ANNALES

UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA LUBLIN-POLONIA

VOL. XXVIII, 33

SECTIO AA

1973

Instytut Chemii UMCS Zakład Chemii Fizycznej Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Wiesław WÓJCIK, Andrzej WAKSMUNDZKI

Zmiany własności powierzchniowych na granicy faz wodne roztwory normalnych kwasów i amin — n-oktan

Изменения поверхностных свойств на границе раздела водные растворы алифатических кислот и амин—n-октан

Changes in Surface Properties at the Interface Aqueous Solutions of Fatty Acids and Amins — n-Octane

W poprzednich pracach [1, 2] przedstawiono zmiany napięcia i potencjału na granicy faz ciecz — gaz zachodzące pod wpływem dodatku soli potasowych kwasów alifatycznych oraz chlorowodorków amin.

W procesie flotacji emulsyjnej obok granicy faz ciecz — gaz duże znaczenie posiada granica faz ciecz — ciecz. W przedłożonej pracy przedstawiono wyniki pomiarów zmian napięcia i potencjału na granicy faz ciecz — ciecz, zachodzących pod wpływem wymienionych wyżej anionowych i kationowych związków powierzchniowo aktywnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W przeprowadzonych doświadczeniach stosowano sole potasowe kwasów tłuszczowych i chlorowodorki amin zawierające w łańcuchu węglowodorowym następujące ilości atomów węgla: 8, 10, 12, 14, 16, 18. Poszczególne roztwory powierzchniowo aktywnych substancji sporządzano przez rozpuszczenie i rozcieńczenie ich (do odpowiednich stężeń) w 0,1 n KCl. *pH* roztworów mydeł potasowych doprowadzano wodorotlenkiem potasowym do wartości 10, a *pH* roztworów chlorowodorków — kwasem solnym do wartości 3 (\pm 0,02 jedn. *pH*). Świeżo destylowany oktan stosowano jako kolektor apolarny; celem wysycenia wodą pozostawiano go w butlach nad 0,1 n roztworem KCl o *pH* równym 10 i 3. Pomiary zarówno napięcia, jak i potencjału międzyfazowego wykonywano w temp. 20°C.

Napięcia międzyfazowe mierzono przy pomocy pipety Donnana. Do naczyńka wagowego, zawierającego określoną ilość roztworu powierzchniowo aktywnego związku, zanurzano stopkę stalagmometru i wyciskano z niego przy pomocy śruby mikrometrycznej, poruszającej tłok strzykawki lekarskiej, kroplę oktanu. Czas narastania jednej kropli wynosił 5 min. Napięcie międzyfazowe obliczano ze wzoru wyprowadzonego przez H a r kinsa i Browna [3], biorąc średni ciężar jednej kropli z 4—5 pomiarów. Wartość współczynnika korekcyjnego dla danej wartości $r/V^{1/3}$ (r - promień stopki stalagmometru, V - objętość kropli) odczytywanoz tablic O a kleya i Lanodo [4].

Pomiar potencjału międzyfazowego wykonywano metodą jonizacyjną [5]. Źródłem jonizującym był preparat promieniotwórczy Pu²³⁹ o aktywności 10 mC zawieszony w odległości 2 mm nad elektrodą zbiorczą. Stosowana metoda pomiarowa zakłada stałość potencjału na granicy faz oktan — powietrze. Zostało to potwierdzone przez pomiar napięcia powierzchniowego oktanu, który znajdował się w równowadze z roztworem substancji powierzchniowo aktywnej. Brak zmian napięcia powierzchniowego oktanu świadczył, że na jego swobodnej powierzchni nie zachodzi adsorpcja aktywnych cząsteczek. Zatem mierzone zmiany potencjału elektrycznego odnoszą się do granicy faz n-oktan — roztwór wodny. Technika pomiarów potencjału międzyfazowego niewiele różniła się od opisanego poprzednio [2] sposobu pomiaru potencjału powierzchni swobodnej. Naczyńko pomiarowe napełniano wodnym roztworem powierzchniowo aktywnej substancji, a na górę dolewano 4 ml oktanu. Z kolei podnoszono poziom roztworu, w wyniku czego następował przelew oktanu i na jego powierzchni wytwarzała się cienka (rzędu 1–2 mm) warstewka oktanu. We wszystkich przypadkach starano się otrzymać jednakową grubość tej warstewki. W ten sposób mierzono wartości potencjału dla różnych stężeń wodnych roztworów powierzchniowo aktywnej substancji.

Wyniki zmian napięcia międzyfazowego w funkcji logarytmicznej stężenia soli potasowych kwasów tłuszczowych i chlorowodorków amin przedstawiono odpowiednio na ryc. 1 i 2, a zmiany potencjału międzyfazowego na ryc. 5 i 6.

DYSKUSJA

N a pięcie międzyfazowe. Z krzywych przedstawionych na ryc. 1 i 2 wynika, że obniżka napięcia międzyfazowego zależy od stężenia i długości łańcucha węglowodorowego badanych powierzchniowo aktywnych substancji. Wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego od C₈ do C₁₂ (ryc. 1), a w przypadku kationowych związków powierzchniowo aktywnych od C₈ do C₁₄ (ryc. 2) zachodzi spadek napięcia międzyfazowego. Natomiast wyższe homologi (C₁₆ i C₁₈) powodują mniejszą obniżkę napięcia międzyfazowego niż homologi krótkołańcuchowe.



Ryc. 1. Zmiana napięcia międzyfazowego w funkcji logarytmicznej stężenia soli potasowych kwasów: kaprylowego (C₈), kaprynowego (C₁₀), laurynowego (C₁₂), mirystynowego (C₁₄), palmitynowego (C₁₆) i stearynowego (C₁₈)



Ryc. 2. Zmiana napięcia międzyfazowego w funkcji logarytmicznej stężenia chlorowodorków: oktyloaminy (C₈), decyloaminy (C₁₀), dodecyloaminy (C₁₂), tetradecyloaminy (C₁₄), heksadecyloaminy (C₁₆), oktadecyloaminy (C₁₈)

W celu zobrazowania wpływu ciężaru cząsteczkowego badanych substancji na zmiany napięcia międzyfazowego przedstawiono zależność tych zmian (przy jednakowych stężeniach molowych) od ilości atomów węgla

323

w cząsteczce. Zależność tę ilustrują ryc. 3 i 4 odpowiednio dla soli potasowych kwasów tłuszczowych i chlorowodorków amin. Maksymalną obniżkę napięcia międzyfazowego otrzymuje się w przypadku anionowych oraz kationowych substancji wobec homologu C_{14} (ryc. 3 i 4). Obserwowane zmniejszanie się aktywności powierzchniowej na granicy faz ciecz ciecz, w przypadku długołańcuchowych homologów powyżej C_{14} można wyjaśnić różną szybkością dyfuzji cząsteczek do tej granicy faz [6, 7] lub



Ryc. 3. Zmiana napięcia międzyfazowego dla jednakowych stężeń soli potasowych kwasów tłuszczowych w funkcji liczby atomów węgla w łańcuchu



Ryc. 4. Zmiana napięcia międzyfazowego dla jednakowych stężeń chlorowodorków amin alifatycznych w funkcji liczby atomów węgla w łańcuchu

istnieniem bariery energetycznej [8, 9], którą muszą pokonać zarówno adsorbujące się, jak i desorbujące się cząsteczki. Dodatkowo może się jeszcze nakładać wzajemne oddziaływanie cząsteczek oktanu z łańcuchami węglowodorowymi związków powierzchniowo aktywnych i zmiana wielkości adhezji między oktanem i wodą.

Elektryczny potencjał międzyfazowy. W badanym układzie n-oktan — roztwory wodne substancji powierzchniowo aktywnych mamy do czynienia z fazą o wysokiej stałej dielektrycznej, jaką jest woda, oraz z oktanem, który nie wykazuje większych własności dielektrycznych. Mając powyższe na uwadze, należy przypuszczać, że charakter zmian potencjału oraz mechanizm procesu adsorpcji będzie podobny do procesów zachodzących na powierzchni swobodnej.

Przebieg krzywych zmian potencjału międzyfazowego od stężenia, zarówno soli potasowych kwasów tłuszczowych (ryc. 5), jak i chlorowodorków amin (ryc. 6), jest w zasadzie analogiczny. Przebieg ten jest podobny do zmian potencjału na powierzchni swobodnej roztworów wodnych [2]. Różnica polega tylko na wielkości zmian, które są znacznie mniejsze na granicy faz ciecz — ciecz aniżeli na granicy faz ciecz — gaz. Można to tłumaczyć mniejszą tu różnicą własności dielektrycznych graniczących faz.

Z porównania przebiegu zmian potencjału elektrycznego (ryc. 5 i 6) wynika, że przy niskich stężeniach chlorowodorki amin zmieniają go w przeciwnym kierunku do odpowiednich zmian wywołanych przez sole potasowe kwasów tłuszczowych. Dopiero przy wyższych stężeniach kierunki zmian w obu przypadkach są jednakowe. To odmienne zachowanie się soli potasowych kwasów tłuszczowych w stosunku do amin tłumaczy się następująco. Analogicznie jak na granicy faz ciecz — gaz, tak też i na gra-



Ryc. 5. Zmiany elektrycznego potencjału międzyfazowego w funkcji logarytmu stężenia soli potasowych kwasów: kaprylowego (C₈), kaprynowego (C₁₀), laurynowego (C₁₂), mirystynowego (C₁₄), palmitynowego (C₁₆) i stearynowego (C₁₈)



Ryc. 6. Zmiany elektrycznego potencjału międzyfazowego w funkcji logarytmicznej stężenia chlorowodorków: oktyloaminy (C_8) , decyloaminy (C_{10}) , dodecyloaminy (C_{12}) , tetradecyloaminy (C_{14}) , heksadecyloaminy (C_{16}) , oktadecyloaminy (C_{18})

nicy faz ciecz — ciecz, całkowity skok potencjału determinowany jest różnicą wartości potencjału w jonowej i dipolowej warstwie elektrycznej, które pochodzą od zaadsorbowanych jonów substancji powierzchniowo aktywnej i od zorientowanych dipoli wody. Dipole wody orientują się na powierzchni dodatnim biegunem (o gęstszym polu) do ośrodka o wyższej stałej dielektrycznej. Natomiast adsorbujące się jony mydeł orientują się przeciwnie w stosunku do zorientowanych drobin wody, gdyż od strony wody grupa karboksylowa ma ładunek ujemny. Stąd w przypadku mydeł kierunki pola elektrycznego pochodzące od wody i adsorbujących się cząsteczek są sobie przeciwstawne [2, 10].

W przypadku chlorowodorków amin kierunek pola elektrycznego, zarówno w warstwie dipolowej, jak i jonowej, jest zgodny ze sobą, gdyż grupa aminowa od strony wody ma ładunek dodatni. Przyjęcie tego schematu tłumaczy dobrze wyniki eksperymentalne przedstawione na ryc. 5 i 6, gdzie wartości zmian potencjału wobec chlorowodorków amin są znacznie wyższe w porównaniu z analogicznymi zmianami wobec mydeł potasowych. Podobnie jak w przypadku granicy faz ciecz — gaz [2] wartość zmian potencjału rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego do homologów C_{12} i C_{14} , a następnie dla wyższych homologów zmiany te stają się coraz mniejsze. Takie zachowanie może być wyjaśnione w oparciu o różną szybkość dyfuzji cząsteczek do granicy faz [6, 7] lub istnioniem bariery energetycznej [8, 9].

WNIOSKI

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że aktywność powierzchniowa na granicy faz roztwory wodne — n-oktan przebiega w sposób analogiczny jak na granicy faz ciecz — gaz dla badanych szeregów homologicznych kwasów i amin. Zachodzące zmiany na granicy faz ciecz — ciecz różnią się w stosunku do granicy ciecz — gaz tylko co do wielkości.

Analogiczne obniżki napięcia międzyfazowego obserwuje się od C_8 do C_{12} lub C_{14} , natomiast dla wyższych homologów C_{16} i C_{18} obniżka ta jest coraz mniejsza (ryc. 3 i 4). Zmniejszanie aktywności w odniesieniu do homologów wyższych od C_{14} tłumaczy się z jednej strony różną szybkością dyfuzji cząsteczek do granicy faz, z drugiej zaś — istnieniem pewnej bariery energetycznej. Podobnie przebiegają zmiany potencjału elektrycznego dla badanych związków ze wzrostem długości ich łańcucha. Zaobserwowano także, że kierunek zmian potencjału przy niskich stężeniach wobec chlorowodorków amin jest przeciwny do zmian zachodzących wobec mydeł potasowych kwasów tłuszczowych. To odmienne zachowanie się chlorowodorków amin i mydeł potasowych pochodzi stąd, że cząsteczki amin orientując się wytwarzają pole elektryczne zgodne z orientacją dipoli wody, natomiast w przypadku mydeł wektory pola elektrycznego w tych warstwach elektrycznych są przeciwnie skierowane.

PIŚMIENNICTWO

- 1. Waksmundzki A., Wójcik W.: Roczniki Chem. 47, 381 (1973).
- 2. Wójcik W., Waksmundzki A.: Roczniki Chem. 47, 579 (1973).
- 3. Harkins W. D., Brown F. E.: Ann. Soc. 41, 499 (1919).
- 4. Lanodo J. L., Oakley H. T.: J. Coll. Sci. 25, 526 (1967).
- 5. Kamieński B., Czarnecki J.: Bull. Acad. Polon Sci. 12, 407 (1964).
- 6. Ward A. F. H., Tordai L.: J. Chem. Phys. 14, 453 (1946).
- 7. Ross S.: J. Am. Chem. Soc. 67, 990 (1945).
- Ward A. F. H.: Surface Chemistry. Butterw. Scien. Public. London 1949, s. 55.
- 9. Dervichian D. G.: Kolloid-Z. 146, 96 (1956).
- 10. Zapiór B.: Zeszyty Naukowe UJ. Prace Chemiczne 6, 39 (1961).

PESIOME

В настоящей работе приводятся измерения изменений, происходящие в напряжении и межфазном потенциале на границе раздела вода — n-октан под влиянием катионных и анионных поверхностно-активных вешеств. В эксперименте применялись калиевые соли жирных кислот и хлороводородов алифатичечских аминов со следующим количеством атомов углерода в углеродной цепи: 8, 10, 12, 14, 16 и 18.

Измерения межфазного напряжения проводились весово-объемным методом, а измерения межфазного потенциала — ионизационным методом, применяя в качестве источника активного излучения Pu²³⁹.

Изменения напряжения и межфазного потенциала растут вместе с увеличением длины углеродной цепи от C₈ до C₁₄, потом уменьшаются до следующих гомологов. Такое явление можно объяснить разной скоростью дифузии частиц к границе раздела или существованием энергетического барьера.

Так же как на границе раздела жидкость — газ, направление изменений потенциала для малых концентраций хлороводородов является противоположным направлению изменений в присутствии калиевых солей жирных кислот. Такие изменения можно объяснить разным направлением электрического поля адсорбированных ионов к диполям воды. В случае хлороводородов аминов направления электрического поля, вызванного этим фактором, являются сходными.

SUMMARY

In the paper the influence of anionic and cationic surfactants on the interfacial tension and interface electric potential at water-n-octane interface were presented. Potassium salts of long chain fatty acids and hydrochlorides of aliphatic amines consisting of 8, 10, 12, 14, 16 and 18 carbon atoms were used as the anionic and cationic agents, respectively.

The measurements of interfacial tension were carried out by the drop weight — volume method and interface electric potential measurements by ionization methods using Pu-239 as the radioactivity source. Both interfacial tension and interfacial potential changes increase as the number of carbon atoms in the chain increases up to C_{14} , and then both parameters decrease. It is explained by the different velocity of diffusion of the molecules towards the interface or by an energy barrier at the interface.

At a low concentration region the interface potential vs. concentration of aliphatic amines changes are opposite to those vs. potassium salts of long chain fatty acids. That is similiar as on the gasliquid interface. It is explained by the opposite orientation of fatty acid ions and water dipoles at the interface, and the parallel orientation of amine ions and water dipoles at the interface.

328