

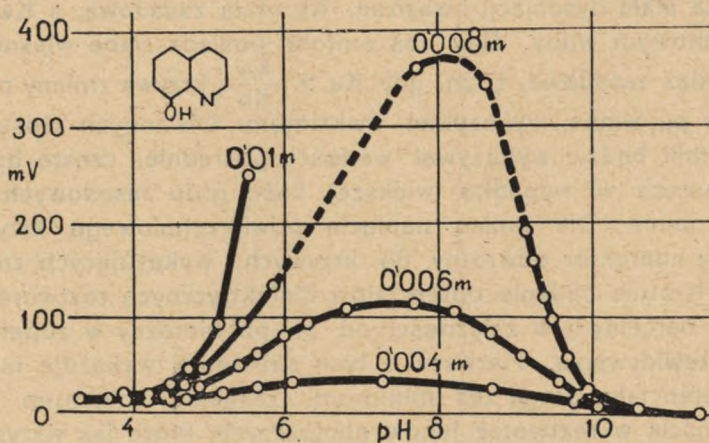
Pomiary potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego w różnych koncentracjach jonów wodorowych rzucają pewne światło na własności substancji amfoterycznych. B. Kamieński¹⁾ wnioskuje na podstawie analizy charakteru krzywych potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego w zależności od p_H dla kwasu i zasady jak wyglądać będzie taka krzywa dla substancji amfoterycznych. Przez zestawienie z sobą obrazów tych zależności dla kwasu o średniej mocy i średniej mocy zasady, winno się otrzymać krzywą dla połączenia amfoterycznego o takich własnościach kwasowych i zasadowych, posiadającą minimum. Ścisłe biorąc, minimum wytworzy kapilarnie aktywna substancja amfoteryczna wtedy, gdy spełniona zostanie nierówność: $K_a < \frac{K_w}{K_b}$, gdzie K_a oznacza stałą dysocjacji kwasową, K_b stałą zasadową, a K_w jest iloczynem jonowym wody. Gdy zaś amfolit posiada słabe własności kwasowe i także zasadowe, t. zn. gdy $K_a > \frac{K_w}{K_b}$, krzywa zmiany potencjału od zmiany p_H winna wykazywać maksimum. Dla innych stosunków K_a do K_b amfolit będzie wykazywał wartości pośrednie, często bardzo złożone, zwłaszcza w wypadku większej ilości grup zasadowych i kwasowych w drobinie. Dla zmian napięcia powierzchniowego krzywe takie będą miały charakter odwrotny do krzywych, wykazujących zmiany potencjału. Istotnie badanie potencjałów dielektrycznych roztworów hydrokupyreiny i narceiny²⁾ w zależności od p_H potwierdziły w zupełności powyższe przewidywania. Pierwsza z tych substancji wykazuje maksimum zmiany potencjału, druga zaś minimum. Istnienie minimum tłumaczy się obecnością w roztworze jonów obojnych, które jak wszystkie jony

raczej unikają granicy faz, zwiększając napięcie powierzchniowe i zmieniając potencjał dielektryczny w kierunku bardziej ujemnym. Maksimum zaś tworzyć będą niezdysocjowane drobiny substancji amfoterycznej, ulegające silnej adsorpcji na granicy faz.

Istnienie maksimum, lub minimum potencjału dla związków amfoterycznych jest dowodem, że niektóre z nich mogą tworzyć jony obojętne, podczas gdy inne występują w postaci niezdysocjowanej i że o tym decyduje moc kwasowa i zasadowa amfolitu. Kwestia ta była niegdyś przedmiotem dyskusji pomiędzy Bjerrumem³⁾, który utrzymywał istnienie jonów obojętnych (u aminokwasów), a Michaelisem⁴⁾ który podobnie jak Walker⁵⁾ uważał, że w punkcie izoelektrycznym istnieją tylko niezdysocjowane drobiny, a wprowadzanie jonów obojętnych nie jest konieczne. Konsekwencją występowania amfolitów w punkcie izoelektrycznym jednych jako jonów obojętnych, innych w postaci niezdysocjowanych drobin będą zupełnie odmienne ich własności i zachowywanie się. Na podstawie odmiennych własności elektrokapilarnych można wnioskować o dużych różnicach pod względem adsorbowania się, wytrącania (koagulacji), rozpuszczalności, na co wskazał już w swych pracach B. Kamiński. Celem znalezienia dalszych dowodów na słuszność przedstawionych powyżej przewidywań użyto do pomiarów własności elektrokapilarnych połączeń amfoterycznych 8-oksychinoline, 2-oksychinoline, 2-karboksychinoline, a także asparagine. Podobnie jak wszystkie amfolity związki te posiadają w swojej drobinie zarówno grupę kwasową jak i zasadową. Zależnie od stężenia jonów wodorowych powstają sole, w których amfolit zachowując się jako zasada tworzy kation, lub działając jako kwas występuje w postaci anionu.

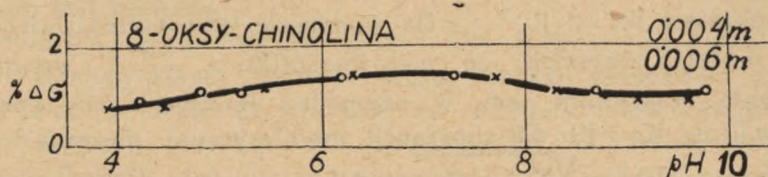
Dla 8-oksychinoliny zmiana potencjału dielektrycznego od pH przedstawia się w formie krzywej, tworzącej maksimum (rys. 1). Pomiar na-

RYS. 1.



pięcia powierzchniowego wykazał minimum w tym przedziale pH , w którym występuje maksimum potencjału, co świadczy o pozytywnej adsorpcji drobin 8 oksychinoliny na powierzchni. Zmiana ta (napięcia powierzchniowego) jednak w stosunku do zmiany potencjału jest mała, jak to widać na wykresie 2. Wykres ten przedstawia krzywą odwróconą

RYS. 2.



o 180° , gdyż zamiast zależności zmian napięcia powierzchniowego (σ) roztworów 8-oksychinoliny przedstawiono zależność $\% \Delta \sigma = [(1 - \sigma) 100]$, procentowe obniżenie napięcia powierzchniowego, celem uwidocznienia pewnego paralelizmu w stosunku do zmian potencjału dielektrycznego.

Tego rodzaju przebieg krzywej potencjału w zależności od pH dla 8-oksychinoliny tłumaczy się następująco:

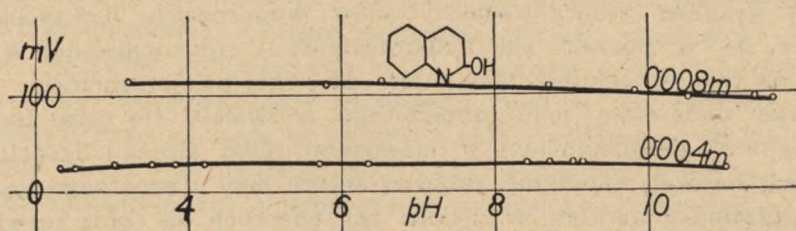
W wysokich koncentracjach jonów wodorowych 8-oksychinolina znajduje się w postaci soli (chlorowodoru), zdysocjowanej w dużej mierze na jony, a wskutek tego mało aktywnej powierzchniowo. Przez stopniowe dodawanie ługu potasowego wyzwala się coraz to nowe ilości wolnej oksychinoliny, w niewielkim tylko stopniu dysocjującej, która jest bardziej kapilarnie aktywną aniżeli jony i adsorbuje się silnie na powierzchni granicznej. Wynikiem tej adsorpcji są coraz to większe zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego, które przedstawia wznosząca się gałąź krzywej na wykresie. W punkcie maksimum posiadamy całkowicie uwolnioną zasadę z jej soli w stanie niezdisocjowanym. Dalszy dodatek ługu powoduje powstawanie soli potasowej (8-oksychinolinianu potasu), która dysocjując silniej, aniżeli wolna oksychinolina staje się powierzchniowo nieaktywną. Krzywa zmiany potencjału opada aż do miejsca, w którym całkowita ilość 8-oksychinoliny istnieje w postaci soli potasowej. Istnienie maksimum wskazuje na to że substancja ta nie tworzy jonów obojnych, lecz istnieje w formie niezdisocjowanej w punkcie izoelektrycznym.

Wartość maksimum potencjału dla rozcieńczenia 0,006 m. wynosi 116 mV przy $pH = 7,7$. Dla koncentracji 0,008 m. w granicach pH od 5,8 do 7,7 następowało wytrącanie się substancji. Udało się jednak otrzymać pomiary kilku roztworów przesyconych, które wykonane natychmiast po ich sporządzeniu dawały wartości powtarzalne. Na rysunku ta część krzywej została wykreskowana. Wartość maksymalna przy

$pH = 8,0$ wynosi około 370 mV. Dla wartości 193 mV, odpowiadającej połowie skoku potencjału (na gałęzi krzywej wznoszącej się) znajdujemy punkt przegięcia krzywej przy $pH = 6,3$, a stąd według znanej relacji B. Kamieńskiego $K_b = 10^{-14 - pz}$ obliczamy stałą dysocjacji zasadową $K_b = 10^{-7,7}$. Dla grupy kwasowej (gałąź krzywej opadającej) w podobny sposób otrzymujemy punkt zwrotny (pz) przy $pH = 9,1$ i obliczamy kwasową stałą dysocjacji według wzoru: $K_a = 10^{-pz}$. Stała ta wynosi zatem $K_a = 10^{-9,1}$. Na podstawie tych wartości stałych dysocjacji możemy stwierdzić, że nierówność ($K_a > \frac{K_w}{K_b}$), warunkująca wystąpienie maksimum jest w przypadku 8-oksychinoliny spełnioną. Znając wartość K_a i K_b dla substancji amfoterycznej możemy wg. znanego równania: $[H] = V \frac{K_a}{K_b} \cdot K_w$ określić koncentrację jonów wodorowych, przy której występuje punkt izoelektryczny. Z wyliczenia dla 8-oksychinoliny punkt ten wypada przy $pH = 7,7$, co zgadza się w zupełności z otrzymanymi na innej drodze wynikami.

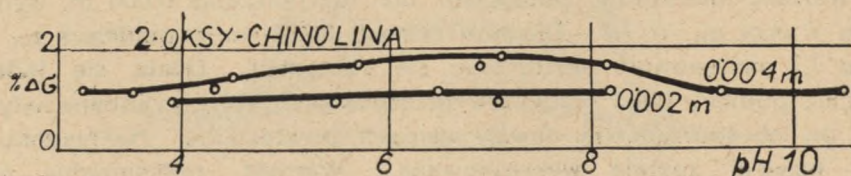
Karbostyryl jest już mniej aktywnym powierzchniowo. Wartość potencjału jego roztworów w zależności od zmian pH przedstawia rys. 3.

RYS. 3.



Krzywa w tym wypadku nie tworzy wyraźnego minimum, ani maksimum, lecz przedstawia się jako linia prawie prosta, opadająca łagodnie w miarę wzrostu zasadowości roztworu. Wartości liczbowe potencjału (tab. II.) świadczą o tym, że występować może tu bardzo nieznaczne wzniesienie krzywej potencjału. Pomiar napięcia powierzchniowego potwierdził to całkowicie, uwydatniając dość wyraźne maksimum na krzywej 0,004 m., dla wyrażenia $\% \Delta \sigma$ (rys. 4). Brak wyraźnego maksimum

RYS. 4.



w przypadku 2-oksychinoliny świadczyłby o tym, że forma niezdysocjowana tej substancji jest bardzo mało aktywną powierzchnio. Z tego można również wnioskować, że stałe dysocjacji grupy zasadowej i kwasowej będą dość duże, gdyż aktywność powierzchniowa obu form (tak kwasowej jak i zasadowej) jest nieznaczna. W tym wypadku różnica $K_a - \frac{K_w}{K_b}$ jest prawdopodobnie bliska zeru, wskutek czego wartość maksimum jest niewielka.

Znajdująca się w miejscu grupy OH karbostyrylu grupa COOH w kwasie chinaldynowym jeszcze więcej obniża aktywność powierzchniową drobiny, tak, że dla 0,01 m. kwasu chinaldynowego otrzymano największą wartość 16 mV. Wartość ta maleje do zera w miarę dodawania ługu, jak to uwidacznia tab. III. pomiarów. Natomiast zmiana napięcia powierzchniowego tych roztworów jest bardzo mała i nie zmienia się w różnych koncentracjach jonów wodorowych. O punkcie izoelektrycznym dla kwasu chinaldynowego, podobnie jak dla karbostyrylu nie można nic powiedzieć na podstawie przebiegu potencjału w różnych stężeniach jonów wodorowych, gdyż wartości mierzonych zmian leżą omal na granicy błędu doświadczalnego. Mała aktywność jak również duża stała dysocjacji kwasowej ($K_a = 1,2 \cdot 10^{-5}$) i zasadowej wskazują na to, że związek ten jest silnie zdysocjowany na jony.

Tab. I. $C_9H_8(OH)N$ 8-oksy chinolina.

Równow. KOH na 1 mol chlorow. zasady.	0,01 m.		0,008 m.		0,006 m.				0,004 m.			
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	σ	$1-\sigma$	pH	mV	σ	$1-\sigma$
0	3,3	16	3,7	16	3,9	14	0,993	0,007	-	-	-	-
0,1	3,9	22	4,2	19	-	-	-	-	4,2	11	0,991	0,009
0,2	4,5	27	-	-	4,4	22	0,993	0,007	4,5	11	-	-
0,3	-	-	4,7	27	-	-	-	-	-	-	-	-
0,4	4,7	43	-	-	4,9	30	-	-	4,7	16	0,989	0,011
0,5	-	-	4,9	49	-	-	-	-	-	-	-	-
0,6	5,1	94	-	-	5,4	47	0,989	0,011	5,2	22	0,989	0,011
0,7	5,3	168	5,4	95	5,6	54	-	-	-	-	-	-
0,8	5,5	252	-	-	6,0	81	-	-	5,6	27	-	-
0,87	-	-	-	-	6,3	95	0,986	0,014	-	-	-	-
0,9	-	-	5,8	129	-	-	-	-	-	-	-	-
0,94	-	-	-	-	6,8	114	-	-	-	-	-	-
0,95	-	-	7,7	350	-	-	-	-	-	-	-	-
0,97	-	-	-	-	7,7	116	0,986	0,014	-	-	-	-
1,0	Wytęga się	-	8,7	361	8,3	114	0,989	0,011	6,2	33	0,986	0,014
1,1	od dalszego	-	-	-	8,7	84	-	-	7,3	33	0,986	0,014
1,2	dodawania KOH	-	-	-	9,1	62	0,991	0,009	8,7	27	0,989	0,011
1,3	-	-	9,2	160	-	-	-	-	-	-	-	-
1,35	-	-	9,3	119	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4	-	-	9,5	100	9,6	35	0,991	0,009	9,8	22	0,989	0,011
1,5	-	-	9,7	60	-	-	-	-	-	-	-	-
1,6	-	-	-	-	9,8	22	-	-	-	-	-	-
1,74	-	-	9,9	24	-	-	-	-	-	-	-	-
1,8	-	-	-	-	9,9	11	-	-	-	-	-	-
1,9	-	-	-	-	10,1	6	-	-	-	-	-	-
2,0	-	-	10,6	6	10,5	3	-	-	9,9	9	-	-
2,24	-	-	11,4	0	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,1	3	-	-

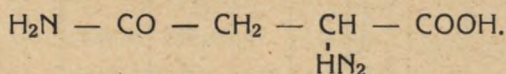
Tab. II.

2-hydroksychinolina

0,008 m.		0,004 m.			
pH	mV	pH	mV	σ wzgl.	% $\Delta \sigma$
3,2	116	3,0	27	0,989	1,1
5,8	112	3,5	27	0,980	1,1
6,5	112	3,8	27	—	—
8,7	108	4,8	30	0,986	1,4
9,8	100	5,7	34	—	—
10,5	96	6,3	27	—	—
11,4	94	7,1	—	0,932	1,8
		8,4	—	0,984	1,6
		9,1	27	0,989	1,1
		10,5	—	0,989	1,1
		11,0	20	0,989	1,1
		4,5	27	0,989	1,4
		8,2	27	0,984	1,6

Prawdopodobieństwo wystąpienia ewentualnego minimum jest w tym wypadku małe, gdyż sól, którą tworzy kwas chinaldynowy zarówno z grupą kwasową jak i zasadową jest silnie zdysocjowana na jony, które z powodu małej wielkości drobin i znacznego pola elektrycznego są nieaktywne powierzchniowo. Zamiast minimum otrzymujemy linię zależności potencjału od pH zbliżoną do prostej. Aby minimum tej zależności wystąpiło sól po obu stronach punktu izoelektrycznego winna być bardziej aktywna aniżeli w punkcie izoelektrycznym, jak to ma miejsce w przypadku narceiny.

Zmierzono również przy współudziale mgr B. Figurskiego napięcie powierzchniowe roztworów asparaginy w różnych koncentracjach jonów wodorowych. Związek ten jest amidem kwasu asparaginowego o wzorze:



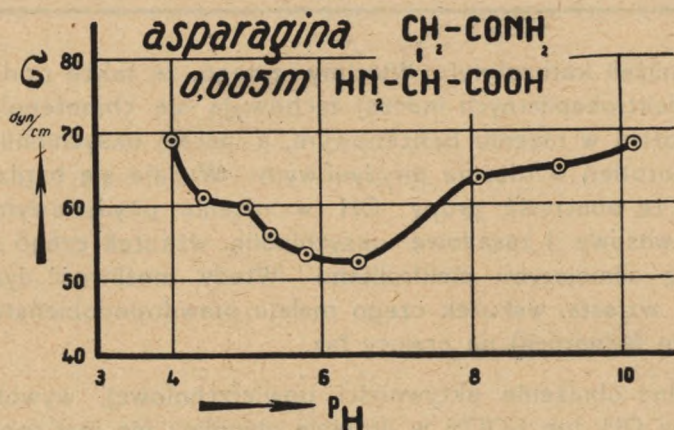
Roztwory wodne asparaginy o stężeniu 0,005 m wykazywały znaczną obniżkę napięcia powierzchniowego, dochodzącą do 27% w stosunku do wody. Wyniki pomiarów podane zostały w tab. IV. zaś wykres na rys. 5 uwidacznia graficznie przebieg tych zmian w zależności od zmian pH.

Przebieg krzywej wykazuje wyraźne minimum, co pozwala wnioskować, że asparagina w punkcie izoelektrycznym istnieje w postaci niezdysocjowanych drobin, a nie jonów obojnych. Pomiar napięcia powierzchniowego w tym wypadku wykonano za pomocą metody wznoszenia się cieczy w rurkach kapilarnych.

Tab. III. kwas chinaldynowy 0,01 m.

pH	mV	σ wzgl.	% $\Delta \sigma$
3,1	—	0,990	1,0
3,5	16	0,991	0,9
4,2	16	0,991	0,9
4,7	12	—	—
5,8	—	0,991	0,9
6,9	3	0,991	0,9
8,5	—	0,991	0,9
11,7	0	0,991	0,9

RYS. 5.



Równocześnie na przykładzie α -hydroksy i α -karboksychinoliny możemy stwierdzić wpływy: ilości i rodzaju grup polarnych, wprowadzonych do drobinyliny na aktywność elektrokapilarną tego związku. Podczas gdy chinolina odznacza się bardzo dużą aktywnością powierzchniową, wykazując potencjał 460 mV dla 0,01 m roztworu, to 2-oksychinolina posiada dla koncentracji 0,008 m. zaledwie 116 mV. Prawie całkowicie nieaktywną powierzchniowo jest 2-karboksychinolina, która nawet w znacznych koncentracjach (0,01 m) wykazuje 16 mV, a napięcia powierzchniowego wcale nie zmienia. Z zestawienia tego wynika, że obecność grupy COOH w drobinie powoduje większe obniżenie własności elektrokapilarnych chinoliny, aniżeli grupa OH .

Jeżeli porównać wartość potencjału 8-oksychinoliny, która osiąga 370 mV dla stężenia 0,008 m. z wartością dla 2-hydroksychinoliny (116 mV dla 0,008) to zauważymy, że także położenie grupy polarnej w drobinie odgrywa dużą rolę. 8-oksychinolina jest bardziej aktywna

Tab. IV. 0,005 m. asparagina $\text{H}_2\text{N} - \overset{\text{CH}_2 - \text{CONH}_2}{\underset{\text{CH} - \text{COOH}}{\text{C}}}$

pH	σ dyn	$\frac{\sigma \times}{\sigma \text{ H}_2\text{O}}$	$\frac{\% \Delta \sigma}{(1 - \sigma)} \cdot 100$
4	69 dyn	0,9474	5,26
4,4	60,8	0,8348	16,52
5,0	59,8	0,8211	17,89
5,3	55,8	0,7662	23,38
5,8	53,4	0,7332	26,68
6,5	52,5	0,7208	27,92
8,1	63,7	0,8746	12,54
9,2	64,9	0,8911	10,89
10,2	67,8	0,9309	6,91

kapilarnie aniżeli karbostyryl. Widzimy z tego, że także pod względem własności elektrokapilarnych inaczej zachowują się chinofenole, zawierające wodorotlen w rdzeniu benzenowym, a inaczej oksychinoliny, posiadające wodorotlen w rdzeniu pirydynowym. Wydaje się bardzo prawdopodobnym, że obecność grupy OH w rdzeniu pirydynowym potęguje własności kwasowe i zasadowe oksychinolin wskutek czego substancje te stają się silniejszymi elektrolitami. Wtedy możliwość dysocjacji na jony u nich wzrasta, wskutek czego maleje prawdopodobieństwo przebywania drobin (adsorpcji) na granicy faz.

Tak silne obniżenie aktywności powierzchniowej, wywołane obecnością grupy OH, lub COOH w drobinie chinoliny nie jest spowodowane tylko tym, że ich charakter chemiczny jest przeciwny istniejącej już w drobinie grupie zasadowej. Własność ta pozostaje w pewnym związku z asymetrią pola elektrycznego drobin (z jej momentem dipolowym). Wprowadzenie grup polarnych do drobin powoduje zwiększenie sił elektrycznych, wykazywanych na zewnątrz drobin. Na każdym odcinku pomiędzy grupą polarną a niepolarną występują zagęszczenia pola elektrycznego w drobinie, co tym samym powiększa możliwość przebywania jej w ośrodku o dużej stałej dielektrycznej, jakim jest woda, a co równocześnie zmniejsza prawdopodobieństwo występowania jej na granicy faz. Grupa COOH wywołując silniejsze obniżenie aktywności powierzchniowej aniżeli grupa OH musi być więcej od niej polarną, wskutek tego bardziej zhydratyzowaną, a więc bardziej hydrofilną aniżeli grupa wodorotlenowa.

W pomiarach potencjałów dielektrycznych omówionych związków posługiwano się metodą dynamiczną⁶⁾, napięcie powierzchniowe mierzo-

no stalagmometrem Traubego⁷⁾ oraz na podstawie wznoszenia się cieczy w rurkach kapilarnych. Zmiany koncentracji jonów wodorowych w badanych roztworach wywoływano dodatkiem określonej ilości 0,1 n. HCl, lub 0,1 n. KOH, oznaczając p_H metodą kolorymetryczną⁸⁾.

Uzyskane wyniki rzucają nowe światło na charakter amfolitów w stanie izoelektrycznym, potwierdzają założenia B. Kamińskiego o własnościach powierzchniowych roztworów substancji amfoterycznych, jak również zasadę, że zdolność adsorbowania się substancji na powierzchni granicznej dwóch dielektryków jest ściśle związana z wielkością pola elektrycznego drobiny⁹⁾.

PIŚMIENNICTWO

- 1) B. Kamieński — Bull. Acad. Pol. 422, 1937.
B. Kamieński — Bull. Acad. Pol. 422, 1935, Roczn. Chem. XVII 1937.
 - 2) B. Zapiór — Bull. Acad. Pol. 30, 1947.
 - 3) Bjerrum — Zf. f. phys. Chemie 104, 147, 1923.
 - 4) Michaelis — Die Wasserstoffionenkonzentration, 2 Aufl. 1922.
 - 5) Walker — Zf. f. phys. Chemie 57, 603, 1907; Introduction to the Phys. Chemistry, London 1927.
 - 6) Kenrick — Zf. f. phys. Chemie, 19, 1925; B. Kamieński — Bull. Acad. Pol. A. 1934, 1935.
 - 7) Internat. Zf. f. phys. Chem. Biologie 1, 485, 1914.
 - 8) M. Clarck - Determination of hydrogen ions concentrations London 1928
Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindicatoren. Berlin 1926.
 - 9) B. Kamieński — Zf. f. phys. Chem. 145, 1929. Roczn. Chemii 17, 492, 1937.
-

S U M M A R Y

The dielectric potential and the surface tension of solutions of 8-oxyquinoline, 2-oxy-, 2-carboxy quinoline and asparagine have been measured at different hydrogen ions concentrations. The potential of 8-oxyquinoline with changes of p_H values is shown graphically as a curve indicating a maximum. The surface tension in the same circumstances gives a minimum. Thus in an isoelectric point 8-oxyquinoline molecules exist in an undissociated form and give no amphoteric ions. The behaviour of solution of asparagine was simillary. For 2-oxyquinoline only a little minimum of the surface tension changes has been obtained, while the solutions of 2-carboxyquinoline show no capillary activity. It was also shown, that the quantity of polar groups, their kind and their place in a molecule have a decreasing influnce on the electrocapillary acitivity of the chemical substances.

These measurements throw a new light on the character of amphoteric solutions in an isoelectric point, they are in harmony with the considerations of B. Kamiński on the capillary properties of amphoteric substances and confirme the hypothesis, that the adsorbability of substances at the interfaces of two dielectrics is closely connected with the size of the electric field about the molecule.

