

---

Z Zakładu Chemii Fizycznej Wydziału Przyrodniczego Uniwersytetu M.C.S. w Lublinie.  
Kierownik: Zast. Prof. Dr Andrzej Waksmundzki.

---

Andrzej WAKSMUNDZKI.

## **Własności elektrokapilarne roztworów wodnych pirydyny i chinoliny oraz niektórych ich pochod- nych w różnych koncentracjach jonów wodorowych.**

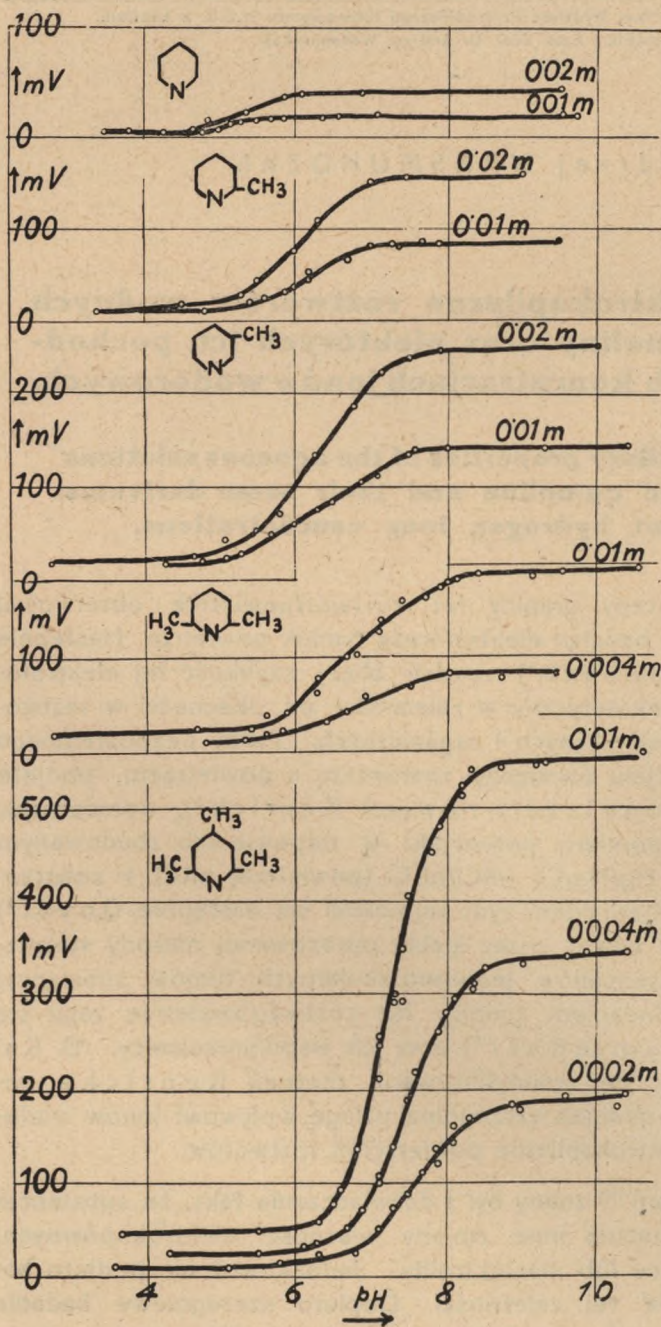
**The electrocapillary properties of the aqueous solutions  
of piridine and quinoline and their some derivates  
at different hydrogen ions concentrations.**

Potencjał elektryczny granicy faz roztwór/powietrze obserwował pierwszy Quincke<sup>1)</sup> badając elektroforezę baniek powietrza. Następnie Mc Taggart<sup>2)</sup> i Grunbach<sup>3)</sup> zbadali bliżej szybkość tej elektroforezy i potencjał elektrokinetyczny w zależności od obecności w roztworze różnych soli nieorganicznych i organicznych. Próby bezpośredniego pomiaru skoku potencjału pomiędzy roztworem a powietrzem, podjęte przez Bichata i Blondlota<sup>4)</sup> rozwiązał Kenrick<sup>5)</sup>, opracowując metodę dynamiczną pomiaru potencjału w odpowiednio zbudowanym ogniwie o schemacie:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  nKCl/nKCl (powietrze) nKCl + substancja/nKCl  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ . Zjawiskiem tym zajmowali się następnie Guyot<sup>6)</sup> i Rideal<sup>7)</sup>, używając nowej, przez siebie opracowanej metody statycznej do pomiarów potencjałów jednomolekularnych filmów substancji nierozpuszczalnych. Badaniem granicy faz roztwór/powietrze zajął się Frumkin<sup>8)</sup> i B. Kamiński<sup>9)</sup> oraz ich współpracownicy. B. Kamiński posługując się zmodyfikowaną metodą Kenricka poświęcił obok innych zagadnień szczególną uwagę wpływowi jonów wodorowych na zmiany elektrokapilarne powierzchni roztworów.

Niektórym autorom<sup>10)</sup> znany był z doświadczenia fakt, że substancje silnie dysocjujące wykazują inne zmiany własności elektrokapilarnych, aniżeli słabo dysocjujące lub nieelektrolity. Jednakowoż nie podjęto badań w kierunku ujęcia tej zależności. Dopiero szczegółowe badania B. Kamińskiego<sup>11)</sup> wyświetliły ostatecznie rolę jonów wodoro-

wych i doprowadziły do ilościowego ujęcia zależności zmian elektrokapilarnych od stałej dysocjacji powierzchniowo aktywnych elektrolitów. Na

WYKRES Nr 1.

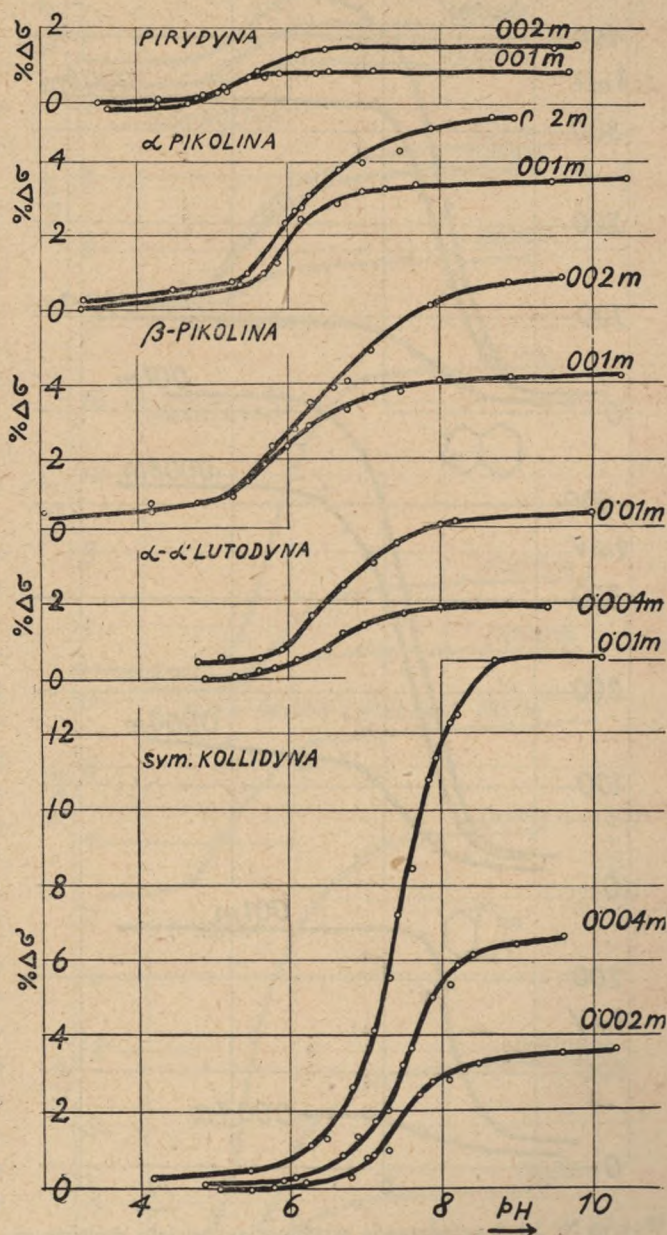


podstawie tych badań okazało się, że wpływ jonów wodorowych na potencjał dielektryczny jest zupełnie inny, aniżeli w przypadku potencjałów na przewodnikach. Podczas, gdy w przypadku elektrod metalicznych jony wodorowe zmieniają wybitnie ich potencjał przez bezpośrednią adsorpcję na powierzchni metalu, to na potencjał dielektryczny mają wpływ tylko pośredni. Prace Inglo<sup>12)</sup>, między innymi, wykazały, że potencjał roztworu chlorku potasu nie zmienia się w szerokich granicach pH, czyli, że stężenie jonów wodorowych ani wodorotlenowych nie wpływa wcale na zmiany elektrokapilarne silnych elektrolitów w przedziale pH od 2 do 12. Natomiast skoro w roztworze znajdują się kapilarnie aktywne słabe elektrolity, to potencjał dielektryczny i napięcie powierzchniowe zmieni się wybitnie w zależności od zmian koncentra-

cji jonów wodorowych. Zagadnienie zmian tych własności dla zasad kapilarnie aktywnych przedstawia niniejsza praca. Jest ona uzupełnieniem kilku przykładów zbadanych przez W. Gosławskiego<sup>13)</sup> i B. Zapióra<sup>14)</sup> dla związków zasadowych, fizjologicznie czynnych.

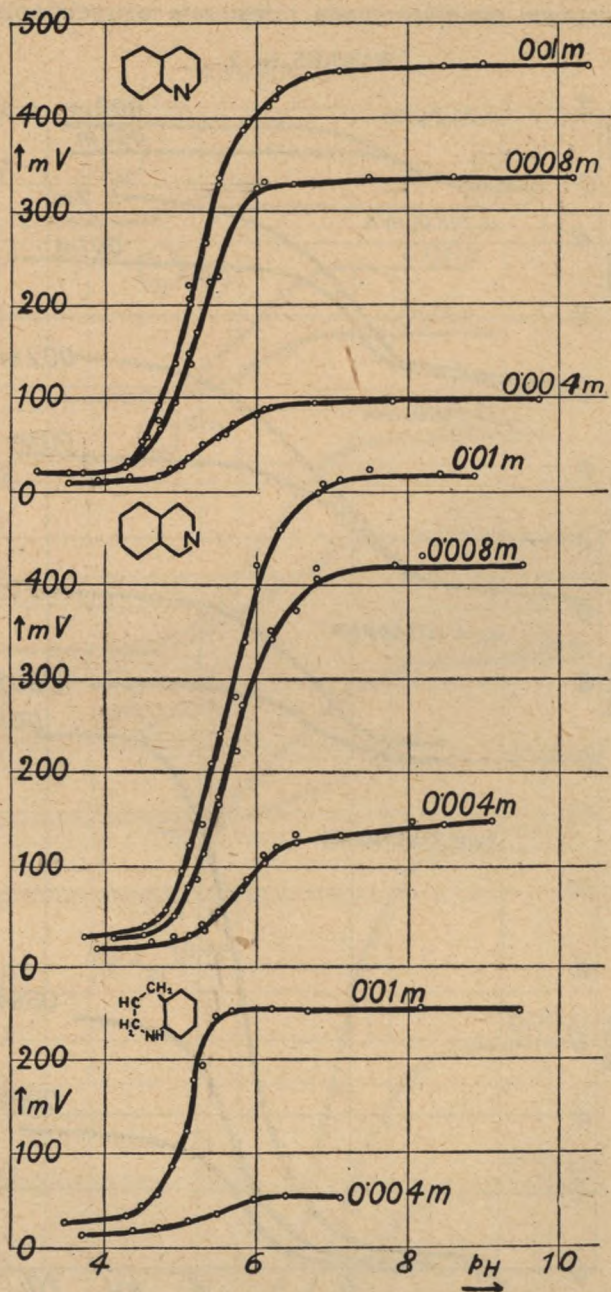
Materiał doświadczalny stanowiły związki heterocykliczne: pirydyna, chinolina oraz niektóre ich pochodne:  $\alpha$  i  $\beta$ -pikoliny,  $\alpha\alpha$ -lutydyna, syn. kollidyna, i-chinolina, chinaldyna, lepidyna i  $P_y$ -tetrahydrochinolina. Większa część tych preparatów pochodziła z firmy Schuchardt, reszta z British Drug Houses; wszystkie o dużym stopniu czystości (puriss., pur.) Napięcia powierzchniowe zostały zmierzone przy współdziałaniu: mgr D. Kuzkówey i mgr S. Wilkoniovej za pomocą stalagmometru Traubego w stałej temperaturze 25° C. Pomiaru napięcia dielektrycznego dokonywano przy użyciu metody dynamicznej<sup>15)</sup>, ulepszonej w Zakładzie Chemi Fizycznej (U.J., w temperaturze po-

WYKRES Nr 2.



Wykresy Nr 1 i 2 przedstawiają wyniki pomiarów: potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego roztworów wodnych w różnych koncentracjach jonów wodorowych dla pirydyny,  $\alpha$  i  $\beta$  pikolin, lutydyny i kollidyny.

WYKRES Nr 3.



Wykres Nr 3 i 5 przedstawia zależność potencjału dielektrycznego od zmian pH

Wykres Nr 4 napięcia powierzchniowego od zmian pH roztworów wodnych: chinoliny, i-chinoliny, chinaldiny, Py-tetrahydrochinoliny i lepidyny.

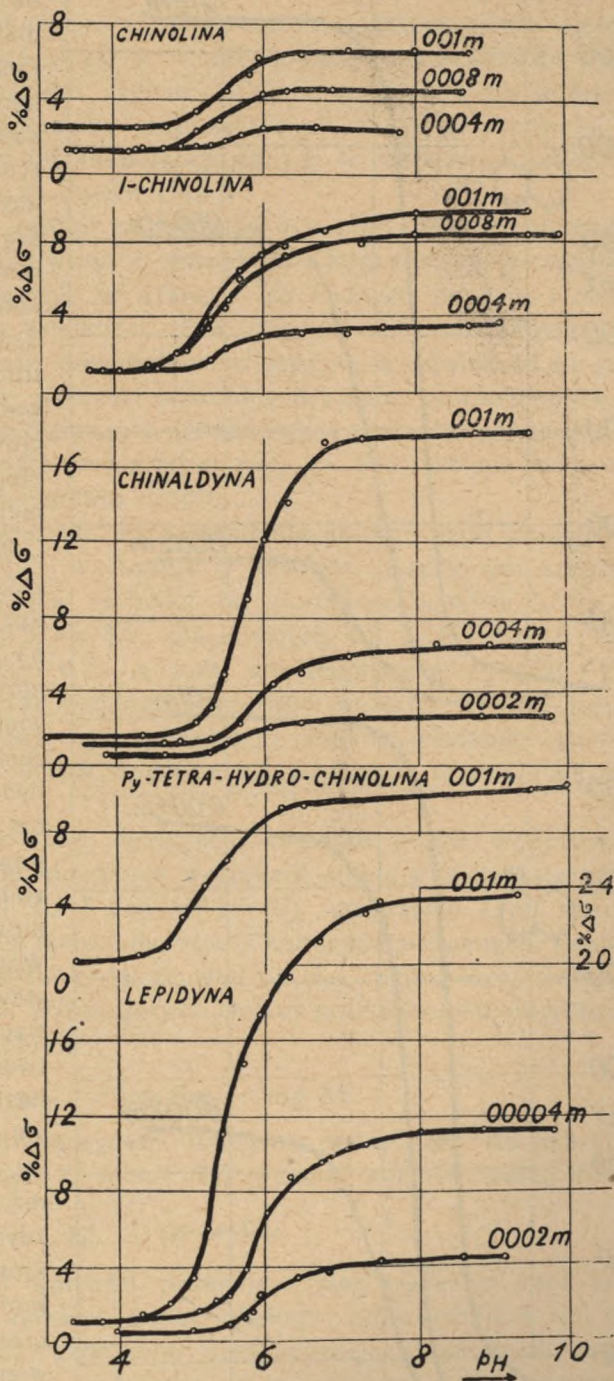
kojowej, zmieniającej się w zakresie 18° — 20° C. Roztworem wyjściowym do badań były chlorowodorki wymienionych zasad, otrzymane przez zobojętnienie zasad równoważną ilością HCl. Poddawano je następnie zmianom pH przez dodawanie odpowiedniej ilości mianowanego KOH. Stężenie jonów wodorowych (pH) oznaczono metodą kolorymetryczną, używając do tego celu skali buforowej.

Wyniki pomiarów zostały przedstawione w tab. na końcu pracy i na wykresach (załączonych na str. 8-ej, 9-tej, 10 i 11-tej), na których oś rzędnych przedstawia zmiany potencjału dielektrycznego w miliwoltach (oznaczone jako mV), oś odciętych jednostki wykładnika jonów wodorowych pH. Diagramy, przedstawiające zależność napięcia powierzchniowego od zmian pH, posiadają na osi rzędnych, zamiast mierzonego obniżenia, procentowy spadek napięcia powierzchniowego roztworów ( $\% \Delta \sigma$ ). Liczby

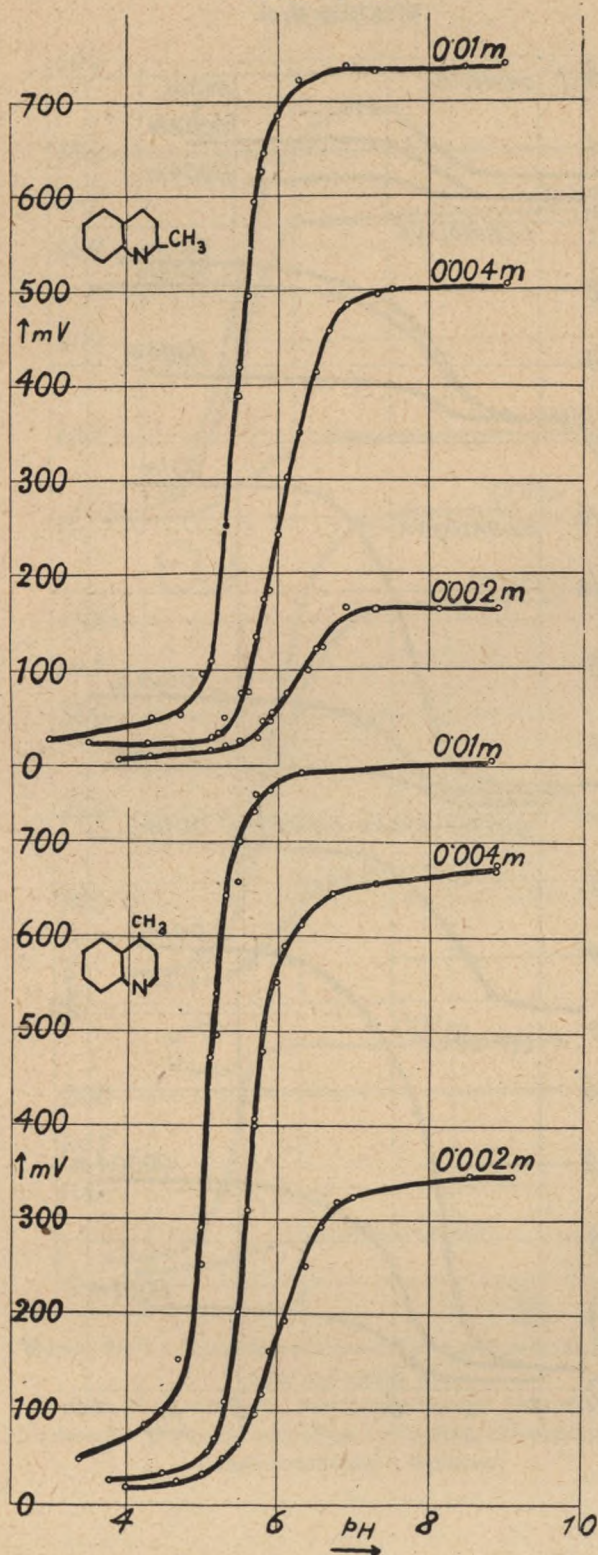
WYKRES Nr 4.

umieszczone na krzywych wyrażają koncentrację roztworu w molach na litr dla danego związku, którego wzór chemiczny lub też nazwa została umieszczona obok na rysunku.

Porównanie z sobą przedstawionych graficznie zależności nawet pobieżnie wskazuje odrazu, że charakter tych zmian jest dla wszystkich podanych tu zasad jednaki. W miarę jak stężenie jonów wodorowych maleje, zmiany elektrokapilarne roztworów chlorowodorów zasad wrażliwiejsze, aż do uzyskania pewnej stałej wartości dla danej koncentracji. Fakt ten, że w miarę wzrostu wskaźnika  $pH$  następuje wzrost potencjału dielektrycznego i coraz to większe obniżenie napięcia powierzchniowego dowodzi, że zmiany te spowodowane są przede wszystkim adsorpcją niezdisocjowanych drobin na powierzchni roztworu. Zgadza się to w zupełności z ogólną zasadą<sup>16)</sup>, że zdolność



WYKRES Nr 5.



adsorbowania się cząstek na granicy dwóch różnych dielektryków zależy od wielkości pola elektrycznego, istniejącego wokół cząsteczki; im mniejsze pole tym aktywność powierzchniowa większa, im większe, tym aktywność jest mniejsza lub całkowicie zanika. Jony, posiadające duże pole elektryczne z trudem mogą się adsorbować, natomiast niezdyso-cjowane drobin dipolarne ulegać będą adsorbcji silniejszej.

W niskich  $pH$  jest dany chlorowodorek zasady w dużej mierze zdysocjowany na jony, przeto powierzchniowo mało aktywny. Nie-wielka tylko ilość wolnej zasady, wytworzonej przez hydrolizę, ulegnie w pewnej mierze adsorpcji na powierzchni i spowoduje zmiany napięcia powierzchniowego i dielektrycznego. Wartość tych zmian przedstawia dolna gałąź krzywych. Jeżeli do tego roztworu dodawać ługu, to następować będzie cofanie się dysocjacji słabej zasady, tworzyć się będzie coraz to większa ilość niezdyso-cjowanych drobin, które, stosownie do ich koncentracji w roztworze, gromadzić się będą na powierzchni granicznej. Wynikiem tego są szybkie zmiany własności elektrokapilar-

nych, uwidaczniające się w postaci skoku krzywej. Wreszcie, gdy zasada zostaje wydzielona całkowicie z chlorowodoru, otrzymujemy zmianę maksymalną (górną gałąź krzywej). W ten sposób jony wodorowe, które same nie są elektrokapilarne czynne, działają pośrednio na potencjał wpływając na stopień dysocjacji rozpuszczonych zasad (kwasów) i regulując niejako ilość drobin niezdisocjowanych w roztworze, a tym samym adsorbujących się na powierzchni.

Biorąc pod uwagę zmiany potencjałów i napięć powierzchniowych, jakie wykazują różne roztwory o jednakowej koncentracji, zauważymy przede wszystkim, że są one w szeregu pochodnych pirydyny i chinoliny niejednakowe co do wielkości. Dla pirydyny są one najniższe, dla  $\alpha$ -pikoliny większe, jeszcze większe dla  $\alpha\alpha$ -lutydyny, a największe dla sym. kollidyny. Różnice te w wielkości wywołanych zmian powierzchniowych w roztworach różnych substancji o jednakowym stężeniu są wynikiem odmiennej ich aktywności powierzchniowej, ta zaś jest spowodowana odmienną wielkością i asymetrią drobin.

Można również stwierdzić, że wystąpienie skoku i jego koniec jest dla każdej substancji inny i występuje w pewnym, określonym przedziale wartości  $p_H$ . Dla pirydyny zachodzi on pomiędzy  $p_H$  4,5 a 6, dla  $\alpha\alpha$  lutydyny w granicach  $p_H$  5,5 a 8,0, dla kollidyny od  $p_H$  6,5 do 8,5; inny jest dla chinoliny (4,25 — 6,5), a inny dla lepidyny (4,7 — 6,0) i t. d. Porównując moc zasadową badanych związków widzimy, że im zasada silniejsza tym skok krzywej przedstawiającej zmiany własności elektrokapilarnych od stężenia jonów wodorowych, występuje w przedziale wyższych wartości  $p_H$ .

Z tego wynika, że stała dysocjacji, stężenie jonów wodorowych i zmiany elektrokapilarne, pozostają względem siebie w ścisłej zależności. Zależność tę rozwiązał B. Kamiński<sup>17)</sup>, stwarzając tym samym nową metodę oznaczania stałych dysocjacji kapilarnie aktywnych, kwasów i zasad. Wykazał on mianowicie, że wartość  $p_{Hz}$ , przy której następuje punkt zwrotny krzywych, wykazujących zmiany potencjału dielektrycznego dla zasad wyraża się wzorem:

$$p_{Hz} = \log Kw - \log Kb$$

gdzie  $Kw = 10^{-14}$  jest iloczynem jonowym wody, zaś  $Kb$  jest stałą dysocjacji danej zasady. Z relacji tej wynika wartość stałej dysocjacji zasady:

$$Kb = 10^{-14 - p_{Hz}}$$

Biorąc połowę liczbowej wartości potencjału, jaką wykazuje skok krzywej łatwo znaleźć na wykresie punkt infleksji i odpowiadające mu  $p_{Hz}$ . Według podanej metody oznaczono stałe dysocjacji badanych zasad. Zestawiono je na Tabl. I. i porównano z wartościami stałych, oznaczonych za pomocą innych metod przez różnych autorów<sup>24)</sup>.

Tab. I.

Związek	Punkt infleksji użyty do oznaczenia Kb.	Kb. obliczone z punktu infleksji temperat. 18-20°C	Kb temperatura 18-20°C	Autor.	Metoda.
pirydyna	5,3	$1,96 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$ $2,3 \cdot 10^{-9}$ $3,0 \cdot 10^{-9}$	Craig Lunden Constam, White	potenc. przewodn. hydrol.
$\alpha$ pikolina	6,15	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	"	"
$\beta$ pikolina	6,1	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	"	"
$\alpha, \alpha'$ lutydyna	6,8	$6,3 \cdot 10^{-8}$	-	-	-
sym.kollidyna	7,3	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,05 \cdot 10^{-7}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$ $2,4 \cdot 10^{-7}$	Lunden " " " " " "	hydrol. " " " "
chinolina	5,25	$1,77 \cdot 10^{-9}$	$1,09 \cdot 10^{-9}$ $5,96 \cdot 10^{-9}$	Goldschmidt Bredig Hahn	przewodn. " " "
chinaldyna	5,5	$3,16 \cdot 10^{-9}$	$2,64 \cdot 10^{-9}$ $4,0 \cdot 10^{-9}$	Felning Bredig	potenc. Przewodn.
lopidyna	5,1	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	Felning	potenc.
i-chinolina	5,5	$3,16 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	Veley	potenc. kolorym.
Py-tetrahy= drochinolina	5,1	$1,26 \cdot 10^{-9}$	-	-	-

Z zestawienia tego widać, że oznaczone metodą B Kamińskiego go wartości stałych dysocjacji zgadzają się w dużym stopniu z wartościami, uzyskanymi na podstawie innych metod. Zupełną zgodność wykazują  $\beta$ -pikolina, kollidyna, lepidyna, natomiast trudno określić pewne różnice, jakie wykazuje i chinolina lub chinaldyna. Wartości podawane dla nich wykazują bowiem znaczne rozbieżności.

Zmiany napięcia powierzchniowego ujawniają również w zależności od zmian  $p_H$  ten sam charakter krzywych, co i potencjał dielektryczny. Położenie skoku tych krzywych względem osi  $p_H$  i związany z tym punkt zwrotny zgadzają się naogół z wartością punktu infleksji dla napięć dielektrycznych. Wobec tego i ta zależność daje nam równorzędną podstawę do oznaczania stałych dysocjacji.

Metoda oznaczania stałych dysocjacji kwasów i zasad powierzchniowo aktywnych na podstawie przebiegu krzywych, wyrażających ich własności elektrokapilarne w zależności od kwasoty roztworu, daje naogół, jak widzimy dobre rezultaty. Należało jednakowoż bliżej zbadać, od czego zależy jej stopień dokładności.

Ażeby odpowiedzieć na postawione zagadnienie, trzeba było zbadać czy wielkość  $p_{H_2}$ , decydująca o wartości stałej dysocjacji, pozostaje niezmienną dla danej substancji, niezależną od koncentracji i jakie inne parametry mogą mieć wpływ na jej zmianę. Wiadomo z elektrochemii, że stałe dysocjacji słabych elektrolitów w roztworach średnich stężeń zależą od temperatury, natomiast nie ulegają zmianie na skutek dalszego rozcieńczania. Tymczasem okazało się, że zależność potencjału dielektrycznego od zmian  $p_H$  daje krzywe dla większych rozcieńczeń tej samej substancji tego samego typu, tylko w niektórych wypadkach nieco



presunięte względem siebie, Przesunięcie to przedstawia się w ten sposób, że wystąpienie i koniec skoku przemieszczają się wraz z rozcieńczeniem w obszar coraz bardziej alkaliczny (dla kwasów w obszar bardziej kwaśny). Przesunięcie skoku krzywej pociąga za sobą to, że punkty zwrotne dla poszczególnych rozcieńczeń nie leżą przy jednokowej kwasowości. To przesunięcie krzywych powoduje różnice wartości punktów zwrotnych, dochodzące niekiedy do 0,9 jednostek  $p_H$  dla danej substancji (np. dla lepidyny), co powoduje znaczny błąd w określeniu stałej dysocjacji. Wartości  $p_{H_2}$  dla punktów zwrotnych różnych koncentracji, tak dla zmian napięcia powierzchniowego, jak i dielektrycznego, zestawiono w tab. II. Podano również  $p_H$ , które wykazywał do połowy zobojętniony chlorowodorek.

Tab II.

Związek	Stężenie	$p_H$ po dodaniu 0,5 równow. KOH	$p_H$ przy punkcie infleksji zmian $\sigma$	$p_H'$ przy punkcie infl. zmian potencjału.
pirydyna	0,02 m	5,3	5,2	5,3
	0,01 m	-	5,4	5,3
$\alpha$ -pikolina	0,01 m	6,0	6,15	6,25
	0,02 m	6,0	6,0	6,25
$\beta$ -pikolina	0,01 m	6,0	6,15	6,3
	0,02 m	-	6,3	6,35
$\alpha$ '-lutydyna	0,01 m	6,5	6,7	6,8
	0,004 m	6,5	6,7	6,8
sym.kollidyna	0,01 m	7,3	7,4	7,3
	0,004 m	7,3	7,45	7,5
	0,002 m	7,1	7,45	7,55
chinolina	0,01 m	4,9	5,5	5,25
	0,008 m	4,9	5,4	5,25
	0,004 m	5,0	5,5	5,40
chinaldyna	0,01 m	-	5,85	5,5
	0,008 m	5,7	5,8	6,0
	0,004 m	5,7	6,0	6,2
lepidyna	0,01 m	5,5	5,6	5,1
	0,004 m	5,6	5,95	5,65
	0,002 m	5,7	5,95	6,0
i-chinolina	0,01 m	5,5	5,5	5,7
	0,004 m	5,5	5,5	5,7
	0,002 m	5,5	5,5	5,75
	0,01 m	5,1	-	5,1
Py-tetrahydro= chinolina	0,004 m	5,5	-	-

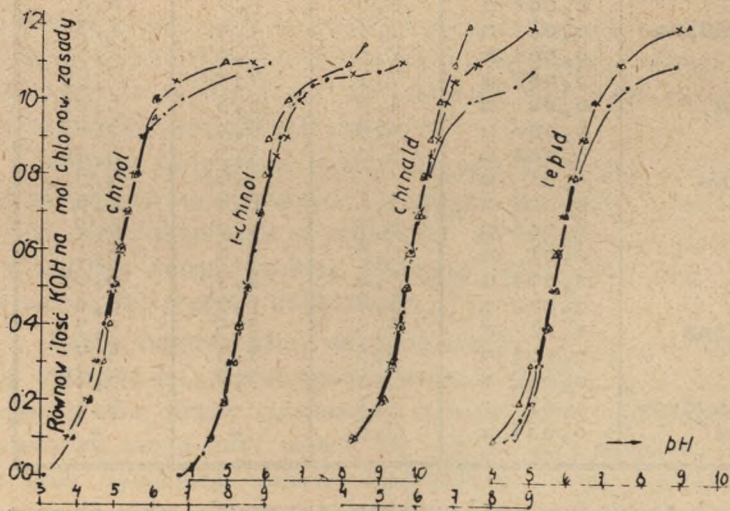
Tak znacznych różnic wartości punktów zwrotnych, jakie obserwujemy nie można było przypisać tylko błędom doświadczalnym, popełnianym przy oznaczaniu  $p_H$ , potencjału i napięcia powierzchniowego. Należało przeto zbadać bliżej i wyjaśnić przyczyny tego zjawiska.

Jak to już wykazano jony wodorowe względnie wodorotlenowe wpływają silnie na stopień dysocjacji rozpuszczonych, aktywnych powierzchniowo, kwasów względnie zasad, a tym samym na ilości niezdysocyjowanych drobin w roztworze, czyli także na zmianę równowagi powierzchniowej. Wpływ ten jednakowoż będzie niejednakowy dla różnych stężeń, skoro wielkość stopnia dysocjacji zmienia się wraz z rozcieńczeniem. W roztworach rozcieńczonych jest on zawsze większy aniżeli w stężonych. Dlatego całkowite cofnięcie dysocjacji słabej zasady w rozcieńczonym roztworze nastąpi przy wyższej koncentracji jonów wodorotlenowych, natomiast w roztworze stężonym przy niższej koncentracji tych jonów. Następstwem tego jest wcześniejsze (przy niższym  $p_H$  występujące) ukończenie adsorpcji kapilarnie aktywnej zasady w roztworach bardziej stężonych, aniżeli w rozcieńczonych.

Wydaje się, że to jest główną przyczyną obserwowanych różnic położenia krzywych względem osi  $p_H$ . Należy również zwrócić uwagę na to, że zmiana własności elektrokapilarnych ze wzrostem koncentracji roztworu wyraża się w postaci krzywej adsorpcyjnej, a nie linii prostej, co również odbijać się będzie na niejednakowym położeniu krzywych, przedstawiających zmiany tych własności dla różnych stężeń w zależności od zmian  $p_H$ .

Poza tym przyczyną omawianych przesunięć mogły być odmienne warunki buforowania zasady z jej solą przy różnych koncentracjach, oraz wysalające działanie soli KCl. Chlorek potasu zawarty w roztworze przy-

WYKRES A.



czynia się do cofnięcia dysocjacji chlorowodoru i wpływać może również na zmianę zdolności buforowania roztworu. Celem sprawdzenia ewentualnie odmiennej warunków buforowania przy różnych koncentracjach danej zasady wystarczy zrobić wykres

zmian  $p_H$  w zależności od dodanych ilości KOH w gramorównoważnikach, aby się przekonać, że wartość  $p_H$  w przedziale, w którym następuje skok krzywych dla różnych rozcieńczeń jest jednakowa.

Załączony wykres (A) obrazuje nam przebieg buforowania dla niektórych substancji. Zachodzi on w ten sam sposób dla wszystkich innych.

Wynika z tego, że buforowanie praktycznie biorąc nie zmienia się dla różnych rozcieńczeń tej samej substancji.

Chlorek potasu ponadto jako silny elektrolit wiąże drobiny wodne (hydratacja), wskutek czego ta część wody, która wzięła udział w hydratacji traci swoją rolę rozpuszczalnika. Substancja aktywna ulega wskutek tego wysalaniu z roztworu i gromadzi się na powierzchni w większej ilości, aniżeli w przypadku czystego roztworu wodnego. Konsekwencją tego jest większa zmiana napięcia powierzchniowego, jak również i dielektrycznego. Wartość tej zmiany może być różna dla różnych koncentracji danej zasady. Przeprowadzony pomiar dla 0,01 m. chinaldyny w 0,1 n KCl wykazał 264 mV, a z 0,01 n KCl 221 mV. Wysalające działanie KCl wywołuje pewne różnice w wartościach punktów infleksji, gdyż przesunęła równoległe krzywą zmian potencjału o pewną wielkość w stosunku do jej poprzedniego położenia w kierunku pionowym (osi  $Y^{6w}$ ).

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki zauważyć można, że przesunięcie punktów infleksji zachodzi tylko w wypadkach dużej aktywności powierzchniowej substancji natomiast nie zachodzi dla związków mniej aktywnych. Podczas gdy pirydyna, pikoliny, lutydyna i toluidyny mają punkt zwrotny dla różnych rozcieńczeń przy jednym i tym samym  $p_H$ , to kollidyna, chinaldyna, lepidyna, akrydyna wykazują różne jego położenia i to tym odleglejsze od siebie, im większa ich aktywność. Bardzo charakterystycznym jest to, że dla napięć powierzchniowych nie ulega punkt infleksji krzywych prawie żadnym przesunięciem (por. tab. II.), lub tylko nieznacznym i to także dla substancji silnie powierzchniowo czynnych. Substancje te posiadają w stosunku do mniej aktywnych dużo większą drobinę. Wydaje się, że odgrywać tu może dużą rolę szybkość dyfuzji ze środka roztworu na powierzchnię. Drobiny bardziej czynne, o większych rozmiarach dyfundują wolniej wskutek czego potrzebny jest dłuższy czas do ustalenia się równowagi powierzchniowej. W pomiarach napięcia powierzchniowego równowaga ta zdąży się mniej więcej ustalić, gdyż czas tworzenia się kropli wynosi około 6 sekund. Natomiast w metodzie spływowej pomiaru potencjału dielektrycznego czynnika czasu uwzględnić nie można. Wypływający strumień posiada zawsze świeżą, zmieniającą się ciągle powierzchnię. Przy większych koncentracjach równowaga ustala się szybciej, natomiast przy niższych wymaga już dłuższego czasu, którego metoda nie pozwala uwzględnić. Stanowić to może również jedną z przyczyn, że dla różnych koncentracji zmieniają punkty zwrotne swe położenie względem osi  $p_H$ . Z tych powodów do określania stałej dysocjacji brano pod uwagę punkty zwrotne krzywych

koncentracji najwyższej, kierując się obok tego również punktem, wyznaczonym z przebiegu napięcia powierzchniowego.

Punkty zwrotne krzywych zmian napięcia powierzchniowego nie różnią się wiele między sobą, jednakowoż w stosunku do takichże punktów potencjału wykazują niekiedy znaczne różnice (tab. II.) Różnic tych nie można przypisać wyłącznie wpływom szybkości dyfuzji. Zauważono bowiem, że stężenie jonów wodorowych wykazywało pewne różnice przed i po ukończeniu pomiaru napięcia powierzchniowego (w ciągu 10 — 15 minut), pokaźne zwłaszcza w roztworach bardziej alkalicznych (prawdopodobnie naskutek niezbadanych bliżej reakcji chemicznych). Duże znaczenie mieć będzie także wpływ temperatury. Pomiaru napięcia powierzchniowego wykonywane były w stałej temperaturze (25° C), podczas gdy przy pomiarach potencjału temperatura była niższa: 18° lub 19° C. Ponieważ zmiany potencjału są większe, dają większy skok wartości, metoda pomiaru jest czulsza wyniki obarczone są mniejszym błędem doświadczalnym. Dlatego to oznaczanie stałych dysocjacji oparto na punktach infleksji, otrzymanych z jego przebiegu. Okazało się to słusznym, gdyż stałe dysocjacji, oznaczone przy ich użyciu, zgadzają się najlepiej z danymi, otrzymanymi w inny sposób. Wartości punktów zwrotnych krzywych dla napięć powierzchniowych, podobnie jak  $p_H$ , które wykazywał w połowie zobojętniony chlorowodorek, mają znaczenie porównawcze.

Reasumując powyższe rozważania, stwierdzić należy, że przesunięcia punktu zwrotnego krzywych potencjału występują tylko przy ciałach o dużej aktywności powierzchniowej i małych koncentracjach roztworu. Skonstatowano, że najbardziej miarodajnym jest dla obliczenia stałych dysocjacji punkt zwrotny, otrzymany z krzywych zmian potencjału roztworów bardziej stężonych. Używając wartości  $p_{H_2}$ , odpowiadających takim punktom zwrotnym, redukujemy wahania obliczeń stałych dysocjacji do minimum. Zauważyć należy, że różnice podawanych stałych przez różnych autorów są często większe, aniżeli wahania, wynikające z różnych wartości punktów zwrotnych (np. dla chinoliny lub chinaldiny). To szczegółowe rozważenie wpływów na zmianę punktów infleksji pozwala stwierdzić, że metoda B. Kamieńskiego może służyć z zadawalniającą dokładnością do oznaczania stałych dysocjacji elektrolitów kapilarnie aktywnych, o ile się uwzględni podane wyżej czynniki.

Rola, jaką odgrywa koncentracja jonów wodorowych w zjawiskach elektrokapilarnych, nie ogranicza się tylko do ujęcia zależności pomiędzy tymi własnościami a stałą dysocjacji. Poznanie ich wpływu wyjaśnia wiele innych zagadnień, związanych ze zjawiskiem adsorpcji, takich jak flotacja, chromatografia, działanie fizjologicznie czynnych związków, miareczkowanie substancji kapilarnie aktywnych i t. p.

Ilościowe oznaczenie bardzo słabych (powierzchniowo aktywnych) kwasów i zasad za pomocą miareczkowania jest wobec zwyczajnych indykatorów mało dokładne, gdyż na skutek małej stałej dysocjacji tych związków nie występuje w punkcie zabojętnienia dość ostra zmiana barwy wskaźników. A. Semenczenko<sup>19)</sup> opisuje dokładniejszą metodę oznaczania miareczkowego, polegającą na mierzeniu zmian napięcia powierzchniowego badanego kwasu (zasady) w zależności od ilości dodawanych  $\text{cm}^3$  mianowanego KOH (HCl). Koniec miareczkowania następuje wtedy, gdy za dalszym dodawaniem KOH (HCl) nie występują już zmiany napięcia powierzchniowego. Do tego samego celu można użyć zamiast zmian napięcia powierzchniowego zmian potencjału. Jeżeli na wykresach krzywych, przedstawionych w tej pracy, zamiast  $\text{pH}$  odłożyć na osi  $X^{\text{ów}}$  ilości  $\text{cm}^3$  KOH, otrzymamy krzywe miareczkowania, Mierzenie zmian potencjału zamiast napięcia powierzchniowego nadaje się bardziej do tego celu, gdyż zmiany te są większe, metoda pomiaru czulsza, przeto błąd oznaczenia mniejszy. Strona praktyczna pomiarów będzie również łatwiejszą, jeżeli mierzyć potencjały za pomocą metody statycznej. Z prac nad zależnością własności elektrokapilarnych od  $\text{pH}$  wynika, że w ten sposób można miareczkować również mieszaninę powierzchniowo aktywnych zasad (kwasów) obok siebie, pod warunkiem, że ze wzrostem stałej dysocjacji wzrastać (maleć) będzie również ich aktywność powierzchniowa. Otrzyma się wtedy szereg skoków, następujących po sobie. Znając wartości poszczególnych stałych dysocjacji miareczkowanych substancji możemy każdy skok przypisać właściwej substancji, która go powoduje i oznaczyć jej ilość.

Pewien sposób miareczkowania silnych kwasów i zasad podają: Traube<sup>20)</sup>, Dietrich<sup>21)</sup> i Windisch<sup>22)</sup>. Używają oni dla oznaczenia ilościowego koncentracji kwasów lub zasad w roztworach zabarwionych jako wskaźników, pewnych, silnie powierzchniowo aktywnych związków, gdyż stosowanie zwyczajnych indykatorów w tym wypadku nie daje rezultatów. Do acydymetrii używano soli pewnych kapilarnie aktywnych kwasów, do alkalimetrii zaś soli aktywnych zasad. Na podstawie badań nad zależnością własności elektrokapilarnych od zmian  $\text{pH}$  można przewidzieć, które z substancji kapilarnie aktywnych mogą się nadawać jako wskaźniki kapilarne do miareczkowania, stosowanego przez wymienionych autorów. Mianowicie w tym wypadku będzie się nadawał tylko ten wskaźnik, (podobnie jak przy wskaźnikach barwnych), który oprócz dużej czułości wykazywać będzie dużą zmianę własności elektrokapilarnych przy tej wartości  $\text{pH}$ , przy której następuje koniec zabojętnienia.

W świetle badań własności elektrokapilarnych staje się jasny sposób rozdzielania substancji organicznych przez adsorpcję na odpowiednim adsorbencie, czyli za pomocą metody chromatograficznej<sup>23)</sup>. Przy przepuszczaniu przez rurę wypełnioną np. ziemią Fullera, roztworu, zawiera-

jącego różne substancje nastąpi adsorpcja składników roztworu. Najsilniejszej adsorpcji ulegnie składnik najbardziej powierzchniowo aktywny, później układać się będą kolejno w coraz to niższych warstwach składniki o coraz mniejszych własnościach elektrokapilarnych. Np. z mieszaniny pirydynowców w powyższym wypadku najpierw zostanie zaadsorbowana (w górnej warstwie) kollidyna, potem lutydyna, następnie pikolina i t.d., a na samym końcu pirydyna. Przez dobór odpowiedniego stężenia jonów wodorowych możemy regulować zdolność absorbowania się różnych składników, w mieszaninie słabych elektrolitów (kapilarnie aktywnych kwasów, zasad, substancji amfoterycznych). Na danym adsorbencie (dielektrycznym), takim jak ziemia okrzemkowa lub szkło mielone ulegnie adsorpcji najsilniej substancja, która jest przy danym  $p_H$  najmniej zdysocjowana, w słabym stopniu substancja w tych warunkach zdysocjowana na jony. Przez zmiany  $p_H$  roztworu kilku składników, posiadających różne stałe dysocjacji, możemy wpływać w ten sposób na zdolność adsorpcyjną tego lub innego ze składników, czyli powodować zjawisko selekcyjnej adsorpcji, a tym samym oddzielać je od siebie. Z mieszaniny aktywnego kwasu i aktywnej zasady w roztworach kwaśnych adsorbować się będzie selektywnie kapilarnie aktywny (niezdysocjowany) kwas, zasada zaś, pozostając w postaci soli, straci swoje zdolności adsorpcyjne. Z dwóch zasad np. pirydyny i kollidyny w roztworze wykazującym  $p_H = 6$ , pirydyna będzie bardziej absorbowana, jako niezdysocjowana, natomiast kollidyna, jako sól, przy tym  $p_H$  ulegnie adsorpcji w mniejszym stopniu. (Kollidyna jest aktywna powierzchniowo w przedziale  $p_H$  od 7 do 8, pirydyna w zakresie  $p_H$  od 5 do 6).

---

## PIŚMIENNICTWO.

- 1) Quincke, Pogg. Ann. 113, 513, 1861;
  - 2) Taggart, Phil. Mag. 27, 297, 1914; 28, 367, 1914.
  - 3) Grumbach, Ann. d. chim. et d. phys. 24, 433, 1911; Journ. d. phys. 2, 283, 1912.
  - 4) Bichat i Blondlot, Journ. d. phys. 2, 548, 1883.
  - 5) Kenrick, Z. f. phys. Chem. 19, 625, 1896.
  - 6) Guyot, Ann. de Phys. 2, 501, 1924.
  - 7) Rideal, Proc. Roy. Soc. A. 120, 60, 1928.
  - 8) Frumkin, Zf. f. phys. Chem. 109, 34, 1924; 111, 190, 1924; 116, 485, 1925; 123, 321, 1926.
  - 9) B. Kamieński, Bull. de l'Acad. Polon. A. 1934, 931, 309; 1936, 133; 1937, 422; Roczn. Chem. 1937, 17.
  - 10) Kenrick, l. c.
  - 11) B. Kamieński, Gosławski Bull. l'Acad. Pol. A. 1935 i B. Kamieński, Bull. de l'Acad. Pol. A. 1937.
  - 12) J. Inglot, Potencjał diel. i napięcie pow. Lwów, 1937.
  - 13) W. Gosławski, Bull. de l'Acad. Pol. 1936, 370.
  - 14) B. Zapiór, Roczn. Chem. XIX. 1939.
  - 15) B. Kamieński, W. Gosławski, Bull. l'Acad. Pol. 1935, 129.
  - 16) B. Kamieński, Zf. f. phys. Chem. 1929, 145; 1930, 147; Bull. de l'Acad. Pol. A. 1937.
  - 17) B. Kamieński, l. c.
  - 18) A. Waksmundzki, Roczn. Chem. XVIII. 1938.
  - 19) Semenczenko, Zf. f. phys. Chem. 129, 184, 1927.
  - 20) Traube, Zf. biol. 1, 399, 479, 1914.
  - 21) Dietrich, Biochem. Zf. 100, 130, 1919; 97, 135, 1919.
  - 22) Windisch, Zf. f. phys. Chem. 99, 172, Bioch. Zf. 97, 135, 1919; 100, 130, 1919.
  - 23) Tswett, Ber. d. deutsch. botan. Ges. 24, 316, 1906.
  - 24) Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, Berlin 1935—1937.
-

## S U M M A R Y

The dielectric potentials and the surface tensions of piridine, quino-line and their derivates were measured at different hydrogen ions concentrations.

The obtained results present graphically a typical course, similar for all these monoacid bases. The appearance of maximal changes of capillary phenomena were observed in alkaline solutions. Such behaviour can be explained by adsorption of undissociated molecules at the surface. In this way, former observations of B. Kamieński, that hydrogen ions influence the dielectric potential differently than the potentials at the metallic electrodes, was confirmed. The dielectric potential is caused by undissociated molecules, the amounts of which depend on the presence of each hydrogen (hydroxyl) ion concentrations in a solution, which regulate the ionisation degree of dissolvent weak electrolites.

The different positions of the fall corresponding to the dielectric potential changes (as well as the surface tension) in relation to the  $p_H$  axis is connected with the dissociation constants of these bases. There is a close correlation between the inflexion point of the curves and the dissociation constant. Values, obtained in this way for examined bases are in good agreement with values obtained by different methods.

Simultaneously it was observed, that the inflexion points of the same base do not lie at the same  $p_H$ . The reason of that is the different diffusion velocity of molecules from the bulk towards the surface of the solution. Therefore it is necessary to take under consideration the inflexion point, corresponding to the more concentrated solutions, when counting the dissociation constant. Thus this method of determining the dissociation constants is more accurate and gives more exact results.

The knowledge of the dielectric potential changes and surface tension with relation to the hydrogen ions concentrations, allowed to explain the titration of surface active acids and bases, the using of capillary active indicators, and the influence of hydrogen ions upon the selective adsorption in the chromatographic method.

---



## W Y N I K I P O M I A R Ó W.

Zamieszczone tablice przedstawiają wartości mierzonych potencjałów dielektrycznych (w rubryce  $mV$ .) i napięć powierzchniowych (w rubryce  $\sigma$ ) roztworów wodnych pirydyny, chinoliny i niektórych ich pochodnych w różnych koncentracjach jonów wodorowych (rubryka  $pH$ ). W kolumnie pierwszej podano ilość równoważników  $KOH$ , dodawanych do chlorowodorków tych zasad, celem zmiany  $pH$ . Pomiarzy te zostały wykonane w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie w latach 1938 — 39.

---

Tab. 1.  $C_5H_5N$  pirydyna puriss.  $d = 0,981$ 

Równowaznik KOH na 1 mol chlorowodor.	0,01 m.				0,02 m.			
	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta \sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta \sigma$
0,0	3,6	8	1,002	0,2	3,5	8	1,000	0,0
0,1	4,3	8	1,000	0,0	-	-	-	-
0,2	4,7	11	1,000	0,0	4,7	14	0,999	0,1
0,3	4,8	11	0,999	0,1	-	-	-	-
0,32	5,1	16	0,997	0,3	-	-	-	-
0,4	5,2	22	0,997	0,3	4,9	24	0,998	0,2
0,5	5,3	24	-	-	-	-	-	-
0,6	5,5	24	0,993	0,7	5,4	32	-	-
0,7	5,7	24	0,993	0,7	-	-	-	-
0,8	5,9	27	0,992	0,8	5,9	49	-	-
0,9	6,4	27	0,992	0,8	6,1	51	0,987	1,3
1,0	6,6	30	0,991	0,9	6,9	54	0,985	1,5
1,04	7,1	30	0,991	0,9	-	-	-	-
1,1	9,5	30	-	-	9,5	58	0,985	1,5
1,2	9,7	30	0,991	0,9	-	-	-	-
1,28	-	-	-	-	9,8	-	0,984	1,6
-	-	-	-	-	5,2	-	0,996	0,4
-	-	-	-	-	5,6	-	0,993	3,8
-	-	-	-	-	6,5	-	0,986	1,4

Tab. 2.  $C_5H_4N(CH_3)$   $\alpha$ -pikolina puriss.  $d = 0,965$ 

Równow. KOH na 1 mol chlorowod.	0,01 m.				0,02 m			
	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta \sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta \sigma$
0,0	3,3	11	0,997	0,3	3,3	12	1,000	0,0
0,1	4,8	11	0,995	0,5	4,5	18	0,994	0,6
0,2	5,4	22	0,993	0,7	5,3	30	0,992	1,8
0,3	5,7	25	0,990	1,0	5,5	41	0,990	1,0
0,4	5,9	34	0,987	1,3	-	-	-	-
0,5	6,0	39	0,977	2,3	6,0	78	0,973	2,4
0,6	6,2	53	0,975	2,5	-	-	-	-
0,7	6,3	56	-	-	6,3	110	0,969	3,1
0,8	6,7	67	0,971	2,9	-	-	-	-
0,9	7,0	81	0,968	3,2	7,0	153	0,960	4,0
1,0	7,3	84	0,967	3,3	7,5	157	0,957	4,3
1,04	7,7	87	0,966	3,4	-	-	-	-
1,08	9,5	87	0,965	3,5	-	-	-	-
1,1	-	-	-	-	9,0	160	0,948	5,2
1,2	10,5	90	0,964	3,6	-	-	-	-
1,06	7,9	87	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	6,1	-	0,973	2,7
-	-	-	-	-	6,2	-	0,972	2,8
-	-	-	-	-	7,9	-	0,951	4,9
-	-	-	-	-	6,7	-	0,962	3,8
-	-	-	-	-	8,7	-	0,948	5,2

Tab. 3.  $C_5H_4N(CH_3)$   $\beta$ -pikolina puriss  $d=0,973$ .

Równowaznik KOH na 1 mol chlorowad.	0,01 m.				0,02 m.			
	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$
0,0	2,8	16	0,995	0,5	2,8	17	0,994	0,6
0,08	4,2	14	0,993	0,7	-	-	-	-
0,12	4,8	20	0,991	0,9	-	-	-	-
0,2	5,3	25	0,990	1,0	4,7	27	0,992	0,8
0,3	-	-	-	-	5,5	57	0,986	1,4
0,4	5,7	50	0,981	1,9	5,8	73	0,976	2,4
0,5	6,0	59	0,976	2,4	-	-	-	-
0,6	6,3	78	0,971	2,9	6,3	135	0,965	3,5
0,7	6,6	84	-	-	-	-	-	-
0,8	6,8	106	0,966	3,4	6,8	188	0,959	4,1
0,9	7,1	115	0,963	3,7	7,1	225	0,951	4,9
0,966	-	-	-	-	7,5	239	-	-
1,0	7,5	141	0,962	3,8	7,9	247	0,939	6,1
1,04	8,0	143	0,959	4,1	-	-	-	-
1,08	9,3	146	0,963	3,7	-	-	-	-
1,1	-	-	-	-	9,6	252	0,932	6,8
1,2	10,4	148	0,958	4,2	-	-	-	-
-	8,9	-	0,958	4,2	8,9	-	0,933	6,7
-	-	-	-	-	6,6	-	0,961	3,9
-	-	-	-	-	6,1	-	0,972	2,8
-	-	-	-	-	5,1	43	-	-

Tab. 4.  $C_5H_3N(CH_3)_2$   $\alpha\alpha'$ -lutydyna puriss.  $d=0,946$ .

Równow. KOH na 1 mol chlorowad.	0,01 m.				0,004 m.			
	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$
0,0	4,8	25	0,995	0,5	4,9	8	1,000	0,0
0,05	-	-	-	-	5,3	11	0,999	0,1
0,1	5,6	33	0,994	0,6	5,6	20	0,998	0,2
0,2	5,9	39	0,992	0,8	5,8	22	0,997	0,3
0,4	6,3	75	0,983	1,7	6,1	-	0,995	0,5
0,5	-	-	-	-	6,5	31	0,992	0,8
0,6	6,7	100	0,975	2,6	6,7	39	0,988	1,2
0,8	7,1	140	0,969	3,1	7,0	56	0,986	1,4
0,9	7,4	160	0,941	3,6	-	-	-	-
0,93	7,7	162	-	-	-	-	-	-
1,0	8,0	179	0,959	4,1	7,5	67	0,983	1,7
1,04	8,4	188	-	-	-	-	-	-
1,08	9,5	190	-	-	-	-	-	-
1,1	-	-	-	-	8,0	81	0,981	1,9
1,15	-	-	-	-	8,7	78	-	-
1,2	10,0	193	0,956	4,4	9,4	81	0,981	1,9
-	8,2	-	0,958	4,2	-	-	-	-
-	5,1	-	0,994	0,6	-	-	-	-

Tab. 5.  $C_3H_2N(CH_3)_3$  sym kolidyna puriss.  $d = 0,929$ 

Równowaznik KOH na 1 mol chławaodarków zasady.	0,01 m				0,004 m				0,002 m			
	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$
0	3,8	48	—	—	4,3	25	—	—	5,1	12	1,000	0,0
0,04	5,5	50	0,995	0,5	5,5	28	—	—	—	—	—	—
0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1	6,3	62	0,988	1,2	6,1	34	0,997	0,3	5,8	20	1,000	0,0
0,12	6,5	81	0,987	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2	6,8	137	0,973	2,7	6,7	53	0,991	0,9	6,2	25	0,998	0,2
0,3	7,1	246	0,958	4,2	6,9	73	0,986	1,4	6,8	34	0,997	0,3
0,4	7,3	299	0,944	5,6	7,1	100	0,982	1,8	7,0	36	0,992	0,8
0,48	7,4	347	0,927	7,3	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5	7,3	—	—	—	7,3	137	0,979	2,1	7,1	53	0,991	0,9
0,6	7,6	400	0,915	8,5	7,5	185	0,967	3,3	7,3	58	0,990	1,0
0,68	7,8	448	0,892	10,8	—	—	—	—	—	—	—	—
0,7	—	—	—	—	7,6	218	0,963	3,7	7,5	30	—	—
0,8	7,9	482	0,886	11,4	7,9	258	0,949	5,1	7,7	112	0,975	2,5
0,9	8,2	515	0,874	12,16	8,1	283	0,946	5,4	7,9	137	0,972	2,8
1,0	8,7	543	0,860	14,0	8,4	310	0,938	6,2	8,1	146	0,971	2,9
1,04	9,2	548	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,1	—	—	—	—	9,0	333	0,935	6,5	8,3	170	0,968	3,2
1,2	—	—	—	—	9,6	335	0,933	6,7	8,8	185	—	—
1,3	10,4	557	—	—	10,0	347	—	—	—	—	—	—
1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	9,6	190	0,964	3,6
1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	10,3	194	0,963	3,7
1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0	—	—	—
2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	8,5	—	—	—
—	4,2	—	0,997	0,3	4,9	—	—	—	—	—	0,967	3,3
—	8,1	—	0,876	12,4	8,2	—	0,999	0,1	—	—	—	—
—	10,1	—	0,859	14,1	—	—	0,941	5,9	—	—	—	—
—	—	—	—	—	5,9	—	0,998	0,2	—	—	—	—

Tab. 6.  $C_9H_7N$  chinolina puriss. syntet.  $d = 1,095$ 

Równow. KOH na 1 mol zasady	0,01 m				0,008 m				0,004 m			
	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$
0	3,1	22	0,977	2,3	3,7	22	0,989	1,1	3,5	7	0,989	1,1
0,1	—	—	—	—	3,7	22	0,989	1,1	3,9	16	—	—
0,2	4,3	24	0,977	2,3	4,2	27	0,989	1,1	4,3	16	0,989	1,1
0,3	4,5	54	—	—	4,4	54	0,987	1,3	4,7	22	—	—
0,4	4,7	86	0,975	2,5	4,7	78	0,987	1,3	4,9	24	0,987	1,3
0,5	4,9	137	—	—	4,9	92	0,986	1,4	5,0	27	—	—
0,6	5,1	202	0,966	3,4	5,1	137	0,978	2,2	5,1	30	0,986	1,4
0,7	5,3	266	—	—	5,2	171	—	—	5,3	51	0,985	1,5
0,8	5,5	336	0,956	4,4	5,4	224	0,972	2,8	5,5	57	0,983	1,7
0,9	5,8	389	0,946	5,4	5,6	231	—	—	5,7	73	0,980	2,0
0,92	5,9	392	0,938	6,2	—	—	—	—	—	—	—	—
0,95	—	—	—	—	—	—	—	—	6,0	81	0,977	2,3
0,96	6,2	417	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,98	6,3	420	0,935	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0	6,7	448	0,933	6,7	6,0	326	0,958	4,2	6,2	88	0,975	2,5
1,05	—	—	—	—	6,5	328	0,955	4,5	—	—	—	—
1,08	8,5	454	0,933	6,7	—	—	—	—	—	—	—	—
1,1	9,0	460	0,935	6,5	8,6	336	0,955	4,5	7,8	97	0,977	2,3
1,15	—	—	—	—	10,2	336	—	—	—	—	—	—
1,16	10,4	454	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	9,7	97	0,977	2,3
—	7,1	—	0,933	6,7	6,9	—	0,955	4,5	—	—	—	—

Tab. 7.  $C_9H_7N$  izo-chinolina  $d=1,003$

Równow. KOH na 1 mol zasady	001m				0008m.				0004m			
	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$
0	3,7	24	0,989	1,1	4,1	22	0,989	1,1	3,9	14	0,989	1,1
0,1	4,6	35	0,986	1,4	4,5	30	0,986	1,4	4,6	19	—	—
0,2	4,8	54	—	—	4,9	46	0,980	2,0	4,9	24	0,987	1,3
0,3	5,0	120	0,977	2,2	5,1	78	—	—	5,2	33	—	—
0,4	5,3	143	0,962	3,8	5,3	112	0,967	3,3	5,3	39	0,984	1,6
0,5	5,5	207	0,956	4,4	5,5	168	0,—	—	5,5	51	0,977	2,3
0,6	5,7	277	0,936	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—
0,7	5,8	339	—	—	5,7	275	0,940	6,0	5,8	76	—	—
0,8	6,0	400	0,928	7,2	—	—	—	—	5,9	84	—	—
0,85	—	—	—	—	6,2	342	—	—	—	—	—	—
0,9	6,3	448	0,923	7,7	6,5	372	—	—	6,0	105	0,971	2,9
1,0	6,8	498	0,915	8,5	6,8	420	0,929	7,1	6,5	126	0,969	3,1
1,04	7,1	512	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,05	—	—	—	—	7,8	420	—	—	—	—	—	—
1,06	7,5	526	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	8,0	—	0,906	9,4	7,3	—	0,921	7,9	7,6	—	0,966	3,4
1,075	—	—	—	—	8,2	430	0,917	8,3	—	—	—	—
1,08	8,9	518	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	9,5	—	0,905	9,5	9,9	—	0,917	8,3	8,7	—	0,964	3,6
1,1	—	—	—	—	9,5	420	0,918	8,2	7,1	137	0,969	3,1
1,15	—	—	—	—	—	—	—	—	8,5	147	—	—
1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	9,1	148	0,964	3,6

Tab. 8.  $C_9H_6N(CH_3)$  2-metylo chinolina (chinaldyna) puriss  $d,1059$

Równow. KOH na 1 mol zasady	001m				0004m				0002 m.			
	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$	pH	mV	$\sigma$	% $\Delta\sigma$
0	3,1	27	0,985	1,5	3,5	22	0,990	1,0	3,9	6	0,995	0,5
0,1	4,4	49	0,984	1,6	4,3	24	—	—	4,3	11	—	—
0,18	4,7	54	—	—	4,7	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,969	1,1	4,7	—	0,995	0,5
0,2	5,1	109	0,977	2,3	5,1	27	0,989	1,1	5,1	16	—	—
0,3	5,3	252	0,969	3,1	5,3	51	0,986	1,4	5,3	22	0,993	0,7
0,4	5,5	420	0,951	4,9	5,5	76	—	—	5,5	24	0,989	1,1
0,44	5,6	495	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5	—	—	—	—	5,7	134	0,977	2,2	5,7	30	—	—
0,56	5,7	588	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,6	5,8	649	0,911	8,9	5,8	174	—	—	5,8	46	—	—
0,7	6,0	686	0,879	12,1	6,0	244	—	—	6,0	54	—	—
0,8	6,3	720	0,860	14,0	6,1	305	0,957	4,3	6,1	78	0,980	2,0
0,85	—	—	—	—	6,3	353	—	—	—	—	—	—
0,9	—	—	—	—	6,5	414	0,950	5,0	6,3	101	—	—
1,0	7,3	733	0,824	17,6	6,7	459	—	—	6,5	120	0,977	2,3
1,04	8,5	730	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,05	—	—	—	—	6,9	487	0,941	5,9	—	—	—	—
—	8,8	—	0,821	17,9	8,3	—	0,935	6,5	9,8	—	0,973	2,7
1,08	9,0	736	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	7,5	504	—	—	6,9	165	—	—
1,1	—	—	—	—	9,0	509	0,935	6,5	7,3	165	0,973	2,7
1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	8,9	168	0,973	2,7
1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	6,8	—	0,827	17,3	8,3	—	0,935	6,5	9,8	—	0,973	2,7
—	9,5	—	0,821	17,9	10,0	—	0,935	6,5	—	—	—	—

Tab. 9.  $C_9H_9N(CH_3)$  4-metylo-chinolina (lepidyna) puriss.  $d=1,086$ 

Równow. KOH na 1 mol zasady	0,01 m.				0,004 m.				0,002 m.			
	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$
0	3,4	49	0,989	1,1	3,8	24	0,989	1,1	—	—	—	—
0,1	4,3	81	0,986	1,4	4,6	32	0,986	1,4	4,0	19	0,995	0,5
0,12	4,5	98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,16	4,7	154	0,970	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2	5,0	248	0,966	3,4	5,1	58	0,983	1,7	4,7	24	—	—
0,3	5,1	473	0, —	—	5,3	106	0,978	2,2	5,0	30	0,994	0,6
0,34	5,2	538	0,940	6,0	—	—	—	—	5,3	48	—	—
0,4	5,3	641	0,890	11,0	5,5	252	0,976	2,4	5,5	64	0,991	0,9
0,5	5,5	700	—	—	5,6	311	—	—	5,7	95	0,987	1,3
0,6	5,7	750	0,852	14,8	5,7	400	0,961	3,9	5,8	115	0,984	1,6
0,7	5,9	756	0,827	17,3	5,8	479	—	—	5,9	162	0,975	2,5
0,8	6,3	773	0,807	19,3	6,0	534	0,933	6,7	6,1	193	—	—
0,9	—	—	—	—	6,3	613	0,913	8,7	6,4	252	0,966	3,4
1,0	7,0	778	—	—	6,7	647	0,905	9,5	6,6	294	—	—
—	6,7	—	0,789	21,1	8,0	—	0,890	11,0	7,5	—	0,958	4,2
1,04	7,5	780	0,769	23,3	—	—	—	—	—	—	—	—
1,1	8,8	784	—	—	7,3	655	0,896	10,4	6,8	322	0,962	3,8
—	9,3	—	0,764	23,6	9,8	—	0,890	11,0	7,0	324	—	—
1,2	—	—	—	—	8,9	670	0,887	11,3	9,1	350	0,956	4,4
—	7,3	—	0,773	22,7	8,0	—	0,890	11,0	8,6	350	0,956	4,4

Tab. 10.

Py-Tetra-hydro-chinolina.

Równoważnik KOH na 1 mol chlorowodoru	0,01 m.				0,004 m.			
	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$
0	3,5	27	0,988	1,2	3,7	14	—	—
0,1	4,3	32	0,986	1,4	4,4	19	—	—
0,2	4,5	45	0, —	—	4,7	22	—	—
0,3	4,7	57	0,981	1,9	5,1	27	—	—
0,4	4,9	84	0,966	3,4	—	—	—	—
0,5	5,1	123	—	—	5,5	35	—	—
0,56	5,2	180	0,948	5,2	—	—	—	—
0,6	5,3	196	—	—	—	—	—	—
0,7	5,5	246	0,935	6,5	6,0	51	—	—
0,8	5,7	252	0, —	—	—	—	—	—
0,9	6,2	252	0,907	9,3	—	—	—	—
1,0	6,7	252	—	—	6,4	54	—	—
1,03	8,2	252	—	—	—	—	—	—
1,1	9,5	252	0,896	10,4	7,1	54	—	—
—	6,5	—	0,905	9,5	—	—	—	—
—	9,9	—	0,892	10,8	—	—	—	—