

Z Zakładu Chemii Fizycznej Wydz. Matematyczno-Przyrodniczego U. M. C. S.
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI

**Własności filmów adsorpcyjnych chinoliny i jej metylo-
pochodnych na powierzchniach ich wodnych roztworów**
**The properties of adsorbed layers of quinoline and some
methyl derivatives of quinoline at the surface of their
aqueous solutions.**

Wzrost koncentracji substancji kapilarnie aktywnej w roztworze powoduje zmiany napięcia powierzchniowego i równocześnie zmiany potencjału elektrycznego powierzchni roztworu. Wielkość tych zmian zależy od składu warstewki powierzchniowej i od własności tworzących ją drobin.

Z przeprowadzonych dotychczas w tym kierunku badań (1) wynika, że zarówno napięcie powierzchniowe jak i potencjał elektryczny powierzchni, w miarę jak koncentracja roztworu wzrasta, zmieniają się w ten sposób, że wartości ich dla bardziej stężonych roztworów zdążają do stałych wartości granicznych. Ilość zaadsorbowanych drobin na jednostce powierzchni wylicza się na podstawie obniżki napięcia powierzchniowego za pomocą równania Gibbsa-Szyszkowskiego (2). Z równania tego wynika, że ilości zaadsorbowanych drobin substancji kapilarnie aktywnej na jednostce powierzchni roztworu są równe:

$$\Gamma = \frac{B \sigma_0 c}{RT c + C} \quad \text{gdzie } c = \text{koncentracja roztworu}$$

B i C = stałe równania Szyszkowskiego.

Dla roztworów bardziej stężonych, ze względu na małą wartość stałej C wielkość Γ zdąża do granicznej wartości Γ_∞

$$\Gamma_\infty = \frac{B \sigma_0}{RT}$$

Tego rodzaju przebieg zjawiska tłumaczy nam teoria Langmuira (2). W miarę wzrostu koncentracji roztworu tworzy adsorbującą się substancja

na powierzchni jednomolekularny nasycony film, gęsto obok siebie zbitych i zorientowanych drobin. Stan nasycenia warstewki adsorpcyjnej odpowiada granicznym wartościom napięcia powierzchniowego, potencjału elektrycznego, jak również maksymalnej ilości zaadsorbowanych drobin. Istotnie, biorąc pod uwagę zmierzone wartości potencjału elektrycznego powierzchni można stwierdzić, że zmiany te zachodzą w zależności od zmian koncentracji roztworu zgodnie z równaniem adsorpcyjnym Langmuira (3).

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

Ze wzrostem koncentracji wartość ΔV zdąża do granicy:






$$\Delta V = k/l$$

Znając wartości stałych k i l wylicza się zazwyczaj drogą ekstrapolacji wartość granicznego potencjału powierzchni. Napotykanne dane w literaturze odnoszą się do roztworów rozcieńczonych, dla których mierzono własności powierzchniowe. Stąd wyliczanie wartości Γ_{∞} jest dość odległą ekstrapolacją. W pracy niniejszej przeprowadzono badania własności powierzchniowych roztworów w zakresie zmian koncentracji począwszy od rozcieńczonych aż do bliskich nasycenia.

W tym celu dokonano pomiarów napięć powierzchniowych i potencjałów elektrycznych powierzchni roztworów wodnych następujących połączeń (pochodzących z firmy Schuchardt): chinolina puriss., i -- chinolina puriss., lepidyna puriss., chinaldyna puriss., 6-metylo-chinolina puriss., 2,6 dwumetylo-chinolina puriss. Badano roztwory tych substancji w 0,1 n KCl, a to ze względu na możliwość wykonania pomiaru potencjału elektrycznego powierzchni. Pomiar ten przeprowadzono w temperaturze pokojowej (18—19°C) za pomocą metody splywowej (4), używając do tego celu elektrometru kwadrantowego Lindemanna, który uprzednio był wycechowany z dokładnością 25 mV na jedną podziałkę. Do pomiarów napięcia powierzchniowego zastosowano stalagmometr Traubego. Pomiary te przeprowadzono przy udziale mgr. H. Materny w stałej temperaturze 25°C w odniesieniu do 0,1 n roztworu KCl, przy czym uwzględniany był czas tworzenia się 1 kropli (6 sekund).

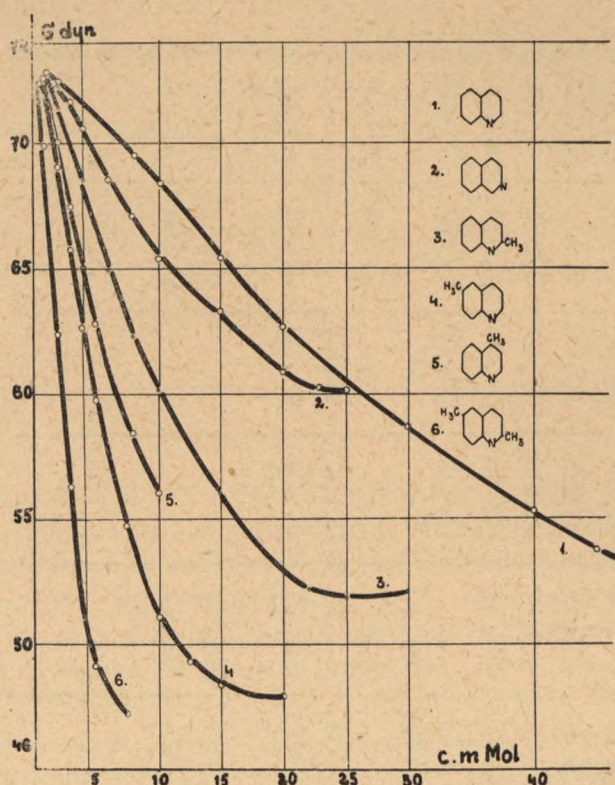
Dla wszystkich tych substancji za wyjątkiem lepidyny przeprowadzono pomiary zmian napięcia powierzchniowego i potencjału elektrycznego w koncentracjach począwszy od rozcieńczonych aż do stanu nasycenia. Wszystkie roztwory sporządzono w ten sposób, że rozpuszczony chlorowodorek zobojętniono za pomocą KOH. Zależność zmian napięcia powierzchniowego od stężenia roztworu dla badanych związków podaje wykres 1, sporządzony na podstawie zmierzonych wartości, zestawionych w tabl. I.

Tabl. I.

c mol/L										
	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$	σ dyn	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$	σ dyn	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$	σ dyn	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$	σ dyn	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$	σ dyn
0,001	0,994	72,86	0,993	72,78	0,990	72,56	0,988	72,42	0,991	72,64
0,002	0,988	72,42	0,985	72,20	0,974	71,39	0,955	70,00	0,943	69,11
0,003	0,977	71,61	-	-	-	-	0,920	67,43	0,896	65,68
0,004	-	-	0,964	70,66	0,935	68,53	0,886	64,94	0,854	62,60
0,005	-	-	-	-	-	-	0,855	62,70	-	-
0,006	-	-	0,934	68,50	0,8854	64,90	-	-	-	-
0,0075	-	-	-	-	-	-	-	-	0,746	54,68
0,008	0,948	69,50	0,916	67,14	0,862	62,18	0,797	58,42	-	-
0,01	0,934	68,46	0,892	65,38	0,822	60,25	0,764	56,00	0,698	51,06
0,0125	-	-	-	-	-	-	-	-	0,674	49,29
0,015	0,892	65,38	0,864	63,33	0,764	56,00	-	-	0,662	47,97
0,02	0,855	62,67	0,831	60,91	0,723	52,97	-	-	0,654	47,94
0,03	0,801	58,71	0,821	60,22	-	-	-	-	-	-
0,04	0,776	55,26	-	-	-	-	-	-	-	-
0,05	0,703	52,51	-	-	-	-	-	-	-	-

2,6 dwumetylo-chinolina	
c mol/L	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$
0,0002	0,0004
0,999	0,996
72,22	73,00
35	116

c mol/L	σ/σ_0	σ dyn	Δ V
0,005	0,005	0,003	857
0,670	0,769	850	-
49,11	56,36	801	-
-	81	538	-
-	0,002	0,001	-
-	0,851	0,953	-
-	62,37	69,85	-
-	801	538	-



Rys 1.



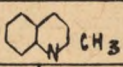

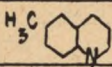
Obniżka napięcia powierzchniowego roztworów, zachodząca ze wzrostem składnika aktywnego, uzyskuje jak widać z rys. 1 wartość graniczną dla koncentracji nasycenia. Ta maksymalna obniżka, odpowiadająca nasyceniu roztworu, jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji. Spośród badanych związków najsilniejszą obniżkę napięcia powierzchniowego dają roztwory 2,6-dwumetylo-chinoliny, następnie 6-metylo-chinoliny, lepidyny i td., zgodnie ze stwierdzoną zasadą (5), że w danym szeregu związków o jednakowej grupie polarnej ten wykazuje największe zmiany, który posiada największą grupę apolarną, lub jest izomerem, w którym grupa alkilowa jest umieszczona w położeniu przeciwnym do grupy polarnej w danym pierścieniu.

W takiej samej kolejności, w jakiej następuje wielkość obniżki napięcia powierzchniowego dla badanych substancji, zachodzi też przebieg wartości potencjału elektrycznego powierzchni. Krzywe zależności zdążają do wartości granicznej potencjału w miarę jak koncentracja wzrasta. Wartości graniczne potencjału ΔV_{∞} są dla każdej substancji odmienne, podobnie jak maksymalna obniżka napięcia powierzchniowego na krzywych σ -c. Te

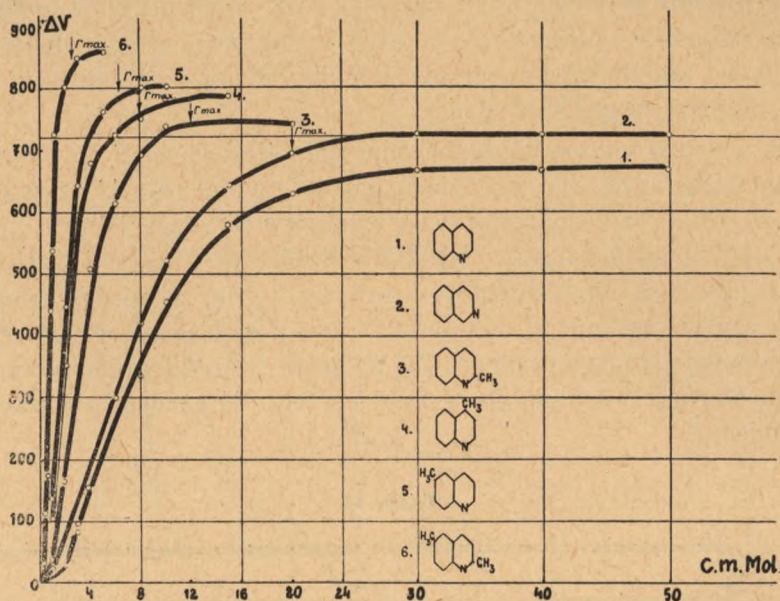
różnice wartości potencjałów granicznych aczkolwiek nie duże, musimy przypisać odmiennej wartości składowej pionowej momentu dipolowego dla każdej z badanych substancji, która zależy od wielkości momentu i jego kąta nachylenia do powierzchni. Największym potencjałem w omawianym szeregu związków odznaczają się także te, których grupa apolarna jest największa i tak zbudowana, że podstawnik metyloowy znajduje się w pierścieniu na przeciw grupy polarnej.

Jak widzimy nie uzyskują pochodne chinoliny wartości potencjału granicznego jednakowej dla wszystkich, jak to czynią związki szeregu alifatycznych (6). Prawdopodobnie i dla związków pirydyny istnieje nie jeden wspólny potencjał graniczny, chociaż na drodze ekstrapolacji wartość taką się otrzymuje, lecz dla każdego jest on inny, z tym, że między sobą różnią się one prawdopodobnie o dziesiątki miliwoltów. Należy przypuszczać, że wartość potencjału granicznego dla połączeń szeregu aromatycznego nie zdąża do wartości wspólnej dla wszystkich, lecz dla każdego związku będzie ona odmienna.

Tabl. II.

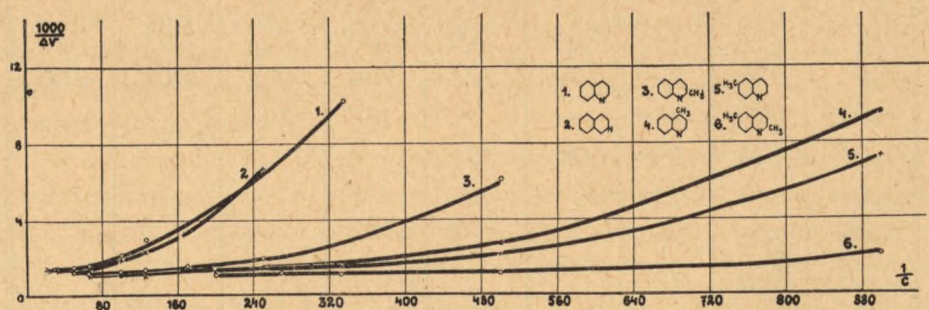
c mol/L	ΔV							
								
	zm	zm	zm	obl	zm	obl	zm	obl
0,001	-	20	40	328	103	428	134	409
0,002	34	-	165	471	350	568	443	568
0,003	97	-	-	-	-	-	643	647
0,004	-	146	509	602	680	679	-	-
0,005	-	-	-	-	-	-	765	751
0,006	-	300	616	664	723	727	-	-
0,008	336	420	695	700	750	753	801	799
0,01	454	518	739	723	784	770	801	800
0,015	581	644	-	-	785	793		
0,02	626	694	739	775				
0,03	668	723						
0,04	668	723						
0,05	668	723						

Krzywe zmian potencjału powierzchni w zależności od stężenia roztworu uwidacznia rys. 2, zaś dane liczbowe, uzyskane drogą pomiaru zestawione są w tab. II.



Rys. 2.

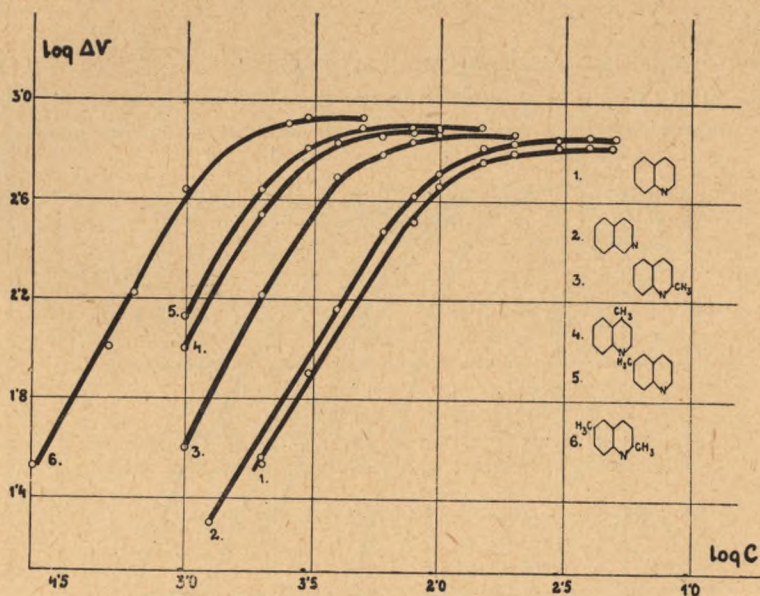
Z przebiegu krzywych widzimy, że w rozcieńczonych roztworach badanych substancji zmiany potencjału elektrycznego są wprost proporcjonalne do zmian koncentracji (część prostoliniowa krzywej), w roztworach zaś bardziej stężonych wartość potencjału prawie się nie zmienia z rosnącą koncentracją. Przebieg przedstawionej zależności ΔV — c ma charakter krzywych adsorbcyjnych. Jednakowoż przebieg ten nie da się oddać wzorem Langmuira na adsorpcję. Dowodem tego jest wykres (rys. 3, na którym zależność $1/\Delta V$ — $1/c$ nie przedstawia linii prostej.



Rys. 3.

Przebieg liniowy wykazują tylko roztwory bardziej stężone i to silnie kapilarnie aktywnych substancji. Obliczając wartości stałych k i l dla zakresu liniowego przebiegu zależności $1/c - 1/V$ otrzymujemy za pomocą równania wartości potencjału zbliżone do oznaczonych doświadczalnie, ale tylko dla roztworów bardziej stężonych, natomiast dla rozcieńczonych wartości zupełnie rozbieżne. Wartości potencjałów, wyliczone tym sposobem znajdujemy w tabl. II w rubryce „obl.“.

Wykres zależności $\log V - \log c$, uwidoczniiony na rys. 4, wykazuje również tylko w zakresie niskich koncentracji przebieg liniowy. Świadczy to o tym, że wzór adsorpcyjny Freundlicha nie ujmuje nam całego przebiegu zależności zmian potencjału od koncentracji, za wyjątkiem tego zakresu stężeń, dla których zależność $\log \Delta V - \log c$ jest liniowa.



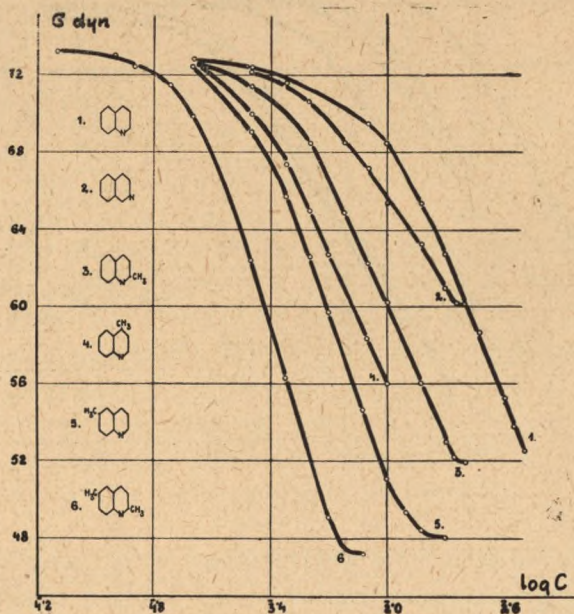
Rys. 4.

Przebieg zmian potencjału elektrycznego ze wzrostem koncentracji roztworu jest w wypadku pochodnych chinoliny bardziej zawiły, w porównaniu do roztworów np. pirydynowców, dla których stosuje się równanie Langmuira.

Porównanie obniżki napięcia powierzchniowego, jak również zmian potencjału elektrycznego związków tego samego szeregu prowadzi do uwidocznienia wpływów wielkości i asymetrii drobin na aktywność powierzchniową (wykazania czynników od których zależy aktywność powierzchniowa

tych substancji). Wielkość zmian napięcia powierzchniowego i potencjału elektrycznego w roztworach o jednakowych stężeniach różnych substancji jest spowodowana odmienną aktywnością powierzchniową tych związków. Aktywność powierzchniową badanych związków uwydatnia rys. 4. Krzywe przedstawiające zależność $\log c$ od $\log \Delta V$ dla poszczególnych substancji przebiegają jednakowo z tym, że są one względem siebie o pewną stałą wartość przesunięte podobnie jak u pochodnych pirydyny. Wzrost drobiny o grupę CH_2 powoduje przyrost aktywności, jednakowoż przyrost ten nie jest stały. Zależy on od tego, w jakim położeniu grupa CH_3 jest przyłączona do pierścienia chinolinowego. Porównując chinolinę, chinaldynę, lepidynę i 6-metylochinolinę otrzymujemy odmienne przyrosty aktywności, chociaż drobina powiększa się o tę samą grupę CH_2 . Stąd wynika, że obok wielkości drobiny wpływa na aktywność elektrokapilarną związku asymetria budowy drobiny.



Przeprowadzając ilościową analizę przebiegu krzywych, wyrażających zależność zmian napięcia powierzchniowego od zmian koncentracji roztworu





Rys. 5.

przekonać się można, że przebieg ten trudno jest wyrazić równaniem Szyzskowskiego. Spośród badanych substancji jedynie i-chinolina i chinaldyna zgadzają się w pewnym przybliżeniu z tym równaniem, inne zaś wykazują znaczne odstępstwa. Ze względu na to, iż przebieg zależności $\sigma - c$, nie

Tabl. III.

c	log c										
		σ_{dyn}	$\Delta\sigma$	$\Gamma.N.10^{-13}$	F	F.a. 10^{-13}	σ_{dyn}	$\Delta\sigma$	$\Gamma.N.10^{-13}$	F	F.a. 10^{-13}
0,001	3,0	72,8	-	-	-	-	72,8	-	-	-	-
0,00126	3,1	72,7	0,1	1,06	0,60	0,565	72,6	0,2	2,13	0,471	0,7
0,00159	3,2	72,6	0,1	1,06	0,70	0,659	72,4	0,2	2,13	0,471	0,9
0,002	3,3	72,4	0,2	2,12	0,88	0,414	72,2	0,2	2,13	0,471	1,1
0,00251	3,4	72,1	0,3	3,18	1,60	0,502	71,8	0,4	4,26	0,234	1,5
0,00317	3,5	71,7	0,4	4,24	1,65	0,389	71,2	0,6	6,38	0,156	2,2
0,00399	3,6	71,2	0,5	5,30	2,0	0,376	70,5	0,7	7,44	0,134	2,65
0,00502	3,7	70,8	0,4	4,24	2,5	0,585	69,5	1,0	10,62	0,0941	3,60
0,00632	3,8	70,2	0,6	6,38	3,1	0,487	68,4	1,1	11,68	0,0856	4,70
0,00796	3,9	69,5	0,7	7,44	3,82	0,511	67,2	1,2	12,74	0,0784	6,16
0,01	2,0	68,5	1,0	10,62	4,84	0,456	65,8	1,4	14,87	0,0672	7,92
0,0126	2,1	66,8	1,7	18,05	6,50	0,360	64,4	1,5	15,93	0,0627	9,10
0,0159	2,2	64,9	1,9	20,18	8,40	0,416	62,8	1,6	17,00	0,0588	10,8
0,02	2,3	62,7	2,2	23,36	10,63	0,455	61,0	1,8	19,01	0,0526	12,39
0,025	2,4	60,4	2,3	24,42	12,90	0,527	60,2	0,8	8,49	0,118	13,10
0,0317	2,5	57,8	2,6	27,61	15,70	0,568					
0,04	2,6	55,2	2,6	27,61	18,00	0,651					
0,05	2,7	52,5	2,8	28,67	20,79	0,725					

Tabl. IV.

c	Log c											
		ΔG	$\Gamma, N \cdot 10^{13}$	$a \cdot 10^{-13}$	F	$F \cdot a \cdot 10^{-13}$	G_{dyn}	ΔG	$\Gamma, N \cdot 10^{13}$	$a \cdot 10^{13}$	F	$F \cdot a \cdot 10^{-13}$
0,001	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,00126	3,1	0,2	2,12	0,471	1,0	0,471	72,5	0,6	6,37	0,156	1,40	0,218
0,00159	3,2	0,4	4,26	0,234	1,40	0,326	71,9	0,9	9,56	0,105	2,00	0,210
0,002	3,3	0,5	5,31	0,188	1,91	0,359	70,0	1,0	10,62	0,0941	3,30	0,310
0,0025	3,4	0,7	7,44	0,134	2,70	0,362	68,7	1,3	13,81	0,0724	4,10	0,296
0,00317	3,5	1,0	10,62	0,0941	3,60	0,359	66,9	1,8	19,11	0,0523	6,00	0,314
0,00399	3,6	1,2	12,74	0,0784	4,77	0,374	64,9	2,0	21,24	0,0469	8,36	0,342
0,00502	3,7	2,0	21,24	0,0471	6,40	0,301	62,8	2,1	22,30	0,0448	10,60	0,475
0,00632	3,8	2,1	22,30	0,0448	8,50	0,381	60,6	2,2	23,36	0,0428	12,40	0,531
0,00796	3,9	2,2	23,36	0,0428	10,12	0,433	58,3	2,3	24,42	0,0409	14,88	0,608
0,01	2,0	2,2	23,36	0,0428	13,03	0,557	56,0	2,3	24,42	0,0409	17,30	0,707
0,0126	2,1	2,3	24,42	0,0409	15,20	0,622						
0,0159	2,2	2,3	24,42	0,0409	17,90	0,732						
0,02	2,3	2,4	25,48	0,0392	20,39	0,800						
0,025	2,4	1,1	11,68	0,0856	21,40	1,830						

stosuje się równania Szyszkowskiego użyto do wyliczenia ilości zaadsorbowanych drobin wzoru Gibbsa:

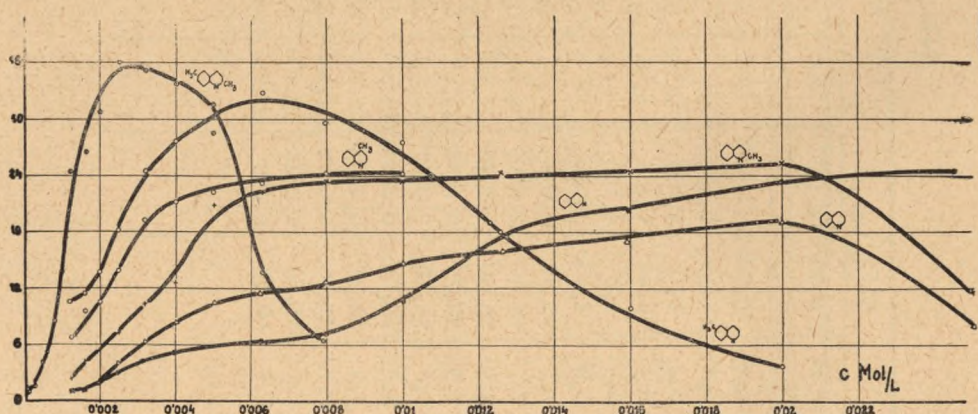
$$\Gamma = 1,062 \cdot 10^{13} \frac{\Delta \sigma}{\Delta \log c}$$

Wykreślono w tym celu zależność: σ dyn od $\log c$ (rys. 5), przeliczywszy uprzednio mierzone, względne wartości napięcia powierzchniowego na wartości bezwzględne w odniesieniu do napięcia powierzchniowego 0,1 n KCl = 73,3 dyn. Na podstawie tego wykresu wyznaczono drogą interpolacji krzywych wartości σ , odpowiadające jednakowym (co 0,1), przyrostom $\log c$.

Odejmując od wartości poprzedzającej wartość napięcia powierzchniowego po niej następującą otrzymujemy wielkość $\Delta \sigma$. Znając stosunek: $\frac{\Delta \sigma}{\Delta \log c}$ wyliczamy wartość Γ według podanego wyżej równania.

Zestawienie otrzymanych w ten sposób wyników zawierają tablice: III, IV, V.

Opierając się na znalezionych wartościach Γ przedstawiono graficznie na rys. 6 zmianę tej wielkości w zależności od zmian stężenia roztworu.



Rys. 6.

Zamiast spodziewanego wzrostu wartości Γ , aż do uzyskania stałej wartości granicznej obserwujemy dla badanych związków wzrost tej wartości w miarę przyrostu koncentracji aż do uzyskania pewnego maksimum, po czym przy dalszym wzroście stężenia zachodzi obniżka wartości Γ , która w miarę zbliżania się roztworu do stanu nasycenia spada do wartości bliskich zeru. Przebieg krzywych σ od $\log c$ wykazuje, że wartości σ w koncentracjach bliskich nasycenia zdążają do pewnej stałej granicy, wskutek

czego wyraz $\frac{d\sigma}{d \log c}$ zdąży do zera. Typowy tego rodzaju przebieg zależności $\Gamma - c$ wykazują: 2,6 dwumetylocholinina i 6 metylocholinina. Pozostałe związki zachowują się podobnie, z tą tylko różnicą, że maksimum u nich zaznacza się bardziej łagodnie.

Przebieg zależności $\Gamma - c$ z wytworzeniem maksimum stwierdzono w wypadku roztworów, których składniki mieszają się ze sobą w każdym stosunku np. woda-pirydyna, alkohol etylowy-woda (7), a także dla roztworu uretanu (8).

Zjawisko występowania maksimum wartości Γ w roztworach stężonych tłumaczy się następująco: Wartość Γ nie przedstawia nam bezwzględnej ilości drobin ciała kapilarnie aktywnego w filmie powierzchniowym, lecz jest nadmiarem moli tego składnika w stosunku do jego koncentracji wewnątrz cieczy. Jest zrozumiałe, że w wypadku roztworów ciał mieszających się z sobą w każdym stosunku wartość Γ będzie zdążać do zera, gdy koncentracja składnika aktywnego zbliżyć się będzie do wartości 100%.

W związku z pojęciem Γ jako nadmiarem składnika aktywnego w warstewce powierzchniowej opracowano kilka różnych definicji tej wartości (9). Różnice między nimi wynikają z odmiennego oznaczenia płaszczyzny granicznej między fazami ciekłą i gazową przez różny sposób wyrażania koncentracji składnika aktywnego. W znaczeniu użytym przez Gibbsa wartość Γ jest różnicą koncentracji molarnej składnika aktywnego w masie filmu o powierzchni 1 cm², a stężeniem takiej samej warstewki w głębi cieczy (zawierającej taką samą liczbę drobin składnika nieaktywnego).

Podane wyjaśnienie spadku wartości Γ w roztworach stężonych opiera się na założeniu, że warstewka adsorpcyjna jest jednomolekularna. Jednakowoż grubość filmu w wypadku roztworów kapilarnie aktywnych nie jest definitywnie określona. Stąd przyjmuje się dla roztworów stężonych istnienie warstewki dyfuzyjnej na granicy faz, której skład zmienia się z głębokością. Spadek zaś wartości Γ może wynikać w tych wypadkach na skutek przegrupowania drobin rozpuszczalnika i ciała rozpuszczonego w warstewce dyfuzyjnej (10).

Rozpatrując rys. 6 możemy zauważyć, że maksimum dla różnych substancji występuje przy odmiennych koncentracjach roztworów. Na podstawie omawianych związków chinoliny możemy stwierdzić, że im substancja jest bardziej powierzchniowo aktywna, tym wartość maksimum jest większa, a im dana substancja jest trudniej rozpuszczalna, tym szybciej, to jest przy niższych stężeniach występuje maksimum wartości Γ .

Pierwsza część krzywej $\Gamma - c$ (przed wystąpieniem maksimum) odpowiada niewątpliwie tworzeniu się jednomolekularnego filmu na skutek za-

chodzącej adsorbpcji. W punkcie odpowiadającym maksimum warstewka powierzchniowa jest już bliska stanu nasycenia

Po przekroczeniu koncentracji roztworu, odpowiadającej maksimum możemy otrzymać pewne dane o własnościach filmu na podstawie przebiegu potencjału elektrycznego powierzchni.

Dla koncentracji, odpowiadającej maksimum $N\Gamma$ potencjał elektryczny poszczególnych związków jest bliski wartości potencjału granicznego (zaznaczony strzałką na rys. 2). Przy dalszym zwiększeniu się koncentracji roztworu obserwujemy dalszy niewielki jednak wzrost potencjału aż do uzyskania wartości granicznej, pomimo, że równocześnie zachodzi obniżka wartości Γ . Zmniejszający się ciągle przyrost ilości drobin w warstewce adsorpcyjnej odpowiada równocześnie zmniejszającemu się przyrostowi potencjału.

Na tej podstawie można przypuszczać, że w roztworach stężonych budowa filmu pozostaje niezmieniona, jedynie następuje dalsze wysycenie się warstewki adsorbpcyjnej. Przyrost koncentracji drobin w filmie jest w stosunku do przyrostu ich we wnętrzu cieczy coraz to mniejszy, w miarę jak zbliża się do punktu nasycenia. Wskutek tego staje się różnica pomiędzy całkowitym stężeniem substancji aktywnej w warstewce powierzchniowej a we wnętrzu cieczy coraz to mniejsza, aż wreszcie dla roztworów nasyconych różnica ta osiąga wartość bliską lub równą zeru. Rozumowanie to prowadzi do wniosku, że w nasyconych roztworach panuje to samo stężenie substancji kapilarnie aktywnej na powierzchni granicznej co i wewnątrz fazy ciekłej. Przy dalszym dodawaniu substancji aktywnej do roztworu nasyconego wystąpi prawdopodobnie tworzenie się warstewki złożonej wyłącznie z drobin ciała rozpuszczonego.

Fakt zmniejszania się wartości Γ w roztworach bardziej stężonych tłumaczy równocześnie daczego stosunek $\Delta V/\Gamma$ nie pozostaje stały, lecz ze wzrostem koncentracji roztworu stale wzrasta. Stosunek tych wartości nie może zatem świadczyć o orientacji drobin w filmie powierzchniowym (11). Oznaczając bowiem ten stosunek nie uwzględniamy aktualnej ilości substancji aktywnej na jednostce powierzchni, lecz tylko jej przyrost, który od wystąpienia maksimum wciąż maleje, podczas gdy wartość ΔV tylko nieznacznie się zmienia w tym przedziale koncentracji.

Dalsze dane o właściwościach granicznej warstewki adsorpcyjnej możemy uzyskać stosując równanie Schofielda—Rideal'a (12).

$$F a = F b + k T$$

$$\text{czyli } \frac{F a}{k T} = \frac{F b}{k T} + x$$

w którym: F = wyraża ciśnienie powierzchniowe ($\sigma_0 - \sigma$)

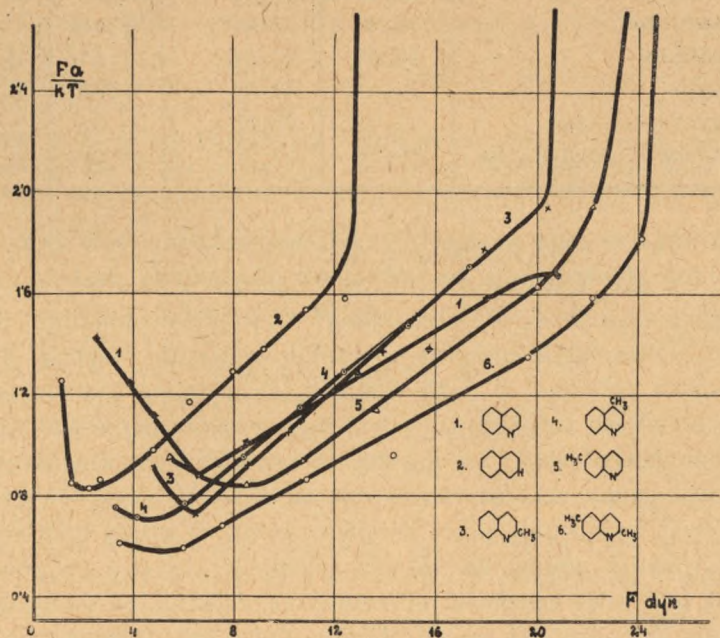
a = jest powierzchnią zajmowaną przez 1 drobinę w filmie,

b = jest najmniejszą powierzchnią zajmowaną przez drobinę w nasyconym filmie,

x = jest wartością proporcjonalną do sił kohezji, działających między drobinami zaadsorbowanymi.

Równanie to wyraża nam, że substancja zaadsorbowana zachowuje się na granicy faz roztwór/powietrze jak dwuwymiarowy, skompresowany gaz.

Korzystając z danych doświadczalnych wyliczono wartości: a i F i z kolei $\frac{F a}{k T}$ na podstawie których wykreślono zależność $\frac{F a}{k T}$ od F (rys. 7).



Rys. 7.

Z rysunku 7 widzimy, że badane substancje stosują się do równania Rideala w przedziale F od 7 do około 17, w którym występuje prostopadła zależność. Dla mniejszych wartości F odstępstwa są podobne jak dla gazów przy niskich ciśnieniach. Powyżej zaś wartości $F = 20$ krzywa wzrasta gwałtownie w górę.

Obliczając równanie prostej dla poszczególnych substancji otrzymujemy wartości b w \AA^2 i wartości x . Wartości te zestawiono poniżej w tabelce.

Wartość x dla gazów niewiele różni się od 1, a w pobliżu temperatury krytycznej jest ona mniejsza od 1. Z otrzymanych wartości x widać, że badane substancje znajdują się powyżej temperatury krytycznej, co oznacza, że film znajduje się w stanie gazowym. Odwrotność wartości x jest miarą sił kohezji między drobinami obok położonymi w filmie. Z otrzymanych danych wynika, że najsilniej przyciągają się wzajemnie drobiny chinaldyny, następnie 6 metylochinoliny, lepidyny itd., nasłabiej zaś i chinoliny.

Tabl. VI.

	N_{\max}	$\frac{1}{N_{\max}} 10^{-16}$	$b \cdot \text{\AA}^2$	x
chinolina	28,67	34,88	26,32	0,434
i-chinolina	19,01	52,61	36,48	0,566
chinaldyna	25,48	39,25	37,01	0,150
lepidyna	24,42	40,95	34,38	0,255
6,metylochinolina	32,92	30,38	29,61	0,180
2,6,dwumetylochinolina	36,10	27,70	23,00	0,258

Porównując ze sobą wartości b , czyli powierzchnie jakie zajmuje w filmie 1 drobina stwierdzamy, że i-chinolina, chinaldyna posiadają w przybliżeniu jednakowe przekroje około 36\AA^2 . Natomiast chinolina, 6 metylochinolina, 2,6 dwumetylochinolina i lepidyna wykazują wartości odmiennie, mało do siebie zbliżone. Z tego widzimy, że pomimo jednakowej grupy polarnej u badanych substancji nie jest powierzchnia zajmowana przez nie w filmie jednakowa, jak to ma miejsce w wypadku połączeń alifatycznych. Obok rodzaju grupy polarnej zwłaszcza w wypadku połączeń aromatycznych odgrywać będzie rolę także budowa i objętość grupy apolarnej, które mieć będą również wpływ na sposób orientacji drobin do powierzchni. Podstawnik metylowy zwiększa lub zmniejsza, zależnie od swego położenia w pierścieniu chinoliny, jej powierzchnię, a tym samym decyduje o bardziej prostopadłej względnie więcej nachylonej orientacji do powierzchni. Wartość powierzchni zajmowanych przez drobiny pochodnych chinoliny jest bliska wartościom, znalezionym dla pochodnych pirydyny, obie zaś nie wiele odbiegają od powierzchni, jaką znalazł Langmuir dla grupy polarnej w filmach nierozpuszczalnych.

Godnym uwagi jest, że znalezione wartości b i x dla chinoliny są prawie te same, jakie podaje w swej pracy Kozakiewicz i Uszakowa (13).

W tabelce VI umieszczono obok wartości powierzchni wyliczonej z równania Rideala także wartości powierzchni odpowiadające odwrotności Γ maks. Z porównania obu tych wielkości widzimy, że powierzchnie, jakie rzeczywiście drobiny w filmie zajmują są znacznie większe od wyliczonych. Niezgodność ta wynika stąd, że drobiny wskutek ruchów termicznych zajmują zawsze większą powierzchnię, aniżeli to wynika z równania Rideala.

L I T E R A T U R A

1. Frumkin A. — *Zf. f. phys. Chem.* 109, 34, 1924; 111, 190, 1924; 116, 485, 1925; 123, 321, 1934.
Kamieński B. — *Roczn. Chemii*: 1934, str. 194; 1937, str. 89 i 497; 1938, str. 600; *Bull. Acad. Pol.* 1935, str. 309; 1936, str. 133; 1937, str. 42.
Zapiór B. — *Roczn. Chemii*. 1938, str. 888; 1939, str. 333; *Bull. Acad. Pol.* 1947, str. 142 i 157.
Waksmundzki A. — *Roczn. Chem.* 1938, str. 865; *Annal. U. M. C. S.* Vol. I, nr 2, 3, 4; Vol. II, nr 6; Vol. III, nr 3.
Adam N. K. — *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford, 1941.
Rideal E. K. — *An Introduction to Surface Chemistry*, Cambridge, 1930.
Clark C. R., Degont J., Denard L., Dervichian D. G. — *Surface Chemistry*, str. 173 i 181, London, 1949.
 2. Langmuir J. — *J. A. C. S.* 38, 2221, 1916; 39, 1885, 1917.
 3. Waksmundzki A. — *Annal. U. M. C. S.* Vol. III, nr 3, 1948.
 4. Kamieński B. — *Bull. Acad. Pol.* str. 19, 1935.
 5. Waksmundzki A. — *l. c.*
 6. Frumkin A. — *Zf. f. phys. Chem.* 116, 480, 1925.
 7. Schofield a. Rideal — *Proc. Roy. Soc. A*, 109, 57, 1925.
 8. Sven Palitsch — *Zf. f. phys. Chem.* 147 A, 51, 1930.
 9. Gugenheim a. Adam — *Proc. Roy. Soc. A*, 134, 218, 1933.
 10. Rideal E. K. — *l. c.*, str. 59.
 11. Frumkin A. — *l. c.*
 12. Schofield a. Rideal — *Proc. Roy. Soc. A*, 109, 57, 1925; 160, 267, 1926.
 13. Kozakiewicz i Uszakowa — *Zf. f. phys. Chem.* 157 A, 188, 1931.
-

S U M M A R Y

The author measured the surface tension (σ) and the surface potential changes (ΔV) of the aqueous solutions of the quinoline and of some their methyl-derivates. The concentrations of solutions were investigated from the dilute state to the saturated.

The surface tension was measured by the stalagmometer at 25°C and the surface potential by the dynamic method with the use of Lindemann electrometer at the 18–20°C.

The following substances were investigated: quinoline, *i*-quinoline, lepidine, 6, methyl-quinoline and 2,6, dimethyl-quinoline. All this compounds have the purity: purissimum.

The examined solutions were the solutions of the above mentioned bases in 0,1 n KCl. These were so prepared, that at first the base hydrochloride was dissolved which then was neutralised by KOH, and the necessary amount of KCl was added and diluted by water.

The results of the measurements of the surface tension changes are contained in table I, and those of surface potentials in table II.

The lowering of the surface tensions is a function of concentration in the bulk. For saturated solution it reaches its maximum value. This maximal decrease of surface tension is characteristic for each capillar-active substance.

The surface potential increases with concentration up to the limiting value in more concentrated solutions. It was established that limiting value of surface potentials for the quinoline compounds is not common to all, as it is in the case of compounds of aliphatic homologous series. This fact has probably a connection with different values of vertical component of the electric moment for the oriented molecules.

The variation of the potential with the concentration: $\Delta V-c$ cannot be expressed by means of the Langmuir adsorption equation, for the relation: $1/\Delta V-1/c$ is not rectilinear. Instead the relation: $\log \Delta V - \log c$ appears as the family of like curves that are displaced in relation to each other. The size of this displacement can give a measure of the surface activity of the investigated substances. Comparing the magnitude of displacement it can be stated, that the surface activity of these aromatic compounds depends not only on the size of molecules, but also on their assymetric structure.

The course of the dependence $\sigma-c$ for the quinoline derivates does not agree with Szyszkowski's equation. The amount of adsorbed molecules per unit area (Γ) was calculated by means of Gibbs formula with using a graph

representing the surface tension plotted against logarithm of the concentration. The results of calculation are given in tables III, IV and V.

A graph, showing the variation Γ - c of some, investigated substances, gives the similar curves such as known in literature for the solutions: water-pyridine or water-ethyl alcohol. At first we observe the proportional increase of Γ values with bulk concentration, up to the reaching a maximum, and then a steady decrease which for saturated solutions comes close to the zero value. This happens so because the dependence $\sigma = \log c$ for concentrations close to the saturation point converges to a constant value and hence the expression $\frac{d\sigma}{d \log c}$ tends towards zero. The value Γ denotes the surface excess of the capillar active substance at the surface. The course of variation Γ - c means that the surface excess of the investigated substances starting from a certain level of concentration in the bulk, corresponding to the maximum, becomes smaller and smaller i. e. the saturation of surface film takes place slowly.

As concentration becomes saturated the ratio of the molecules in surface film to the increase in the bulk becomes smaller. Hence the difference between the whole concentration of the capillar-active substance in the film and in the bulk gets smaller, and finally this difference for the saturated solutions approaches zero. It should mean that in the saturated solutions the concentration of capillar active substance is the same in the bulk as in the surface layer.

We can get a viewpoint on the forming of the adsorbed film on the surface of solutions by comparing the values of Γ with the surface potential. At first, with the increase of Γ a strong increase of the surface potential takes place. For the concentrations, for which Γ reaches its maximum the potential of all substances approaches values of limiting potentials. Then, the diminishing increase of Γ corresponds to the diminishing increase of the surface potential. On this basis it can be stated that the build of the adsorbed film remains undisturbed, and what takes place is a continuous saturation of the adsorbed layer.

Applying the equation of Rideal and Schofield, it has been found that the films of investigated compounds are over the critical temperature i. e. are in the gaseous state. Solving the linear function of $\frac{F \cdot a}{k \cdot T} = F$ the areas occupying by the single oriented molecule in the surface layer (b) and the value of the cohesive forces ($1/x$) acting between adsorbed molecules have been calculated. The magnitudes of the areas occupied by single molecules

are different, in spite of their showing the same polar groups indicated by the methyl-quinoline derivatives. The reason of this fact lies probably in the difference of dimensions and structures of the apolar rest of the molecule.

The comparison of the areas per molecule, calculated from the Rideal equation and from the ratio: $\frac{1}{N \cdot \Gamma_{\max}}$ shows that the former are smaller, than the latter. This difference should be ascribed to the thermal motion of molecules in the surface film. The values of x , expressing the magnitude of cohesive forces between the adsorbed molecules are for several quinoline derivatives also different.