

Z Zakładu Chemii Fizycznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S.  
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Jarosław OŚCIK, Anna BARCICKA

**Napięcie powierzchniowe a lepkość układów  
dwuskładnikowych pirydyny oraz chinoliny z alkoholami  
alifatycznymi**

**Поверхностное натяжение а вязкость  
двухкомпонентных систем пиридина а также  
хинолина с алифатическими спиртами**

**Surface tension and viscosity of binary mixtures of  
pyridine and quinoline with aliphatic alcohols**

Zagadnieniem zależności pomiędzy lepkością a napięciem powierzchniowym czystych cieczy zajmowano się już niejednokrotnie. Badania te wykazały, że dla niektórych cieczy nieasocjujących znajduje się prostą zależność (1)  $\sigma \propto \sqrt{\eta}$ , natomiast dla innych zależność ta wyraża się funkcją bardziej złożoną. C. A. Buehler (2) badając ciecze organiczne stwierdził, że dla 32 z nich zależność pomiędzy  $\sigma$  a  $\eta$  można ująć empirycznym równaniem

$$\sigma^{1/4} = \frac{\log(\log\eta) + 2,9}{I/P}$$

w którym napięcie powierzchniowe  $\sigma$  wyrażone jest w dynach na centymetr, współczynnik lepkości  $\eta$  w milipuazach, P jest parachorem danej cieczy, zaś I stałą.

Badania nad ciekłymi układami dwuskładnikowymi wykazały przebieg charakterystyczny przebieg zależności współczynnika lepkości od składu (3). Z drugiej strony napięcie powierzchniowe wykazuje też

charakterystyczną zależność od zmian stężeń jednego ze składników danego układu (4). Ponieważ w obu tych zjawiskach dużą rolę odgrywają między innymi wielkości sił międzymolekularnych (5) nasuwa się pytanie czy istnieje między nimi jakiś ogólny związek w ciekłych układach dwuskładnikowych w całym zakresie stężeń obu składników.

### Część doświadczalna

Celem przynajmniej orientacyjnej odpowiedzi na wyżej postawione zagadnienie, będące tematem niniejszej pracy, zmierzono napięcie powierzchniowe i lepkość kilku układów dwuskładnikowych:

pirydyna — niższe alkohole alifatyczne,  
chinolina — niższe alkohole alifatyczne.

W szczególności zajęto się następującymi układami:

pirydyna — metanol	chinolina — metanol
pirydyna — etanol	chinolina — etanol
pirydyna — izopropanol	chinolina — izopropanol
pirydyna — izobutanol	chinolina — izobutanol
pirydyna — izopentanol	chinolina — izopentanol

oraz dodatkowo:

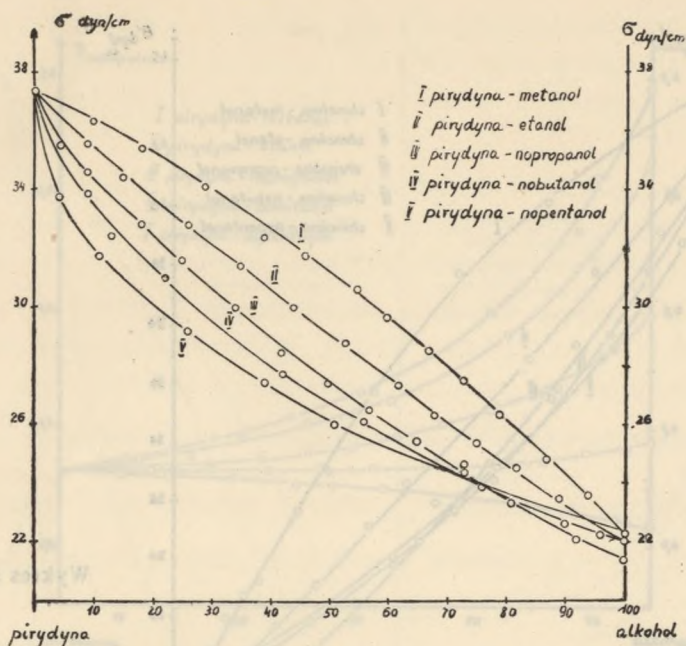
pirydyna — benzen  
pirydyna — toluen  
chinolina — benzen  
chinolina — toluen.

Napięcie powierzchniowe mierzono metodą maksymalnego ciśnienia baniek (6) w temp. 25°C. W tej samej temperaturze i przy takim samym składzie układu mierzono lepkość posługując się lepkością mierzem Ostwalda.

Wyniki pomiarów zależności napięcia powierzchniowego od składu (w procentach molowych) dla układów pirydyny z alkoholami alifatycznymi przedstawiono na wykresie 1. Podobne wyniki dla układów chinoliny z alkoholami przedstawia wykres 2.

Napięcie powierzchniowe pirydyny jak również chinoliny za dodatkiem alkoholu ulega obniżeniu, tym silniej im wyższy ciężar drobinowy dodawanego alkoholu. Krzywe wykazujące przebieg zmian napięcia powierzchniowego od składu mają podobny charakter dla prawie wszystkich badanych układów. Jedynie układy: pirydyna —





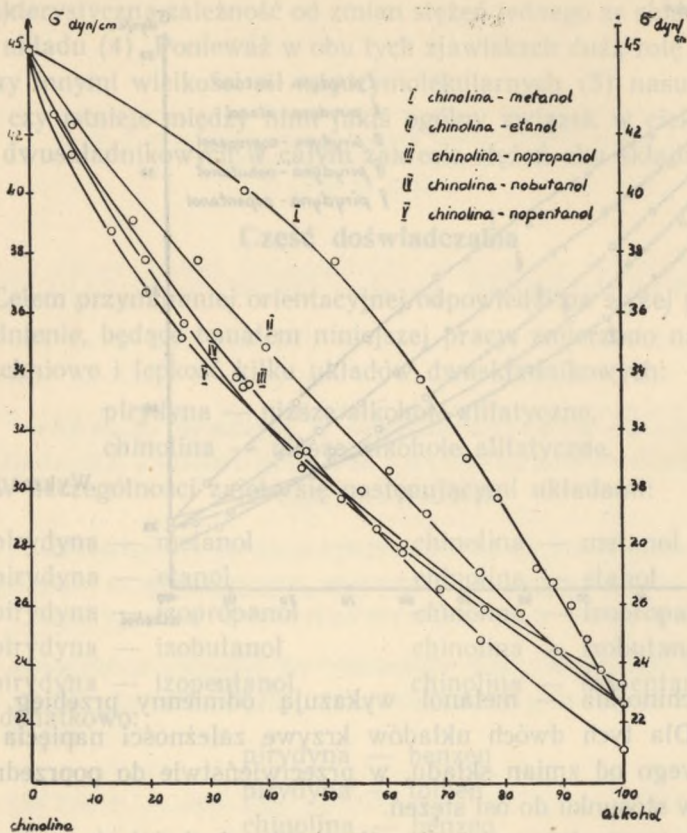
Wykres 1.

metanol i chinolina — metanol wykazują odmienny przebieg tych krzywych. Dla tych dwóch układów krzywe zależności napięcia powierzchniowego od zmian składu, w przeciwieństwie do poprzednich, są wklęsłe w stosunku do osi stężeń.

Wyniki pomiarów zmian współczynnika lepkości (wyrażonego w jednostkach bezwzględnych — centypuazach) od stężenia (w procentach molowych) dla układów pirydyna — alkohole przedstawiono graficznie na wykresie 3, zaś dla układów chinolina — alkohole na wykresie 4.

Zmiany współczynnika lepkości w zależności od składu mieszaniny wykazują pewną prawidłowość jedynie w przypadku układów pirydyny z alkoholami alifatycznymi. W układzie pirydyna — metanol następuje obniżka lepkości za dodatkiem alkoholu. W układzie pirydyna — etanol i dalszych dodatek alkoholu podwyższa lepkość układu i to tym bardziej im większy jest ciężar drobinowy tego alkoholu.

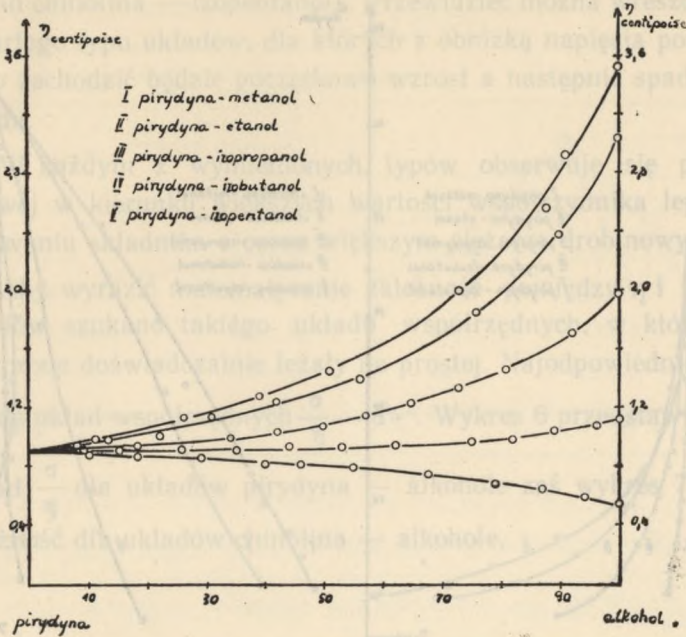
W układach chinoliny z alkoholami alifatycznymi zmiany współczynnika lepkości w zależności od składu nie wykazują podobnych prawidłowości. Przebieg powyższych krzywych posiada dla każdego alkoholu inny charakter. Na ogół dla układów chinoliny z alkoholami



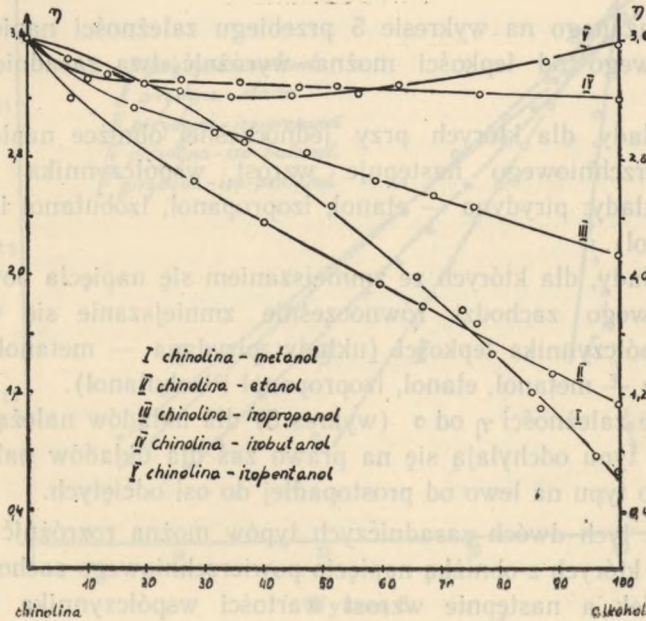
od metylowego do izobutyłowego zachodzi obniżenie lepkości za dodatkiem alkoholu do układu. W układzie chinolina — alkohol izoamylowy początkowe zwiększenie stężenia alkoholu w układzie wywołuje obniżkę lepkości, zaś przy wyższych stężeniach (począwszy od ok. 35%) następuje wzrost współczynnika lepkości.

Z kolei przedstawiono zależność napięcia powierzchniowego od wielkości współczynnika lepkości poszczególnych badanych układów, odkładając dla danego składu mieszaniny na osi odciętych wartość współczynnika lepkości  $\eta$  zaś na osi rzędnych wartość napięcia powierzchniowego  $\sigma$ . W ten sposób na wykresie 5 otrzymano zależność  $\eta$  od  $\sigma$  dla badanych układów.

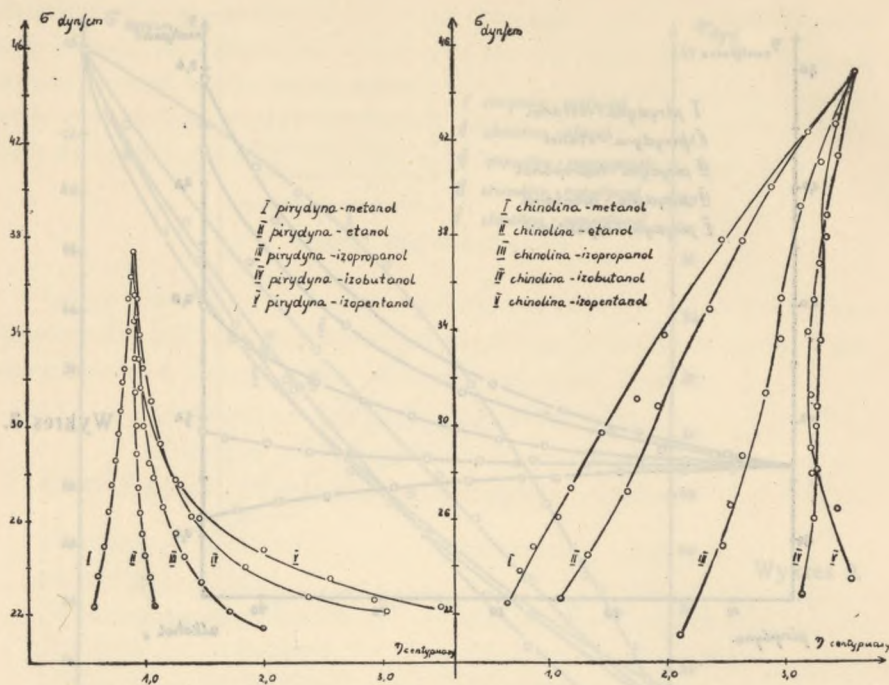




Wykres 3.



Wykres 4.



Wykres 5.

Z pokazanego na wykresie 5 przebiegu zależności napięcia powierzchniowego od lepkości można wyróżnić dwa zasadnicze typy układów:

1. Układy, dla których przy jednoczesnej obniżce napięcia powierzchniowego następuje wzrost współczynnika lepkości (układy: pirydyna — etanol, izopropanol, izobutanol i izopentanol).
2. Układy, dla których ze zmniejszaniem się napięcia powierzchniowego zachodzi równocześnie zmniejszanie się wartości współczynnika lepkości (układy: pirydyna — metanol, chinolina — metanol, etanol, izopropanol i izobutanol).

Krzywe zależności  $\eta$  od  $\sigma$  (wykres 5) dla układów należących do pierwszego typu odchylają się na prawo zaś dla układów należących do drugiego typu na lewo od prostopadłej do osi odciętych.

Oprócz tych dwóch zasadniczych typów można rozróżnić jeszcze układy, dla których z obniżką napięcia powierzchniowego zachodzi najpierw spadek a następnie wzrost wartości współczynnika lepkości

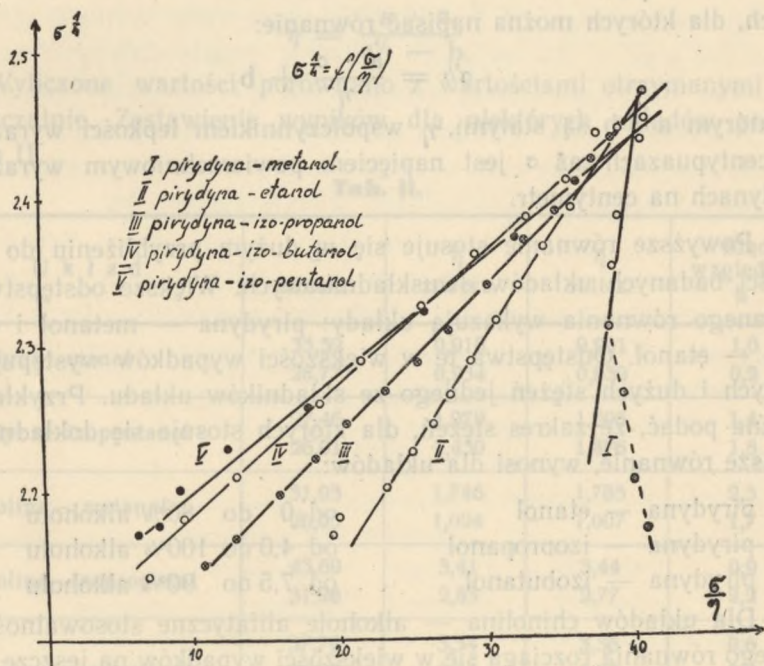


(układ chinolina — izopentanol). Przewidzieć można wreszcie istnienie czwartego typu układów, dla których z obniżką napięcia powierzchniowego zachodzić będzie początkowo wzrost a następnie spadek lepkości układu.

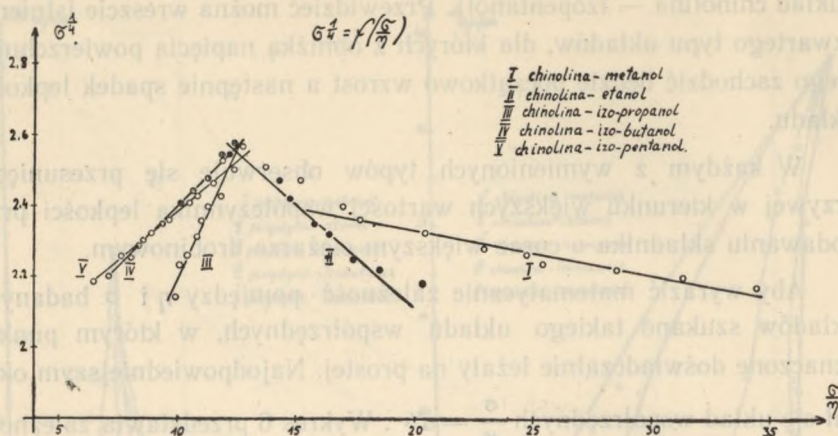
W każdym z wymienionych typów obserwuje się przesunięcie krzywej w kierunku większych wartości współczynnika lepkości przy dodawaniu składnika o coraz większym ciężarze drobinowym.

Aby wyrazić matematycznie zależność pomiędzy  $\eta$  i  $\sigma$  badanych układów szukano takiego układu współrzędnych, w którym punkty oznaczone doświadczalnie leżały na prostej. Najodpowiedniejszym okazał się układ współrzędnych  $\frac{\sigma}{\eta} - \sigma^{1/4}$ . Wykres 6 przedstawia zależność

$\sigma^{1/4}$  od  $\frac{\sigma}{\eta}$  dla układów pirydyna — alkohole zaś wykres 7 taką samą zależność dla układów chinolina — alkohole.



Wykres 6.



Wykres 7.

Jak widać z wykresów w podanym układzie współrzędnych zależność  $\sigma^{1/4}$  od  $\frac{\sigma}{\eta}$  wyraża się dla badanych układów w postaci linii prostych, dla których można napisać równanie:

$$\sigma^{1/4} = \frac{a \cdot \sigma}{\eta} + b$$

w którym  $a$  i  $b$  są stałymi,  $\eta$  współczynnikiem lepkości wyrażonym w centypuazach zaś  $\sigma$  jest napięciem powierzchniowym wyrażonym w dynach na centymetr.

Powyższe równanie stosuje się w dużym przybliżeniu do większości badanych układów dwuskładnikowych. Większe odstępstwa od podanego równania wykazują układy: pirydyna — metanol i chinolina — etanol. Odstępstwa te w większości wypadków występują dla małych i dużych stężeń jednego ze składników układu. Przykładowo można podać, że zakres stężeń, dla których stosuje się dokładnie powyższe równanie, wynosi dla układów:

pirydyna — etanol	od 0 do 80% alkoholu
pirydyna — izopropanol	od 4,0 do 100% alkoholu
pirydyna — izobutanol	od 7,5 do 90% alkoholu

Dla układów chinolina — alkohole alifatyczne stosowalność podanego równania rozciąga się w większości wypadków na jeszcze większy zakres stężeń.



Tabela I podaje wyliczone wartości stałych a i b dla podanych układów dwuskładnikowych:

Tab. I.

Alkohol	P i r y d y n a		C h i n o l i n a	
	a	b	a	b
Metanol	$8,750 \cdot 10^{-2}$	— 1,034	$— 2,60 \cdot 10^{-2}$	2,929
Etanol	$1,515 \cdot 10^{-2}$	1,849	$— 4,80 \cdot 10^{-2}$	3,083
Izopropanol	$1,060 \cdot 10^{-2}$	2,013	$14,00 \cdot 10^{-2}$	0,792
Izobutanol	$0,8799 \cdot 10^{-2}$	2,097	$6,50 \cdot 10^{-2}$	1,747
Izopentanol	$0,8685 \cdot 10^{-2}$	2,105	$6,20 \cdot 10^{-2}$	1,774

Otrzymane równanie ujmujące zależność napięcia powierzchniowego od lepkości badanych ciekłych układów dwuskładnikowych sprawdzono obliczając szereg wartości współczynnika lepkości na podstawie zmierzonych wartości napięć powierzchniowych według wzoru:

$$\eta = \frac{a \cdot \sigma}{\sigma^{1/2} - b}$$

Wyliczone wartości porównano z wartościami otrzymanymi doświadczalnie. Zestawienie wyników dla niektórych układów podaje tabela II.

Tab. II.

U k ł a d	$\sigma$ zmierz.	$\eta$ zmierz.	$\eta$ oblicz.	Błąd względny %
Pirydyna—etanol	35,52	0,910	0,901	1,0
	28,77	0,934	0,932	0,2
Pirydyna—izopentanol	27,46	1,279	1,296	1,4
	26,01	1,450	1,476	1,8
Chinolina — metanol	31,03	1,746	1,785	2,3
	26,05	1,024	1,007	1,7
Chinolina—izopropanol	43,69	3,41	3,44	0,9
	31,26	2,83	2,77	2,2
Chinolina—izobutanol	37,79	3,34	3,36	0,6
	35,63	3,33	3,33	0,0
	30,65	3,27	3,17	3,2

Z porównania wyliczonych i zmierzonych wartości współczynnika lepkości, widać, że są one zgodne w granicach błędu doświadczalnego.

Celem przekonania się czy znaleziona zależność  $\eta$  od  $\sigma$  rozciąga się także na inne układy, zbadano dodatkowo napięcie powierzchniowe i lepkość układów:

pirydyna — benzen  
 pirydyna — toluen  
 chinolina — benzen  
 chinolina — toluen

Zależność  $\sigma^{1/4}$  od  $\frac{\sigma}{\eta}$  dla tych układów wykazuje także przebieg liniowy, co dowodzi, że układy te stosują się w pewnych granicach do otrzymanego równania.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wykazano, że zależność  $\eta$  od  $\sigma$  ciekłych układów dwuskładnikowych można ująć w dość proste równanie. Nieznaczne odstępstwa od tego równania występują wśród badanych układów jedynie w niewielu przypadkach dla niskich i wysokich stężeń jednego ze składników.

Nie można twierdzić, że znalezione empirycznie równanie ujmujące zależność  $\eta$  od  $\sigma$  dla badanych układów dwuskładnikowych posiada charakter ogólny, do którego stosować się będą wszystkie inne układy.

Zależność zmian napięcia powierzchniowego od zmian lepkości układu jest zagadnieniem o dużym znaczeniu w przypadku olejów smarowych będących mieszaninami wieloskładnikowymi.

Użyte do pracy alkohole: metylowy, izopropylowy, izoamylowy oraz pirydyna, benzen i toluen były produkcji krajowej chemicznie czyste, zaś chinolina i alkohol izobutyłowy pochodziły z firmy B. D.H. (Laboratory Reagent). Bezwodny etanol otrzymano przez odwodnienie handlowego alkoholu etylowego.




## L I T E R A T U R A

1. Chanavatti A. S. — J. Indian Chem. Soc. 23, 243, 1946.
2. Buehler C. A. — J. Phys. Chem. 42, 1207, 1938.
3. Dunstan A. E. i Thole F. B. — J. Chem. Soc. 95, 1556, 1909.  
Wagner J. — Z. physik. Chem., 46, 867, 1903  
Kendal J. i Monroe K. P. — J. Am. Chem. Soc., 39, 1802, 1917.  
Bingham E. C. i Jackson R. F. — Sci. Pap. Bur. Stand. No 298, 1917.
4. Traube J. — Ber. 17, 2294, 1884; J. prakt. Chem., 31, 177, 1885; 34, 292, 1886; 34, 515 1886; Ann. 265, 27, 1891.  
Whatmough — Z. physik, Chem., 39, 129, 1902.
5. Лепкоść а силы міжзмолекуларне:  
Сноек I. L. — Phys. Zf, 35, 911, 1934.  
Erria I. — Z. physik. Chem., 138, 322, 1928; 140, 273, 1929.  
Bingham G. — Phys. Rev., 36, 381, 1930.  
Натяжение поверхностное а силы міжзмолекуларне:  
Trieschman H. G. — Z. physik. Chem. (3), 29, 328, 1935; 33, 283, 1936.  
Margenau H. — Phys. Rev. (2), 38, 365, 1931.  
Kassel i Muskat — Phys. Rev. (2), 40, 627, 1932.
6. Sugden S. — J. Am. Chem. Soc. 121, 858, 1922; 125, 29, 1924.

## Р Е З Ю М Е

1. Измерено поверхностное натяжение (схема 1 и 2) и вязкость (сх. 3 и 4) двухкомпонентных жидких систем:

пиридин — нижние алифатические спирты

хинолин — нижние алифатические спирты

в полном пределе концентраций обоих компонентов. Добавочно измерено те же величины для систем:

пиридин — бензол      хинолин — бензол

пиридин — толуол      хинолин — толуол

2. Исследовано зависимость между поверхностным натяжением и вязкостью пиридинных и хинолиновых систем с алифатическими спиртами (сх. 5). Различено два основных типа:

1. Системы для которых при одновременном обнижении поверхностного натяжения поступает одновременное увеличение коэффициента вязкости (система: пиридин-этанол, изопропанол, изобутанол).

2. Системы, для которых понижение поверхностного натяжения происходит одновременно с уменьшением коэффициента вязкости (системы: пиридин-метанол, хинолин — метанол, этанол, изопропанол и изобутанол).

Кроме выше упомянутых двух основных типов можно выделить еще третий тип систем, для которых с понижением поверхностного натяжения происходит в начале уменьшение а затем увеличение коэффициента вязкости (система: хинолин - изопентанол).

Предусмотрена также возможность существования четвертого типа систем, для которых с понижением поверхностного натяжения произойдет сперва увеличение, а потом уменьшение вязкости системы.

3. Путем подбора системы координат, в которых пункты найдены эмпирически укладываются по прямой (сх. 6 и 7), исследованную зависимость между поверхностным натяжением а вязкостью выражено при помощи эмпирического уравнения

$$\sigma \cdot \eta = \frac{a \cdot \sigma}{\eta} + b$$

в котором а и b обозначают постоянные,  $\eta$ —это коэффициент вязкости, выраженный в центипуазах, а  $\sigma$  это поверхностное натяжение в дин/см.

Таблица 1 представляет цифры постоянных а и b высчитанных для данных систем.

4. Полученное уравнение проверено вычислением нескольких величин  $\eta$  из данных величин  $\sigma$  и сравнением их с цифрами полученными путем опытов. Эти цифры оказались сходными в пределах испытательных ошибок.

Более значительные отклонения от полученного уравнения выступают в данных при низких и высоких концентрациях одного из компонентов.

5. Сконстатировано, что к системам пиридина и хинолина с бензолом и толуолом применимо также полученное уравнение.



## SUMMARY

1. Surface tension (diagrams 1 and 2) and viscosity (diagrams 3 and 4) of liquid binary solutions of

pyridine — lower aliphatic alcohols

quinoline — lower aliphatic alcohols

in the whole range of concentrations of both components were determined. Additionally these values were determined also for systems

pyridine — benzene

pyridine — toluene

and

quinoline — benzene

quinoline — toluene

2. Studies were conducted on the relation between surface tension and viscosity of pyridine and quinoline systems with aliphatic alcohols (diagram 5) and two cardinal types were differentiated:

1) Systems in which simultaneously with a decrease of the surface tension follows an increase of the viscosity coefficient (systems: pyridine — ethanol, isopropanol, isobutanol and isopentanol).

2) Systems in which a decrease of surface tension is at the same time accompanied by a decrease of the value of the coefficient of viscosity (systems: pyridine — methanol, quinoline — menthanol, ethanol, isopropanol, isobutanol).

Besides these two cardinal types a third type of systems was differentiated, in which a decrease of the surface tension is followed at first by a decrease and next an increase of the viscosity coefficient (system quinoline — isopentanol). Finally the possibility of a fourth type of systems was foreseen, in which with the decrease of the surface tension there will be initially an increase and next a decrease of the viscosity of the system.

3. By taking a system of coordinates, on which the experimentally determined points are arranged along a straight line (diagram 6 and 7) the investigated relation between the surface tension and viscosity was expressed by means of the empiric equation:

$$\sigma^{1/4} = \frac{a \cdot \sigma}{\eta} + b$$

in which  $a$  and  $b$  are constants,  $\eta$  = coefficient of viscosity expressed in centipoises and  $\sigma$  = denotes surface tension, expressed in dynes/cm. Table I gives the values of the constants  $a$  and  $b$  for the investigated systems.

4. The obtained equation was confirmed by calculating several values of  $\eta$  from given values of  $\sigma$  and by comparing them with experimentally arrived values. These values show an agreement within the lines of an experimental error. Major deflections from the obtained equation appear in the investigated systems for low and high concentrations of one of the components.

It was stated that systems of pyridine and quinoline with benzene and toluene conform also to the obtained equation.