
Z Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
i z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmacji AM w Lublinie
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Maria KOWALCZYK,
Zbigniew RATAJEWICZ

**Zmiany potencjału elektrycznego i napięcia powierzchniowego
w układzie trójskładnikowym woda-pirydyna-n-heksanol**

**Изменение электрического потенциала и поверхностного натяжения
в тройной системе: вода — пиридин — n-гексанол**

**Changes of the Electric Potential and of the Surface Tension
in the Ternary System: Water-Pyridine-n-Hexanol**

Prowadzono dotychczas obszerne badania nad wpływem stężenia substancji powierzchniowo-aktywnych na własności powierzchniowe roztworu dla układów dwuskładnikowych. Układy praktycznie stosowane są jednak zwykle znacznie bardziej złożone, dlatego też pojawia się coraz więcej prac dotyczących układów zawierających trzy i więcej składników.

Kilku autorów zbadało izotermy adsorpcji substancji powierzchniowo-aktywnych z roztworów trójskładnikowych na stałych adsorbentach [1—3]. Inni znów zmiany lepkości i napięcia powierzchniowego roztworów trój- i więcej składnikowych, zawierających sole wyższych kwasów tłuszczowych, uzależniali od rodzaju i ilości powstających micelli [4—8]. Pomiarami napięcia powierzchniowego w rzeczywistych roztworach trójskładnikowych zajmowali się Harrold [9], oraz Ross i Epstein [10], natomiast Łazariew i Semenczenko [11] rozważyli teoretycznie wpływ stężeń substancji powierzchniowo-aktywnej i powierzchniowo-nieaktywnej na napięcie powierzchniowe w układzie trójskładnikowym. Zależność między adsorpcją z układów trójskładnikowych a adsorpcją z odpowiednich układów dwuskładnikowych była przedmiotem badań Ościka [12—14].

Na podstawie tych nielicznych prac nie można było dokonać uogólnienia w formie przybliżonych choćby reguł. Z tego powodu wydaje się celowe podjęcie doświadczalnych badań dla uzyskania większego materiału, na którego podstawie można by się w przyszłości pokusić o syntetyczne ujęcie zmian powierzchniowych, zachodzących w układach bardziej złożonych.

W przypadku rzeczywistych roztworów zmiany własności powierzchniowych możemy mierzyć w formie zmian napięcia powierzchniowego i elektrycznego potencjału powierzchniowego. Celem niniejszej pracy było zbadanie zmian napięcia powierzchniowego i elektrycznego potencjału powierzchniowego w rzeczywistych roztworach trójskładnikowych. Przeprowadzono pomiary dla układu woda—pirydyna—n-heksanol. Zakres mierzonych stężeń ograniczony był rozpuszczalnością heksanolu w wodzie i w wodnych roztworach pirydyny. Pomiary te są kontynuacją i rozszerzeniem na układy trójskładnikowe wcześniejszych prac dotyczących pomiarów napięć powierzchniowych i elektrycznych potencjałów powierzchniowych w roztworach wodnych pirydyny i jej pochodnych [15—22].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

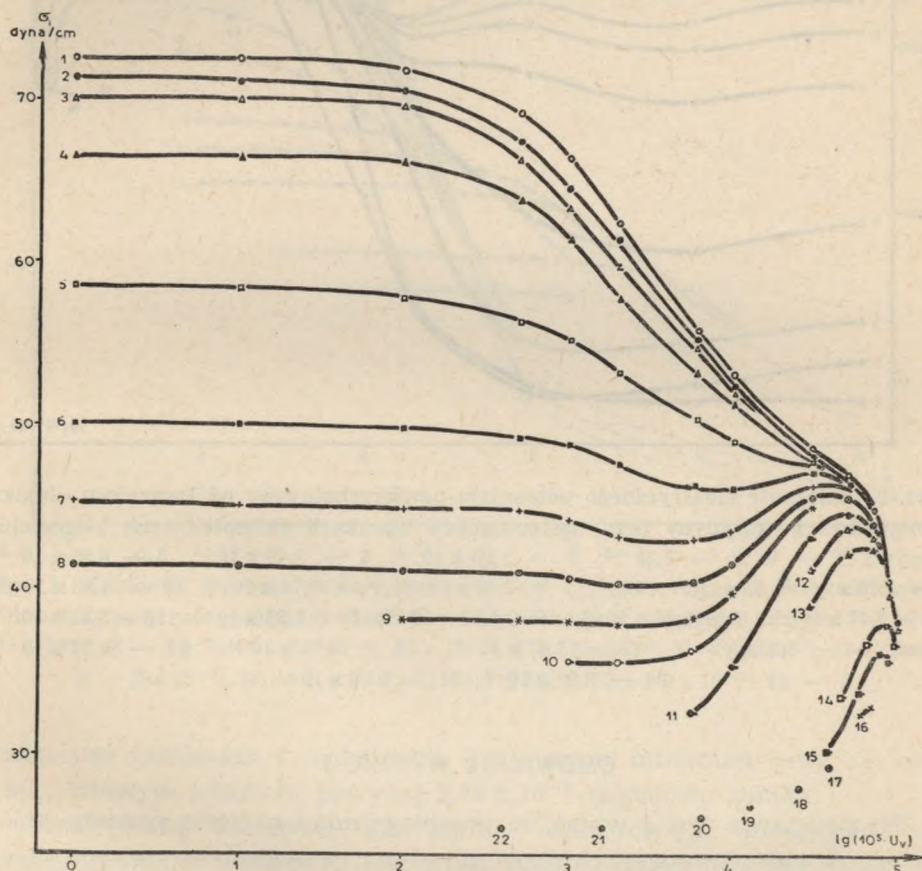
Do przyrządzania roztworów stosowano wodę redestylowaną, pirydynę cz. d. a. oraz alkohol n-heksylowy I-rzędowy firmy Schuchardt. Celem polepszenia przewodnictwa (co było wskazane przy pomiarach elektrycznych potencjałów powierzchniowych) wszystkie roztwory oprócz układów pirydyna-alkohol heksylowy zawierały KCl w ilości 0,01 mola/litr.

Napięcie powierzchniowe mierzono stalagmometrem drogą ważenia kropeł, pomiary prowadzono w stałej temp. $25^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Elektryczny potencjał powierzchniowy, a ściślej sumę potencjałów na swobodnej powierzchni roztworu oraz na złożonej płytce drgającej, mierzono metodą kondensatora dynamicznego, opisaną uprzednio [22].

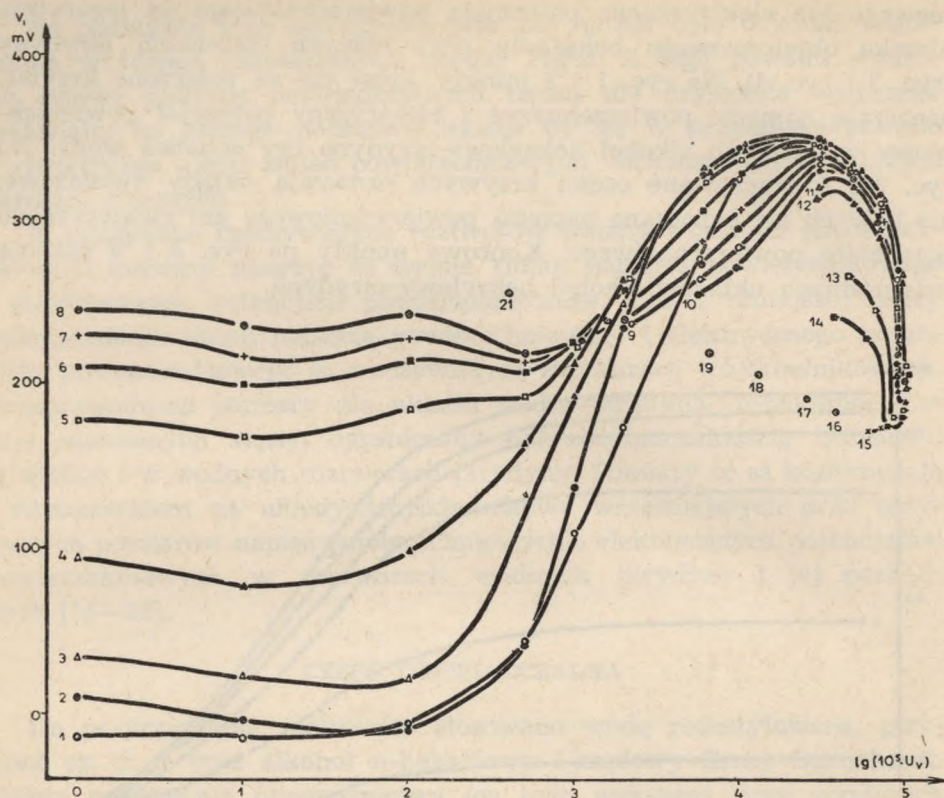
Czułość pomiarów napięcia powierzchniowego wynosiła $\pm 0,1$ dyny/cm, a elektrycznego potencjału powierzchniowego ± 2 mV, natomiast powtarzalność wyników w niektórych zakresach stężeń dla napięcia powierzchniowego była rzędu ± 1 dyny/cm, zaś elektrycznego potencjału powierzchniowego ± 10 mV. Z tego powodu każdy pomiar wykonywano 3—10 razy i obliczano średnie.

Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach dwóch typów: zależność napięcia powierzchniowego lub elektrycznego potencjału powierzchniowego od logarytmu ułamka objętościowego pirydyny przy różnych stężeniach heksanolu (ryc. 1 i ryc. 2) oraz zależność napięcia powierzch-

niowego lub elektrycznego potencjału powierzchniowego od logarytmu ułamka objętościowego heksanolu przy różnych stężeniach pirydyny (ryc. 3 i ryc. 4). Na ryc. 1 i 2 punkty, które nie są połączone krzywą, oznaczają napięcie powierzchniowe i elektryczny potencjał powierzchniowy w układach alkohol heksylowy-pirydyna bez dodatku wody. Na ryc. 3 i 4 przerywane części krzywych oznaczają układy dwufazowe, dla których nie oznaczano napięcia powierzchniowego ani elektrycznego potencjału powierzchniowego. Końcowe punkty na ryc. 3 i 4 dotyczą jednorodnych układów alkohol heksylowy-pirydyna.



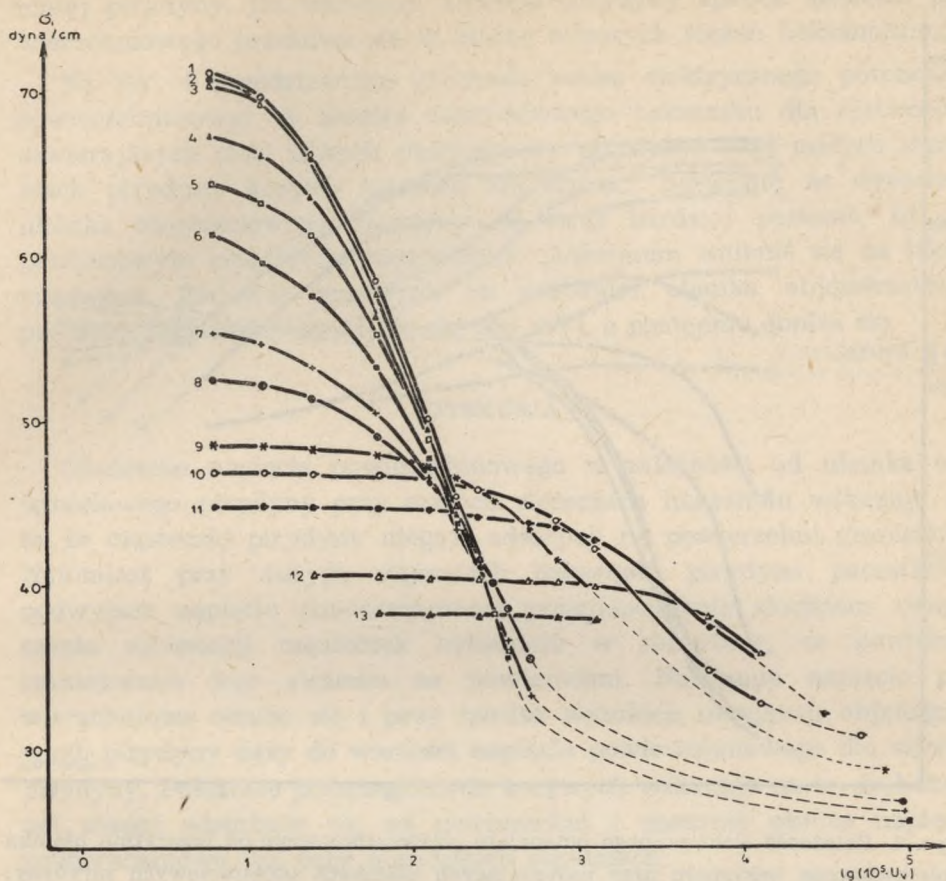
Rys. 1. Zależność napięcia powierzchniowego od logarytmu ułamka objętościowego pirydyny przy następujących ułamkach objętościowych alkoholu n-heksylowego: krzywa 1 — 0; krzywa 2 — $6,23 \times 10^{-5}$; 3 — $1,25 \times 10^{-4}$; 4 — $2,49 \times 10^{-4}$; 5 — $6,23 \times 10^{-4}$; 6 — $1,25 \times 10^{-3}$; 7 — $1,87 \times 10^{-3}$; 8 — $2,49 \times 10^{-3}$; 9 — $3,11 \times 10^{-3}$; 10 — $3,74 \times 10^{-3}$; 11 — $4,98 \times 10^{-3}$; 12 — $7,47 \times 10^{-3}$; 13 — $1,25 \times 10^{-2}$; 14 — $6,23 \times 10^{-2}$; 15 — $1,25 \times 10^{-1}$; 16 — $3,11 \times 10^{-1}$; punkt 17 — $6,23 \times 10^{-1}$; 18 — $7,47 \times 10^{-1}$; 19 — $8,72 \times 10^{-1}$; 20 — $9,34 \times 10^{-1}$; 21 — $9,84 \times 10^{-1}$; 22 — $9,96 \times 10^{-1}$.



Rys. 2. Zależność elektrycznego potencjału powierzchniowego od logarytmu ułamka objętościowego pirydyny przy następujących ułamkach objętościowych heksanolu: krzywa 1 — 0; 2 — $6,23 \cdot 10^{-5}$; 3 — $1,25 \cdot 10^{-4}$; 4 — $2,49 \cdot 10^{-4}$; 5 — $6,23 \cdot 10^{-4}$; 6 — $1,25 \cdot 10^{-3}$; 7 — $1,87 \cdot 10^{-3}$; 8 — $2,49 \cdot 10^{-3}$; 9 — $3,74 \cdot 10^{-3}$; 10 — $4,98 \cdot 10^{-3}$; 11 — $7,47 \cdot 10^{-3}$; 12 — $1,25 \cdot 10^{-2}$; 13 — $6,23 \cdot 10^{-2}$; 14 — $1,25 \cdot 10^{-1}$; 15 — $3,11 \cdot 10^{-1}$; punkt 16 — $6,23 \cdot 10^{-1}$; 17 — $7,47 \cdot 10^{-1}$; 18 — $8,72 \cdot 10^{-1}$; 19 — $9,34 \cdot 10^{-1}$; 20 — $9,84 \cdot 10^{-1}$; 21 — $9,96 \cdot 10^{-1}$.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

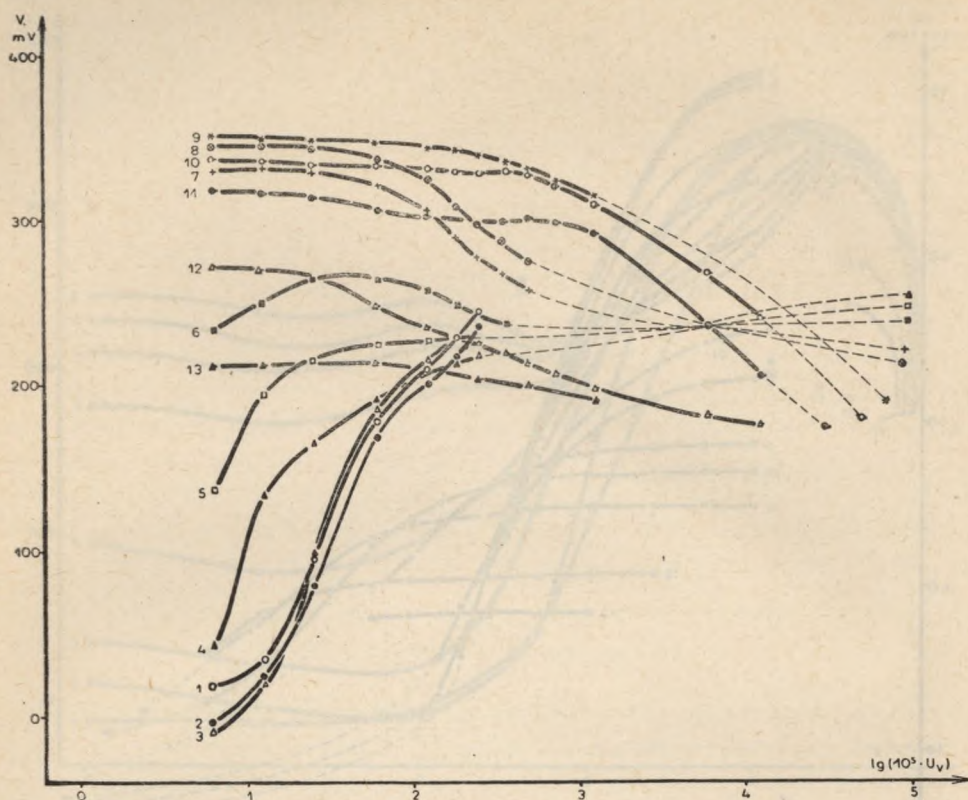
Na podstawie ryc. 1 widać, że przebieg zmian napięcia powierzchniowego roztworów woda—heksanol—pirydyna ze wzrostem stężenia pirydyny ma charakter krzywej opadającej począwszy od pewnego stężenia pirydyny. Dla wzrastającego ułamka objętościowego heksanolu krzywe te leżą coraz niżej w stosunku do osi napięcia powierzchniowego, z tym że poziome odcinki krzywych wydłużają się w miarę wzrostu stężenia heksanolu. Równocześnie, począwszy od ułamka objętościowego heksanolu = $6,23 \cdot 10^{-4}$, początkowe przegięcie przekształca się w coraz wy-



Ryc. 3. Zależność napięcia powierzchniowego od logarytmu ułamka objętościowego heksanolu przy następujących ułamkach objętościowych pirydyny: krzywa 1 — 10^{-5} ; 2 — 10^{-4} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 5×10^{-3} ; 5 — 10^{-2} ; 6 — 2×10^{-2} ; 7 — 6×10^{-2} ; 8 — 10^{-1} ; 9 — 3×10^{-1} ; 10 — 5×10^{-1} ; 11 — 7×10^{-1} ; 12 — 9×10^{-1} ; 13 — 1.

rażniejsze minimum i maksimum, przy czym minimum przy ułamku objętościowym alkoholu powyżej $2,49 \times 10^{-3}$ stopniowo zanika.

Analogiczną zależność dla zmian elektrycznego potencjału powierzchniowego roztworów pirydyna-woda-heksanol przedstawiono na ryc. 2. Uzyskane krzywe w stosunku do poprzednich mają charakter znacznie bardziej złożony. Przy małych ilościach heksanolu ze wzrostem stężenia pirydyny zachodzą początkowo niewielkie zmiany potencjału. Począwszy od pewnego stężenia dodanej pirydyny, zmiany te gwałtownie rosną do wartości maksymalnej potencjału. Przy jeszcze dal- szym wzroście stężenia pirydyny wartości elektrycznego potencjału



Ryc. 4. Zależność elektrycznego potencjału powierzchniowego od logarytmu ułamka objętościowego heksanolu przy następujących ułamkach objętościowych pirydyny: krzywa: 1 — 10^{-5} ; 2 — 10^{-4} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 5×10^{-3} ; 5 — 10^{-2} ; 6 — 2×10^{-2} ; 7 — 6×10^{-2} ; 8 — 10^{-1} ; 9 — 3×10^{-1} ; 10 — 5×10^{-1} ; 11 — 7×10^{-1} ; 12 — 9×10^{-1} ; 13 — 1.

powierzchniowego szybko maleją. Dla wyższych stężeń heksanolu krzywe przemieszczają się w górę, przy czym na początkowym odcinku zaznacza się wyraźna falistość. Dla dużych stężeń alkoholu pojawia się przy końcu krzywych dodatkowe minimum.

Z kolei przedstawiono przebieg zmian napięcia powierzchniowego i elektrycznego potencjału powierzchniowego dla roztworów o stałych ułamkach objętościowych pirydyny, a o zmiennej ilości heksanolu.

Na ryc. 3 widać, że krzywe zmian napięcia powierzchniowego roztworów woda-pirydyna-heksanol — mają kształt odwróconej litery S. W miarę wzrostu stężenia heksanolu zaznacza się spadek napięcia powierzchniowego, który jest silniejszy dla roztworów zawierających

mniej pirydyny. Ze wzrostem stężenia pirydyny spadek napięcia powierzchniowego przesuwają się w stronę wyższych stężeń heksanolu.

Na ryc. 4 przedstawiono zależność zmian elektrycznego potencjału powierzchniowego od ułamka objętościowego heksanolu dla roztworów zawierających stały ułamek objętościowy pirydyny. Przy małych stężeniach pirydyny krzywe wznoszą się stromo, następnie ze wzrostem ułamka objętościowego pirydyny są coraz bardziej poziome, by po przejściowym osiągnięciu niewielkiego maksimum zmienić się na lekko opadające. Początek krzywych ze wzrostem ułamka objętościowego pirydyny leży coraz wyżej (do ok. 350 mV), a następnie obniża się.

DYSKUSJA

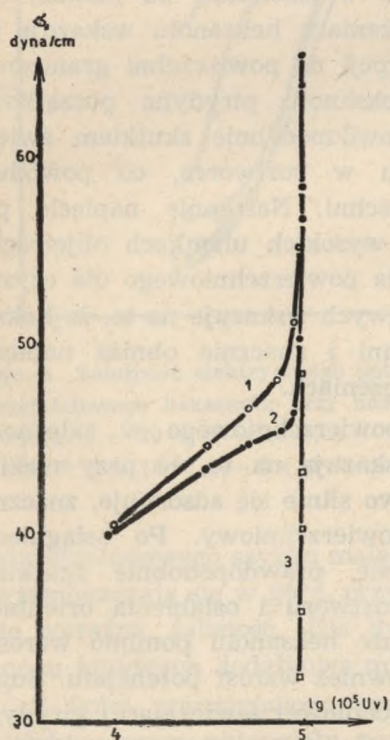
Obniżenie napięcia powierzchniowego w zależności od ułamka objętościowego pirydyny przy małych stężeniach heksanolu wskazuje na to, że cząsteczki pirydyny ulegają adsorpcji na powierzchni granicznej. Natomiast przy dużych stężeniach heksanolu pirydyna początkowo podwyższa napięcie powierzchniowe prawdopodobnie skutkiem zwiększenia solwatacji cząsteczek heksanolu w roztworze, co powoduje zmniejszenie jego stężenia na powierzchni. Następnie napięcie powierzchniowe obniża się i przy bardzo wysokich ułamkach objętościowych pirydyny dąży do wartości napięcia powierzchniowego dla czystej pirydyny. Położenie poszczególnych krzywych wskazuje na to, że heksanol silniej adsorbuje się na powierzchni i znacznie obniża napięcie powierzchniowe już przy niewielkich stężeniach.

Zmiany elektrycznego potencjału powierzchniowego w zależności od ułamka objętościowego pirydyny wskazują na to, że przy niskich stężeniach heksanolu pirydyna początkowo silnie się adsorbuje, znacznie podwyższając elektryczny potencjał powierzchniowy. Po osiągnięciu maksimum, potencjał szybko obniża się, prawdopodobnie skutkiem zmniejszenia się stałej dielektrycznej roztworu i osłabienia orientacji drobin. W roztworach zawierających dużo heksanolu pomimo wzrostu napięcia powierzchniowego, następuje również wzrost potencjału. Sugeruje to wniosek, że w warstwie powierzchniowej zawierającej pirydynę i alkohol heksylovą pozostającej w równowadze z roztworem wodnym zawierającym te substancje, heksanol ma większy wpływ na obniżenie napięcia powierzchniowego, natomiast pirydyna silniej wpływa na zmianę potencjału,

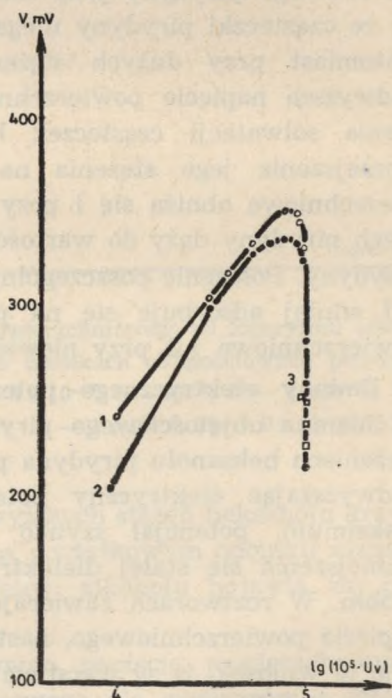
Zależność napięcia powierzchniowego od ułamka objętościowego heksanolu wskazuje na to, że przy niskich stężeniach pirydyny alkohol

heksylowy jest bardzo silnie adsorbowany na powierzchni, skutkiem czego napięcie powierzchniowe szybko spada ze wzrostem ułamka objętościowego heksanolu. Natomiast przy wysokich stężeniach pirydyny, alkohol heksylowy jest silnie solwatyzowany przez drobiny pirydyny w roztworze i prawie nie wpływa na napięcie powierzchniowe.

Zmiany elektrycznego potencjału powierzchniowego ze wzrostem ułamka objętościowego heksanolu wskazują, podobnie jak poprzednio, na silną adsorpcję heksanolu na powierzchni roztworu zawierającej mało pirydyny. Przy większych stężeniach pirydyny heksanol może nawet obniżyć potencjał, prawdopodobnie częściowo zastępując pirydynę w warstwie powierzchniowej prawie nasyconej. W roztworach o bardzo dużej zawartości pirydyny heksanol prawdopodobnie przestaje być substancją powierzchniowo-aktywną i prawie nie wpływa na potencjał.



Ryc. 5. Zależność napięcia powierzchniowego od logarytmu ułamka objętościowego wody przy następujących stosunkach stężeń heksanolu do pirydyny: krzywa 1 — 1:1000; 2 — 1:100; 3 — 1:10



Ryc. 6. Zależność elektrycznego potencjału powierzchniowego od logarytmu ułamka objętościowego wody przy następujących stosunkach stężeń heksanolu do pirydyny: krzywa 1 — 1:1000; 2 — 1:100; 3 — 1:10

Niewątpliwie obok cząsteczek pirydyny i heksanolu, również i cząsteczki wody będą odgrywały rolę zarówno w zmianach napięcia powierzchniowego, jak i potencjału. Uwidocznić to można, przedstawiając zależność napięcia powierzchniowego i elektrycznego potencjału powierzchniowego do logarytmu ułamka objętościowego wody przy stałych stosunkach pirydyny i heksanolu (ryc. 5 i ryc. 6).

PIŚMIENNICTWO

1. Griazew N. N.: ДАН СССР, **118**, 317 (1958).
2. Griazew N. N. i Kisielew A. W.: ЖФХ, **33**, 1581 (1959).
3. Erdös E. i Jäger L: Chem. Listy, **25**, 2035 (1958).
4. Bose A. N. i Mehrotra K. N.: Kolloid—Z., **150**, 51 (1957).
5. Bose A. N. i Dixit V. K.: Kolloid—Z., **162**, 114 (1959).
6. Angelescu E. i Davidescu Y.: Kolloid—Z., **158**, 135 (1958).
7. Angelescu E. i Davidescu Y.: Kolloid—Z., **162**, 110 (1959).
8. Angelescu E. i Davidescu Y.: Kolloid—Z., **163**, 132 (1959).
9. Harrold S. P.: J. Phys. Chem., **63**, 317 (1959).
10. Ross J. i Epstein M. B.: J. Phys. Chem., **62**, 533 (1958).
11. Łazariew W. B. i Semenczenko W. K.: Izd. A. N. SSSR, Otd. Chim. Nr 10, 1252 (1957).
12. Ościk J.: Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, **9**, 29 (1961).
13. Ościk J.: Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, **9**, 33 (1961).
14. Ościk J.: Przemysł Chem., **40**, 279 (1961).
15. Waksmundzki A.: Roczniki Chem., **18**, 865 (1938).
16. Waksmundzki A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **I**, 2, 7 (1946).
17. Waksmundzki A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **I**, 3, 29 (1946).
18. Waksmundzki A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **I**, 49 (1946).
19. Waksmundzki A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **II**, 91 (1947).
20. Waksmundzki A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **III**, 63 (1948).
21. Waksmundzki A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **IV**, 47 (1949).
22. Waksmundzki A., Ratajewicz Z.: Roczniki Chem., **35**, 1717 (1961).

РЕЗЮМЕ

Измерены поверхностные натяжения (σ) и электрический поверхностный потенциал (V) тройной системы: вода — пиридин — н-гексанол. Ввиду ограниченной растворимости гексанола в воде и в водных растворах пиридина, измерения проводились в пределах концентраций, в которых существуют однофазные смеси. Результаты опытов представлены в виде графиков трех видов. 1. Зависимость σ или V от логарифма объемной доли пиридина, при различных концентрациях гексанола; 2. Зависимость σ или V от логарифма объемной доли гексанола, при различных концентрациях пиридина; 3. Зависимость σ или V от логарифма объемной доли воды, при различных отношениях концентрации гексанола и пиридина.

С хода кривых следует, что каждый из трех компонентов системы обладает различной способностью изменять σ или V . Весьма вероятно, что в поверхностном слое находящемся в равновесии с раствором гексанол влияет в большей степени на поверхностное натяжение, а пиридин — на поверхностный потенциал.

SUMMARY

The surface tension (σ) and electric surface potential (V) were measured for the ternary system: water-pyridine-n-hexanol. Owing to the limited solubility of hexanol in water and aqueous solutions of pyridine, measurements were carried out in the whole range of concentrations in which homogenous solutions existed. The results are represented in three different types of diagrams:

- 1) σ or V vs. logarithm of the volume fraction of pyridine at various concentrations of hexanol,
- 2) σ or V vs. logarithm of the volume fraction of hexanol at various concentrations of pyridine,
- 3) and σ or V vs. logarithm of the volume fraction of water at different ratios of concentrations of hexanol and pyridine.

It can be seen from the course of the curves that each of the three components influences the σ and V in a different way. It seems likely that in the surface layer in equilibrium with the bulk solution hexanol influences more strongly the surface tension, while pyridine influences more strongly the surface potential.