrzeżenia tego nie można jednak uogólniać i odnosić do innych związków. Stwierdzono bowiem, że w przeważającej ilości zbadanych dotychczas substancji, ich aktywność powierzchniowa nie jest równa elektrycznej, lecz jest od niej albo większa, albo też mniejsza.

Typowym przykładem tego mogą być roztwory czterohydrochinoliny i chinoliny, mentonu i mentolu i t.p.²⁴).

Podobnie jak do zmian potencjału dielektrycznego, jakie daje szereg pirydyny tak i do zmian napięcia powierzchniowego tych związków możemy stosować regułę Traube'go. Regułę tą uzasadnia się rozpatrując wielkość pracy potrzebnej na to, aby przenieść zaadsorbowaną drobinę z powierzchni do wnętrza roztworu. Pracę tę wiąże Langmuir⁷) z aktywnością powierzchniową. Dla alifatycznych szeregów homolo-

gicznych stosunki aktywności następujących po sobie homologów są niemal równe. Wobec tego praca związana z adsorpcją kolejnych homologów zależy w danym szeregu homologicznym od przyrostu wielkości drobin, co uwidacznia wzór następujący

$$\Lambda = \lambda_{n+1} - \lambda_n = R \cdot T \cdot k (M_{n+1} - M_n)$$

gdzie: M_n jest ciężarem drobinowym n -tego homologu,
 k jest stałą charakterystyczną dla danego szeregu,
 λ_n oznacza wielkość pracy związanej z przeniesieniem 1 mola z wnętrza na powierzchnię roztworu danego związku (o n atomach węgla).

Wzoru tego nie można jednak stosować do wyliczeń wartości pracy dla izomerów, posiadających jednakowy ciężar drobinowy, a wykazujących znaczne różnice aktywności powierzchniowej.

Opierając się na założeniach *Langmuira* i modyfikując nieco jego postępowanie rachunkowe można wyprowadzić wzór na wartość pracy związanej z adsorpcją na powierzchni roztworu poszczególnych pochodnych pirydyny, nie wyłączając izomerów.

Na podstawie reguły *Traube*go aktywność kapilarna danej substancji wyraża się

$$O_n = l^{k_n} \cdot M_n$$

gdzie k_n jest stałą charakterystyczną dla danego związku. Stąd wartość

$$k_n = \frac{2,302 \cdot \log O_n}{M_n}$$

Przyjmując za *Langmuire*m, że

$$O_n = k' l^{\frac{\lambda_n}{RT}}$$

gdzie k' jest pewną stałą, otrzymujemy równość:

$$\frac{O_{n+1}}{O_n} = l^{1/RT (\lambda_{n+1} - \lambda_n)}$$

Z drugiej zaś strony mamy:

$$\frac{O_{n+1}}{O_n} = l^{(k_{n+1} \cdot M_{n+1} - k_n \cdot M_n)}$$

Wobec tego

$$\Lambda = \lambda_{n+1} - \lambda_n = RT (k_{n+1} \cdot M_{n+1} - k_n M_n)$$

i ostatecznie po podstawieniu wartości liczbowej k_n otrzymujemy zależność:

$$\Lambda = RT \cdot 2,302 \log \frac{O_{n+1}}{O_n}$$

Według tego wzoru wyliczono wartości pracy w kaloriach, opierając się na wartościach aktywności powierzchniowej i aktywności elektrycznej

badanych związków. Wartości pracy związane ze zmianą wielkości i asymetrii drobiny pirydyny przedstawiono w tablicy III. Jak widzimy wartości pracy powierzchniowej wyliczone na podstawie aktywności elektrycznej i powierzchniowej są jeszcze bardziej zbliżone do siebie niż odpowiednie stosunki w_E i w_σ .

Wartość pracy, związanej z powierzchniową adsorpcją, łączy się z rozpuszczalnością substancji jak to wykazuje Fühner³⁰⁾. Im większa jest ta praca, tym substancja jest trudniej rozpuszczalna. Rozpuszczalność substancji metylo - pochodnych pirydyny wzrasta wraz z malejącą wartością pracy adsorpcyjnej.

Dla połączeń alifatycznych w tych samych warunkach koncentracji roztworów współczynnik podziału substancji rozpuszczonej pomiędzy wewnątrz cieczy a jej powierzchnię jest tym większy, im większa jest wielkość grupy hydrofobowej, apolarnej. Natomiast w wypadku izomerycznych połączeń α - i β - pikolin, chociaż wielkość grupy hydrofobowej pozostaje niezmienną, to jednak stwierdzamy zmianę aktywności powierzchniowej. Wobec tego, że grupa polarna pozostaje w tych związkach ta sama, zmiany aktywności powierzchniowej należy przypisać zmianie wielkości pola elektrycznego drobiny ze zmianą jej objętości. Im drobina danego szeregu posiada większą objętość, to tym większą wykazuje zdolność adsorpcyjną na granicy faz. Jeżeli zaś objętość drobinowa pozostaje stałą, jak to ma miejsce w wypadku izomerów, a zmienia się wielkość pola elektrycznego w związku ze zmianą asymetrii, to obserwujemy również zmiany aktywności powierzchniowej. Z rozumowania tego wynika, że praca powierzchniowa nie zależy od samej tylko wielkości drobiny, lecz i od stosunku potencjału elektrycznego, drobiny, do jej objętości, a także winna zależeć od wielkości stałych dielektrycznych, graniczących ze sobą ośrodków. Wartość czynnika elektrycznego w podanych wzorach na wartość pracy zawarte będą w odnośnych współczynnikach k_n . Podana tu interpretacja aktywności powierzchniowej badanych związków potwierdza słuszność poglądów B. Kamińskiego²⁵⁾ na adsorpcję drobin na granicy dwu dielektryków.

Jeżeli zależność zmian napięcia powierzchniowego od koncentracji oddaje równanie Szyszkowskiego, to możemy stąd obliczyć ilość drobin zaadsorbowanych na 1 cm² powierzchni roztworu. W tym celu stosujemy połączony wzór Gibbsa i Szyszkowskiego⁷⁾, pozwalający wyliczyć przy danej koncentracji wartość Γ jak również Γ_∞ (graniczną wartość, przy całkowitym wysyceniu powierzchni) według następujących wzorów;

$$\Gamma = \frac{B \cdot \sigma_0 \cdot c}{RT \cdot (c + C)} \quad \text{oraz} \quad \Gamma_\infty = \frac{B \cdot \sigma_0}{RT}$$

Na podstawie powyższych równań zostały wyliczone wartości Γ dla poszczególnych koncentracji badanych związków oraz wartości graniczne Γ_{∞} .*) Znając wartości Γ można było obliczyć z kolei powierzchnie jaką zajmuje 1 gramodrobina danego związku: $A = \frac{1}{\Gamma}$, a następnie powierzchnię przypadającą dla pojedynczej drobinie w warstewce na granicy faz;

$$a = \frac{1}{N\Gamma} \quad \text{gdzie} \quad N = 6,06 \cdot 10^{23}$$

Wyliczone w podany sposób dla poszczególnych związków wartości Γ , Γ_{∞} , A i a są zawarte w tabelach; VI, VII, VIII.

T A B L I C A VI.

c mol/L	p i r y d y n a					p i p e r y d y n a				
	$\Gamma \cdot 10^{-10}$	$A = \frac{1}{\Gamma} 10^{10}$	$a = \frac{1}{\Gamma N}$	$\frac{\Delta V}{\Gamma} 10^{10}$	$F = G_0 \cdot G$	$\Gamma \cdot 10^{-10}$	$A = \frac{1}{\Gamma} 10$	$a = \frac{1}{\Gamma N}$	$\frac{\Delta V}{\Gamma} 10^{10}$	$F = G_0 \cdot G$
0,004						0,2034	4,916	811,3	-	0,7
0,008	-	-	-	-	-	0,3103	3,223	531,8	-	1,3
0,01	0,2025	4,938	814,9	153	0,8	-	-	-	-	-
0,02	0,5689	1,757	290,0	105,4	1,4	1,2046	0,830	137,0	77,0	3,3
0,03	0,8118	1,231	203,2	105,9	2,8	1,6550	0,604	99,7	81,5	4,7
0,04	1,0333	0,967	159,6	107,4	-	2,0348	0,491	81,1	85,5	6,0
0,05	1,2346	0,810	133,6	107,5	4,0	2,3596	0,424	69,9	89,0	7,2
0,06	1,4195	0,704	116,2	106,3	-	-	-	-	-	-
0,07	1,5888	0,629	103,8	110,7	4,8	-	-	-	-	-
0,08	1,7456	0,572	94,5	111,7	-	3,1028	0,329	53,2	98,0	10,3
0,1	2,0250	0,493	81,4	113,5	6,8	3,4675	0,288	47,6	103	12,5
∞	5,622	0,177	29,3	143,3	-	6,5364	0,153	25,25	190	-

T A B L I C A VII.

c mol/L	α - p i k o l i n a					β - p i k o l i n a				
	$\Gamma \cdot 10^{-10}$	$A = \frac{1}{\Gamma} 10^{10}$	$a = \frac{1}{\Gamma N}$	$\frac{\Delta V}{\Gamma} 10^{10}$	$F = G_0 \cdot G$	$\Gamma \cdot 10^{-10}$	$A = \frac{1}{\Gamma} 10$	$a = \frac{1}{\Gamma N}$	$\frac{\Delta V}{\Gamma} 10^{10}$	$F = G_0 \cdot G$
0,004	0,1824	5,482	904 Å ²	202	0,7	0,4867	2,102	339 Å ²	132	1,3
0,008	0,5211	1,919	316 Å ²	136	-	0,8768	1,141	188 Å ²	137	2,4
0,01	0,6342	1,577	260	135	1,6	1,0441	0,9578	158	138	2,9
0,02	1,1221	0,8913	147	139	3,1	1,6888	0,5921	97,2	145	5,2
0,03	1,5093	0,6626	109	142	4,4	2,1262	0,4703	77,8	150	7,1
0,04	1,8206	0,5493	90,6	147	5,6	2,4426	0,4094	67,5	154	8,7
0,05	2,0842	0,4798	79,2	145	6,6	2,6822	0,3728	61,5	157	10,1
0,06	2,3036	0,4341	71,7	147	7,6	2,8698	0,3473	57,5	160	11,4
0,08	2,6528	0,3770	62,2	149	9,4	3,1447	0,3180	52,5	163	13,5
0,1	2,9184	0,3419	56,4	151	11,0	-	-	-	-	-
∞	4,864	0,2056	33,9	166	-	4,413	0,2266	37,4	184	-

*) Pomiar napięcia powierzchniowego układu woda—pirydyna wykazały, że wartość Γ dla stężonych roztworów pirydyny w H₂O nie dąży do stałej granicznej wartości Γ_{∞} , lecz po osiągnięciu pewnej maksymalnej wartości maleje dla jeszcze bardziej stężonych roztworów. (Adam: The Physics a. Chemistry of Surface, Oxford 1941).

TABLICA VIII.

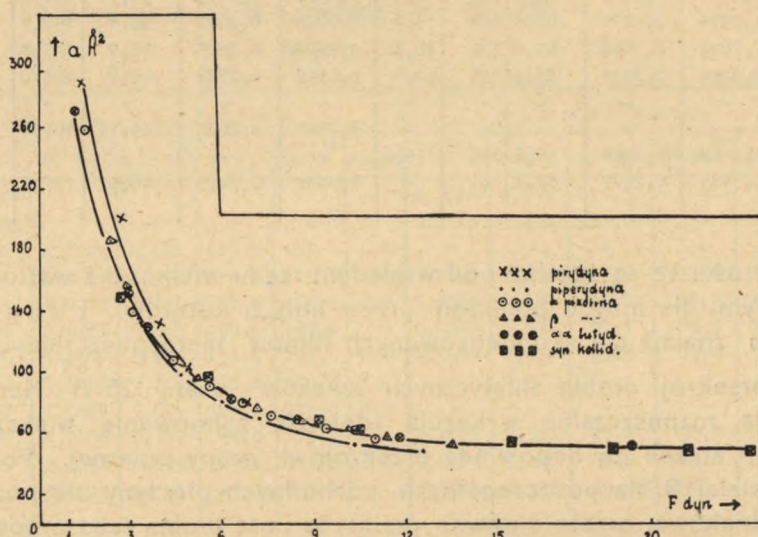
c mol/L	$\alpha\alpha'$ -lutydyna					sym. kolidyna				
	$\Gamma \cdot 10^{-10}$	$A = \frac{1}{\Gamma} 10^{10}$	$a = \frac{1}{\Gamma N}$	$\frac{\Delta V}{\Gamma} 10^{10}$	$F = \zeta_s \zeta$	$\Gamma \cdot 10^{10}$	$A = \frac{1}{\Gamma} 10$	$a = \frac{1}{\Gamma N}$	$\frac{\Delta V}{\Gamma} 10^{10}$	$F = \zeta_s \zeta$
0,001						0,6394	1,56	258,1 \AA^2	46,9	1,7
0,002	-	-	-	-	-	1,1043	0,9055	149,4	201,9	2,7
0,004	0,6069	1,648	272 \AA^2	133	1,3	1,7348	0,5764	95,1	197,1	5,5
0,008	1,0668	0,9374	155	137	3,0	2,4276	0,4119	67,9	199,7	9,1
0,01	1,2568	0,7957	131	140	3,6	2,6383	0,3790	62,5	199,7	10,5
0,02	1,9542	0,5117	82,5	147	6,3	3,1928	0,3132	51,7	198,5	15,4
0,03	1,3974	0,4171	68,8	153	8,5	3,4329	0,2912	48,1	198,3	18,7
0,04	1,7042	0,3698	61,0	156	10,3	3,5675	0,2803	46,2	197,8	21,2
0,05	2,9289	0,3414	56,3	159	11,8	3,6512	0,2738	45,2	198,0	23,2
0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,065	-	-	-	-	-	3,7361	0,2676	44,16	196,4	25,6
0,08	3,3462	0,2988	49,3	164	19,2	-	-	-	-	-
∞	4,3885	0,2277	37,6	181	-	4,0421	0,2473	40,82	197,1	-

Wartości te są zgodne pod względem rzędu wielkości z wartościami, otrzymanymi dla innych połączeń przez innych autorów. Langmuir i Adam znalazł dla skondensowanych filmów nierozpuszczalnych substancji przekrój drobin alifatycznych kwasów równy 25\AA^2 . Natomiast substancje rozpuszczalne wykazują zdolność zajmowania większej powierzchni, aniżeli to odpowiada przekrojowi grupy polarnej. Ponieważ wartość stałej B dla poszczególnych pochodnych pirydyny nie pozostaje ściśle jednakową, przeto zarówno graniczna ilość drobin zaadsorbowanych na jednostce powierzchni, jak i wielkość powierzchni przypadająca dla jednej drobin w nasyconym filmie są nieco odmienne. Z wyliczonych wartości wynika, że najmniejszą powierzchnię graniczną zajmują drobin pirydyny, większą α -pikoliny, największą sym. kolidyny. Fakt ten dowodzi, że w rozważanym przypadku rodzaj grupy polarnej nie jest jedynym czynnikiem, mającym wpływ na wielkość powierzchni zajmowanej w filmie przez drobinę. Drugim czynnikiem jest wpływ budowy grupy apolarnej. Jest to zrozumiałe, gdyż przestrzeń zajmowana przez drobinę zależy zarówno od rodzaju grupy polarnej jak i od objętości i kształtu grupy niepolarniej. Pirydyna i jej metylo-pchodne mają tą samą grupę polarną. Drobin α - i β -pikolin oraz $\alpha\alpha'$ -lutydyny i kolidyny zajmują w filmie nasyconym większą powierzchnię niż drobin pirydyny dlatego, że w ich budowie występują boczne rozgałęzienia zasadniczego pierścienia. Zasadniczym jednak powodem, dla którego powierzchnie zajmowane w filmie przez pojedynczą drobinę są znacznie większe od zmierzonych przez Langmuira grup polarnych jest to, że film adsorpcyjny nie jest skondensowanym lecz posiada raczej charakter gazowy. Jaką jest natura takiego filmu prze-

konamy się rozpatrując zależność powierzchni zajmowanych przez 1 drobinę od t. zw. ciśnienia powierzchniowego F , gdzie F jest różnicą napięcia powierzchniowego 0,1 n KCl i napięcia roztworu, liczoną w dynach/cm. Wykres omawianej zależności (rys. 5) pozwala już stwierdzić, że film utworzony na powierzchni badanych roztworów znajduje się w stanie gazowym. Zależność tą bowiem można wyrazić równaniem

$$RT = F \cdot a^{26)}$$

RYS. 5.



Znając ilość drobin zaadsorbowanych na jednostce powierzchni (przy panującym stężeniu roztworu) i wartość granicznego potencjału obliczamy składową pionową momentu elektrycznego (w jednostkach elektrostatycznych) posługując się wzorem Helmholtza²⁷⁾

$$3 \cdot 10^{-2} \cdot \Delta E = 4 \pi N \mu' \cos \alpha$$

gdzie μ' = wypadkowy prostopadły do powierzchni moment elektryczny.

TABLICA IX.

związek	Δv_{∞} jednostek el. stat.	$\Gamma_{\infty} 10^{-10}$	a \AA^2	$\Gamma_{\infty} N_4 \pi 10^{15}$	$\mu' 10^{-18}$	μ moment dipol. w D.
pirydyna	$2,686 \cdot 10^{-3}$	5,622	29,30	2,045	1,344	2,11 D
piperydyna	$4,146 \cdot 10^{-3}$	6,5364	25,25	4,9750	0,8333	-
α -pikolina	$2,700 \cdot 10^{-3}$	4,864	33,93	3,7022	0,7295	1,72 D
β -pikolina	$2,706 \cdot 10^{-3}$	4,413	37,40	3,3589	0,8056	-
$\alpha\alpha$ -lutydyna	$2,654 \cdot 10^{-3}$	4,3885	37,60	3,3402	0,7945	-
sym.kollidyna	$2,657 \cdot 10^{-3}$	3,7937	43,49	2,8875	0,9201	-

Wyniki zawiera tabl. X. kolumna 6. Wartości w ten sposób obliczone są dla pirydyny i α -pikoliny o wiele mniejsze aniżeli ich momenty dipolowe. Przyjmując prostopadłą orientację drobin na powierzchni powinniśmy otrzymać dla pirydyny potencjał graniczny 3500 mV, skoro jej moment wynosi $2,00 \cdot 10^{-18}$ jednostek elektrostatycznych, zaś dla α -pikoliny — 1910 mV, gdyż posiada ona moment równy 1,72 D. Tymczasem graniczny potencjał dla pirydyny wyliczony przez ekstrapolację krzywych wynosi 806 mV, a dla α -pikoliny 810 mV.

Tak duże różnice pomiędzy wartościami teoretycznymi a otrzymanymi przez ekstrapolację wyników pomiarów zmian potencjału mogą mieć różne przyczyny. W pierwszym rzędzie podkreślić należy wpływ dipoli wodnych, znajdujących się w warstewce powierzchniowej obok zaadsorbowanych drobin oraz ich działanie hydratacyjne. Obecność drobin wody na powierzchni oraz ich orientacja w stosunku do drobin badanej substancji musi powodować wystąpienie pola elektrycznego, przeciwnie skierowanego do pola zaadsorbowanych dipoli. Grupy polarne, tkwiące w fazie wodnej ulegają w większym lub mniejszym stopniu hydratacji. Dysocjacja ich natomiast, jak wykazały badania nad zmianą potencjału od pH jest mało prawdopodobna²⁸). Dipole wodne, biorące udział w hydratacji, ustawiają się grupą tlenową w stronę dodatniej grupy polarnej i osłabiają znacznie wartość składowej pionowej pola elektrycznego zorientowanych w filmie drobin. Prócz tego skutek wytworzonej podwójnej warstewki elektrycznej może również wystąpić polaryzacja jonów, znajdujących się w jej pobliżu. Dalszym powodem obniżki składowej pionowej pola elektrycznego zorientowanych drobin jest ich asocjacja oraz nachylenie do powierzchni swobodnej. Zważywszy, że kształt drobin jest czynnikiem orjentującym należy przyjąć dla drobin pirydyny orientację prostopadłą do powierzchni roztworu, jako najbardziej prawdopodobną, ze względu na jej symetryczną budowę. Drobiny natomiast α - i β -pikolin będą prawdopodobnie nachylone, bowiem podstawnik CH_3 , umieszczony z boku pierścienia nie sprzyja prostopadłej orientacji.

Różnice pomiędzy wartościami granicznymi potencjałów, obliczonych według wzoru Helmholtza na podstawie zmierzonych momentów dipolowych i wartościami otrzymanymi przez ekstrapolację są wynikiem współdziałania wszystkich podanych wyżej czynników. Trudno jest określić udział przypadający na poszczególne wpływy. Zauważyć należy, że omawiane różnice nie są jednakowe dla pirydyny i α -pikoliny, co można tłumaczyć zmiennością wpływu poszczególnych czynników. Drobiny pirydyny i α -pikoliny mają np. prawdopodobnie odmienny stopień hydratacji i dlatego zmiana składowej pionowej pola elektrycznego pod wpływem tego czynnika zaznaczy się dla obu związków w różnym stopniu.

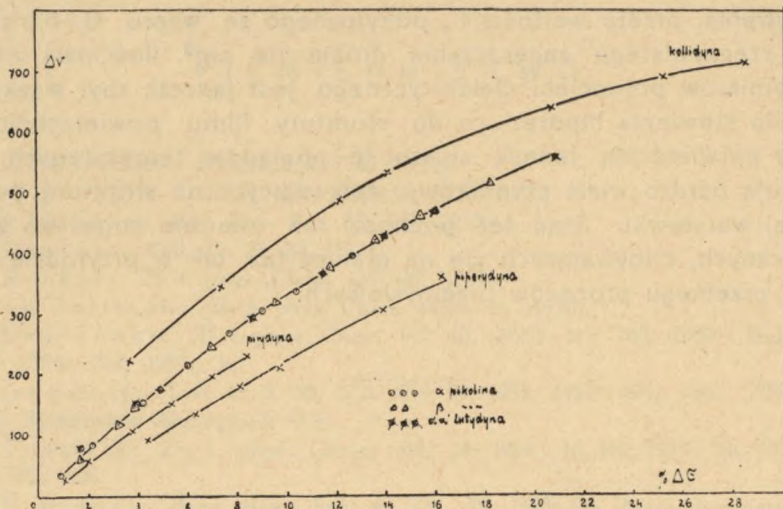
Sprawa przedstawia się analogicznie dla innych par badanych związków i dla pozostałych czynników, zmieniających pole elektryczne.

Znając zmiany wartości potencjału dielektrycznego ΔV i ilości drobin zaadsorbowanych na jednostce powierzchni Γ dla roztworów o określonej koncentracji możemy je z sobą porównywać. Stosunek wartości $\Delta V : \Gamma$ został wyliczony dla poszczególnych substancji i zamieszczony w kolumnie 5, tabel VI, VII, VIII. Na podstawie tych danych widoczne jest, że stosunek ten tylko dla kolidyny pozostaje stałym, dla innych związków ulega zmianie. Zmiana ta dla α -lutydyny i β -pikoliny zachodzi w ten sposób, że stosunek ten w miarę wzrostu koncentracji roztworu rośnie. Podobnie zachowuje się α -pikolina i pirydyna, z tą tylko różnicą, że w bardzo rozcieńczonych roztworach stosunek $\Delta V : \Gamma$ najpierw maleje poczem znów regularnie wzrasta. Analogiczne zjawisko obserwował A. Frumkin w przypadku roztworów toluidyn i krezoli. Na podstawie wzrostu stosunku $\Delta V : \Gamma$ w miarę zwiększania się stężenia roztworu wnioskuje Frumkin⁸⁾, że orientacja drobin w roztworach rozcieńczonych musi być bardziej płaska do powierzchni a w miarę zagęszczenia się filmu następuje prostowanie się drobin coraz bardziej w kierunku pionowym. Tłumaczenie takie nie jest przekonujące, gdyż po pierwsze niektóre związki (jak α -pikolina, pirydyna) zachowują się inaczej, po drugie wartość Γ przedstawia nadmiar drobin rozpuszczonych, które uległy adsorpcji na powierzchni a nie ich rzeczywistą ilość oraz fakt, że potencjał dielektryczny nie pochodzi wyłącznie od zaadsorbowanych na powierzchni dipoli substancji rozpuszczonej lecz jest także wyrazem wpływu dipoli wody. Wreszcie, jak wykazują zarówno teoretyczne rozważania i doświadczalne pomiary równanie Gibbsa nie jest ścisłe. Z tego powodu wydaje się, że na podstawie wyliczonych wartości stosunku $\Delta V : \Gamma$ nie wolno wyciągać daleko idących wniosków o orientacji drobin na granicy faz.

Jeżeli chcemy dojść do określonych wniosków co do natury elektrycznej filmów adsorpcyjnych, to lepiej uciec się do rozpatrzenia zależności potencjału dielektrycznego od napięcia powierzchniowego, a więc wielkości mierzalnych. Przyjmując założenia W. Gibbsa o równoległości adsorpcji z obniżką napięcia powierzchniowego oraz powstawanie potencjału dzięki jedynie zaadsorbowanym i zorientowanym na powierzchni drobinom substancji rozpuszczonej należałoby oczekiwać prostoliniowej zależności pomiędzy napięciem powierzchniowym a dielektrycznym. Tymczasem przebieg zależności potencjału od napięcia powierzchniowego nie jest liniowy. Zależność procentowej obniżki napięcia powierzchniowego ($\% \Delta \sigma$) od zmian potencjału dielektrycznego w roztworach badanych substancji o tej samej koncentracji przedstawia rys. 6.

Widzimy tam, że jednakowym zmianom napięcia powierzchniowego odpowiadają różne zmiany potencjału. W miarę wzrostu stężenia roz-

RYS. 6.



tworów zachodzi silniejsza obniżka napięcia powierzchniowego natomiast wartość potencjału wzrasta w coraz mniejszym stopniu. Godnym uwagi jest fakt, że przebieg tej zależności jest bardzo zbliżony dla α - i β -pikolin oraz $\alpha\alpha'$ -lutydyny. Tego rodzaju przebieg zależności napięcia powierzchniowego i dielektrycznego można tłumaczyć wzajemnym oddziaływaniem drobin, zaadsorbowanych na powierzchni. Zmiana wartości składowej poziomej pola elektrycznego wskutek nachylenia jak i również zmiany wzajemnej odległości drobin powodować będą ich wzajemne odpychanie się z większą lub mniejszą siłą. W miarę zagęszczania się drobin na powierzchni następować będzie większe osłabienie sił powierzchniowych, co pociągnie za sobą silniejszą obniżkę napięcia powierzchniowego. Dalszemi przyczynami braku proporcjonalności pomiędzy obu własnościami powierzchniowymi będą omawiane już wpływy dipoli wodnych, hydratacji i asocjacji zaadsorbowanych drobin. Z tego względu współzależność napięcia powierzchniowego i potencjału dielektrycznego dla każdej substancji ma przebieg indywidualny.

Wobec różnorodności i zmienności działających tu czynników ujęcie zależności zmian potencjału dielektrycznego od napięcia powierzchniowego w formie prostej relacji jest trudne. Opierając się na dotychczas przeprowadzonych pomiarach²⁹⁾ można stwierdzić w niektórych wypadkach zaledwie pewien paralelizm obu tych własności, w innych natomiast wyraźny jego brak. Z tego wynika, że na podstawie przebiegu napięcia powierzchniowego ze zmianą koncentracji, lub pH roztworu nie można jeszcze przewidywać wielkości zmian potencjału ani też odwrotnie.

Skoro zmiany napięcia powierzchniowego roztworu są wynikiem nie tylko obecności zaadsorbowanych drobin, lecz także ich wzajemnego oddziaływania, przeto wartości Γ , otrzymanego ze wzoru Gibbsa nie oddają rzeczywistego zagęszczenia drobin na cm^2 . Ilościowa interpretacja pomiarów potencjału dielektrycznego jest jeszcze zbyt wąską podstawą do stawiania hipotez co do struktury filmu powierzchniowego, pomiary potwierdzają jednak słuszność poglądów teoretycznych, które przewidują bardzo wiele czynników, wpływających na strukturę powierzchniowej warstewki. Stąd też pochodzi tak znaczne bogactwo zjawisk Katalitycznych, odbywających się na granicy faz, tak w przyrodzie żywej, jak i w przebiegu procesów przemysłowych.

PIŚMIENNICTWO

- 1) B. Kamieński: *Nature*, 134, 776, (1934).
- 2) Mc Bain: *J. A. C. S.* 91. 1683, 1907, 49, 2230, (1927).
- 3) F. G. Donnan: *Poc. Roy. Soc.* 85, 557, (1911).
- 4) P. Pawłow: *Koll. Zf.* 35. 89, (1924).
- 5) G. Barker: *Zf. f. phys. Chem.* 128, 110, (1927).
Sven Palitsch: *Zf. f. phys. Chem.* 147A, 51, (1930).
- 6) B. Kamieński: *Zf. f. phys. Chem.* 145. 48, (1929); 147, 288, (1930); *Bull. Acad. Pol.* (1934); 391, (1935), 311.
- 7) I. Langmuir: *J. A. C. S.* 38, 2221, 1916; 39, 1885, 1917; 404, 1363, 1918; *Third Coll. Symposium Monograph* 1925.
- 8) A. Frumkin: *Zf. f. phys. Chem.* 109, 34, 1924; 111, 190, 1924; 116, 485, 1925; 123, 321, 1926.
- 9) E. K. Rideal: *Proc. Roy. Soc. A.* 120, 59, 1928; *On Phase Boundary Potentials Paris*, 1934.
- 10) B. Kamieński: *Roczn. Chem.* 17, 497, 1937; *Bull. Acad. Pol.* 1935, 309; 1936, 133, 1937, 422.
- 11) B. Kamieński: *Bull. Acad. Pol. A.* 1937, 430.
- 12) K. Gumiński: *Bull. Acad. Pol. A.* 1947, 5.
- 13) F. B. Kenrich: *Zf. f. phys. Chem.* 19, 625, 1896.
- 14) Harkins — Fischer: *J. Ch. Phys.* 1, 852, 1933.
- 15) W. K. Adam Harding: *Proc. Roy. Soc.* 138A, 411, 1932; 142A, 401, 416, 1933; 147a, 491, 1935.
- 16) Schulman — Hughes: *Proc. Roy. Soc.* 138A, 491, 1935.
- 17) B. Kamieński: *Bull. Acad. Pol.* 1937, 422; *Roczn. Chem.* 1939.
B. Zapiór: *Roczn. Chem.* 18, 1938; 19, 1939; *Bull. Acad. Pol.* 1948.
W. Gościński: *Bull. Acad. Pol. A.* 1936.
A. Waksmundzki: *Roczn. Chem.* 18, 1939.
- 18) A. Waksmundzki: *Annales U. M. C. S. Vol. I* 1946.
- 19) B. Kamieński: *Bull. Acad. Pol.* 1935, 129.
- 20) A. Frumkin: *Zf. f. phys. Chem.* 109, 34, 1924.
- 21) H. Freisser — L. Głowacki: *J. A. C. S.* 2575, 1948,
Landolt-Börnstein: Phys. Chem. Tabellen, Berlin, 1935 - 1937.
- 22) B. Szyszkowski: *Zf. f. phys. Chem.* 64, 385, 1908.
- 23) H. Freundlich: *Kapillarchemie*, Leipzig, 1922.
- 24) A. Waksmundzki: l. c. J. Inglot: *Potencjał diel. i napięcie powierzchniowe* Lwów, 1937.
- 25) B. Kamieński: *Bull. Acad. Pol.* 1935, 311.
- 26) E. K. Rideal — Scheffield: *Proc. Roy. Soc.* 109, A, 57, 1925.
- 27) E. K. Rideal: *Introduction to Surface Chemistry*, Cambridge, 1930.
K. Adam: *The Theries a. Chemistry of Surface* Oxford 1941.
- 28) B. Kamieński: *Bul. Acad. Pol.* 1937, 422.
- 29) B. Kamieński: l. c., J. Inglot: l. c., B. Zapiór: l. c., A. Waksmundzki: l. c.
- 30) Fühner: *Ber. d. deut. Chem. Ges.* 57, 510, 1924.

S U M M A R Y .

The author has investigated the dependence of changes in surface tension and dielectric potential from the changes in the concentration of solution for a number of methyl-pyridine derivatives.

The course of changes of potential in relation to the concentration can be expressed by means of Langmuir's equation. The values of constants „k” and „l” in this equation have been determined by means of the method of Least Squares, and then, by way of extrapolation, the limiting values of the potential calculated for particular compounds. It turned out that, with a good approximation, there exist a common limiting value for the potential of various methyl pyridine derivatives, in spite of the fact that their dipol moments are different.

The values of the constant k have been used for expressing the electro-capillar activity of the examined compounds. In this way it has been shown that the electro-capillar activity is conditioned not only by the increase of non-polar group in a molecule, but also by the change of its assymetry.

The course of the changes of surface tension of the examined substances conforms to the S z y s z k o w s k i ' s equation. Using the calculated values of constant C in this equation, the surface activity for separate compounds has been determined and then compared with values obtained from the course of changes in potential. It has been established that in the case of methyl pyridine derivatives the effects of the size and symmetry of molecules on the changes of surface tension and on the changes of dielectric potential are generally about the same.

The observed continuous increase of the electrocapillar activity, running parallel to the change in the size and assymetry of a pyridine molecule, suggest a possibility of applying Traube's rule to both surface changes exhibited by the solutions of these compounds. On this basis a somewhat modified formula has been derived from Langmuir's equation, which allows to calculate the values of surface work, also for the isomers.

Substituting the calculated values of surface and electric activity in this modified equation, the values of work connected with the surface adsorption of the investigated compounds have been calculated. In this

way it has been found that the electrocapillar activity is an additive property which depends on the size of a molecule and its assymetry. As a consequence it comes out that the size of a molecule alone cannot be considered a measure of surface work, the proper measure being the ratio of the residual external electric field to the volume of molecule.

By the use of the joint formula of Gibbs and Szyszkowski the number of adsorbed molecules per sq. c (Γ) at a given concentration of solution, as well as the limiting value of Γ_{∞} for the saturated surface film, have been calculated. The knowledge of Γ and Γ_{∞} allowed to calculate the area occupied by a grammolecule of the adsorbed substance (A) and area (a) occupied by a single molecule in the surface film. The values of „ a “ obtained for the saturated film are somewhat larger from the molecules' crossections obtained by Langmuir for the films of the condensed insoluble substances. The magnitude of the area occupied by various methylpyridine derivatives in the saturated film shows that this area depends not only on the kind of the polar group, but also on the volume and shape of hydrophobic group of molecule. The expression of the relationship between the area occupied by a single molecule and surface pressure shows that the film is formed in the gaseous state.

Knowing the numbers of the adsorbed molecules per unit area and the limiting value of the potential, the vertical component of the electric moment for the oriented molecule in the surface film has been calculated on the basis of Helmholtz's formula. These values, compared to the values for dipol moments determined for pyridine and α -picoline are much smaller. This fact attribute to the preasence of water dipoles at the surface, to the hydration of end-polar groups of adsorbed molecules, as well as to the polarization of ions in the neighbourhood of double electric layer, and also to the non orthogonal orientation of the molecules. The differences between limiting values of the potentials calculated on the basis of the measured dipol moments and those obtained by way of extrapolation are due to the combined effect of particular factors. Since these differences for the pyridine and α -picoline are not the same, it can be concluded that the mentioned factors undergo certain changes, depending on the nature of the molecule.

The comparison of changes in potential with quantities of the adsorbed molecules per unit area which are found in solution with a given concentration has shown that the ratio $\Delta V : \Gamma$ does not remain constant. For β -picoline and $\alpha\alpha'$ -lutidine this ratio increases as the concentration increases, but for β -picoline and piperidine at first decreases, and then increases again, this time regularly, while for the sym. kollidine in remains constant. It is not possible, however on the basis of changes of the ratio $\Delta V : \Gamma$, to draw any far reaching conclusions con-

cerning the orientation of molecules, as A. Frumkin does, since its course is not the same for various compounds, and the value of Γ represents only an excess of solvated molecules in the surface layer, and since the origin of the potential is also related to the molecules of water, and finally since the Gibbs equation is not quite exact.

In spite of the fact that surface and electric activity are very much alike, the dependence of surface tension and dielectric potential which are exhibited by the solutions with equal concentration is not linear. With the increasing concentration the surface tension decreases stronger, while the increase of potential weakens. This course of changes of potential in relation to surface tension testifies to the fact that the magnitudes of changes of surface tension are due not only to the quantity of the adsorbed molecules, but also to the mutual interaction of molecules caused by the horizontal component of the electric field. For these reasons the Gibbs's formula seems to be not sufficiently exact, and consequently the calculated values of Γ are not exact. The lack of proportionality between surface tension and potential is responsible for the fact that from the course of one surface property it is not possible to predict the course of the other.

In the case of methyl pyridine derivatives there exist a far reaching parallelism of the two surface properties, but on the other hand there known cases where is a complete lack of such correspondence.

