

Andrzej WAKSMUNDZKI

## **Wpływ wielkości i budowy drobin na własności elektrokapilarne.**

**(The influence of the size and constitution of molecules on the surface phenomena).**

Wszystkie powierzchnie graniczne jakichkolwiek faz są podłożem, na którym zachodzą różne zjawiska fizyko-chemiczne o naturze dotychczas nie zupełnie jeszcze poznanej. Zasadniczym zjawiskiem, występującym na każdej wolnej powierzchni jest adsorpcja i towarzyszące jej zmiany sił powierzchniowych, zmiany natury cieplnej i elektrycznej. Zjawiska te odgrywają doniosłą rolę w układach koloidalnych, w procesach życiowych, stanowią one podstawę technicznych procesów katalitycznych, flotacji, adsorpcji i t. d.

Na skutek istnienia rozmaitych rodzajów granic faz (ciało stałe/ciecz, ciało stałe/gaz, ciecz/ciecz, ciecz/gaz) oraz indywidualnych własności ciał tworzących te granice występuje duża różnorodność w przebiegu i charakterze zjawisk powierzchniowych. W większości wypadków zachodzą równocześnie z adsorpcją zmiany natury elektrycznej i wówczas mamy do czynienia ze zjawiskami elektrokapilarnymi. Ogólną podstawę ujęcia tych wszystkich zjawisk dają zasady termodynamiki. Pozwoliły one W. Gibbsowi na wyprowadzenie ogólnie znanej zależności w przypadku granicy faz roztwór/powietrze.

Wyróżniając odrębny charakter powierzchni, wytworzonych przez przewodniki i przez dielektryki i uwzględniając rolę sił elektrycznych wyprowadził B. Kamieński<sup>1)</sup> ogólną zasadę adsorbowania się i orientacji substancyj na każdej granicy faz. W świetle tego nowego poglądu stają się zjawiska powierzchniowe bardziej jasne i zrozumiałe. Odmienne zachowują się pod względem zjawisk elektropowierzchniowych granice faz wytworzone przez dielektryki, a inaczej powierzchnie przewodników. Widać to dobrze na przykładzie procesów katalitycznych,



przebiegających wobec kontaktów, będących dielektrykami lub przewodnikami, jak również w przypadku potencjałów elektrochemicznych na elektrodach metalicznych i dielektrycznych. Tego rodzaju odmienne zachowanie się przewodników i dielektryków wytłumaczyć można za pomocą praw elektrostatycznych. Wiadomo ogólnie, że cząsteczka elektrycznie naładowana (elektron, jon), odznaczająca się dużym polem elektrycznym w stosunku do swej wielkości, mając do wyboru dwa różne dielektryki, otoczy się dielektrykiem o większej stałej dielektrycznej. Pobyt jej w takim ośrodku jest bardziej prawdopodobny, aniżeli w ośrodku o mniejszej stałej dielektrycznej. Przy dwu rodzajach cząstek, jednych o polu elektrycznym  $E_1$ , drugich o innej wartości pola  $E_2$ , prawdopodobieństwo ich podziału ( $w_1$  i  $w_2$ ) między dwie fazy o różnych stałych dielektrycznych przedstawia się jako stosunek:

$$w_1 : w_2 = e^{-\frac{F_1}{RT}} : e^{-\frac{F_2}{RT}} \quad 2)$$

Stąd pobyt jonów o małej cząstce w ośrodku o dużej stałej dielektrycznej jest bardziej prawdopodobny, aniżeli jonów o tym samym ładunku, lecz większej cząsteczce. Pierwsze wykazują bowiem większą gęstość pola, drugie zaś mniejszą. Naogół posiadają wszystkie jony duże pole elektryczne i wskutek tego będą unikać fazy o mniejszej stałej dielektrycznej, a zatem również z trudem będą się adsorbować na takiej granicy faz. Stąd wypływa ogólna zasada, że zdolność adsorbowania się na powierzchni dielektryka, o małej stałej dielektrycznej będzie największa dla tych substancyj, które posiadają najsłabsze pole elektryczne. Oprócz jonów odznaczają się także polem elektrycznym niezdysojowane drobiny bardzo wielu połączeń chemicznych, jak to wykazały prace głównie D e b e y a<sup>3)</sup>. Wykazują one t. zw. moment dipolowy. Moment taki posiadają wszystkie substancje, zawierające grupę polarną taką jak: OH, COOH, CHO, CO, CN, grupy aminowe i t. p. Wielkość pola elektrycznego tych substancyj jest nieznaczną, wskutek czego ulegać winny silnej adsorpcji na powierzchni granicznej: roztwór/powietrze. Na powierzchni granicznej nastąpi w związku z obecnością pola elektrycznego drobin także ich odpowiednia orientacja. Zaadsorbowane drobiny orientować się będą zawsze w ten sposób, że grupą polarną, o dużym polu elektrycznym zwrócą się w stronę fazy o większej stałej dielektrycznej, słabszym polem (grupą niepolarną) w stronę ośrodka o mniejszej stałej dielektrycznej. Zapatrywania te są zgodne z poglądami L a n g m u i r a<sup>4)</sup> na strukturę zaadsorbowanej warstewki powierzchniowej. W ten sposób wytwarzają dipole równocześnie warstewkę posiadającą pewien potencjał elektryczny. W przypadku granicy faz roztwór/powietrze jest ten potencjał znacznych rozmiarów. Ponieważ tak sposób orientacji, jak i zdolność adsorbowania się są związane ściśle ze



stałą dielektryczną graniczących ze sobą faz, przeto potencjał ten został nazwany potencjałem dielektrycznym<sup>7)</sup>.

O wielkości potencjału dielektrycznego decyduje: ilość zaadsorbowanych drobin ( $n$ ), wartość ich momentu elektrycznego ( $\mu$ ) i kierunek ich orientacji ( $\varphi$ ). Określa go relacja Helmholtza<sup>5)</sup>:  $V = 4\pi n \mu \cos \varphi$ .

Aby z równania tego oznaczyć wartość potencjału trzeba w pierwszym rzędzie znać ilość zaadsorbowanych dipoli na granicy faz. Wielkość tę otrzymuje się dla roztworów z wartości obniżenia napięcia powierzchniowego według wzoru W. Gibbsa.

Łącząc równanie Helmholtza z równaniem Gibbsa otrzymuje Rideal<sup>6)</sup> wartość momentu dipolowego jako funkcję potencjału i napięcia powierzchniowego w postaci wzoru:

$$\mu = \frac{RT \Delta V \cdot d(f \cdot c)}{4\pi f \cdot c \cdot d \sigma}$$

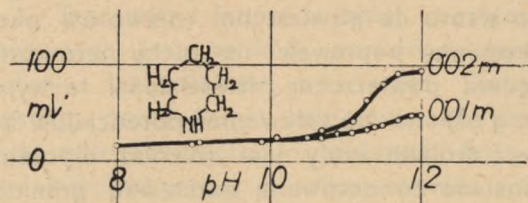
Oznaczając wartość potencjału jednomolekularnych, nierozpuszczalnych filmów, oblicza on wielkość  $\mu$ , jednakowoż tylko w pewnym przybliżeniu. Zastosowanie tego wzoru do powierzchni roztworów okazuje się nieściśle, nawet po dokonaniu poprawek na ruchy termiczne drobin i nachylenie dipoli względem powierzchni. Nieściśłości te wyjaśnia pogląd B. Kamińskiego<sup>8)</sup> na powstawanie potencjałów na powierzchni roztworów. Ponieważ drobina wody jest również dipolem, przeto czysta jej powierzchnia posiada zorientowaną warstwę graniczną, której potencjał elektryczny oblicza B. Kamiński w wysokości ok. 1 wolta. Wartość taką osiągnąć może powierzchnia wody, jeżeli co szósty dipol wodny będzie zorientowany. Bezpośredni pomiar tego potencjału jest trudny; dociekania w tym kierunku Chalmersa i Pasquila<sup>9)</sup> wskazują, że wartość potencjału dielektrycznego wody jest nieco mniejsza aniżeli 1 volt. Pogląd ten w konsekwencji doprowadza do wniosku, że mierzone potencjały dielektryczne różnych roztworów są równocześnie zmianą potencjału wody. Adsorbujące się na powierzchni roztworu dipole substancji kapilarnie aktywnej w pierwszym rzędzie wypierają dipole wodne z powierzchni i wnoszą zarazem własne pole elektryczne, dając w ten sposób obserwowaną wartość zmian potencjału. Zjawisko potencjału dielektrycznego jest więc bardziej skomplikowane, niżby się to pozornie wydawało. Uwzględnić należy obok ilości zaadsorbowanych dipoli i wypartych dipoli wodnych zjawisko asocjacji i hydratacji dipoli, jak również kąt ich orientacji względem płaszczyzny powierzchni. Ilość adsorbujących się dipoli oraz ich orientacja zależy wybitnie od wielkości drobin i jej asymetrii. Dowodzi tego doświadczalnie poniższa praca na przykładzie roztworów pochodnych pirydyny i chinoliny.

Pomiary napięcia dielektrycznego i powierzchniowego roztworów wodnych pirydyny, chinoliny i ich pochodnych w zależności od zmian pH



dostarczają równocześnie dowodów na wpływ konstytucji i wielkości drobiny na te własności. Materiał ten nie jest całkowicie wyczerpujący, ponieważ brak pomiarów niektórych homologów, tak pirydyny, jak i chinoliny. Jednak pomimo tej nieciągłości szeregu homologicznego badanych związków można już zauważyć dużo ciekawych zależności. Celem częściowego uzupełnienia materiału wykonano dodatkowo pomiary dla heterocyklicznych połączeń, zawierających azot w pierścieniu węglowodorowym, a to dla: akrydyny, fenantroliny, piperydyny i piperazyny. Wyniki pomiarów przedstawiają załączone tabele i wykresy (Nr Nr 1, 1a, 2, 2a, 3, 3a), podające zmiany potencjału dielektrycznego (mV) w miliwoltach i procentowy spadek napięcia powierzchniowego  $\Delta\sigma$  (oś rzędnych) w zależności od zmian wskaźnika jonów wodorowych  $pH$  (oś odciętych). Przebieg tej zależności dla wymienionych zasad zasługuje na pewne uwagi.

RYS. 1.



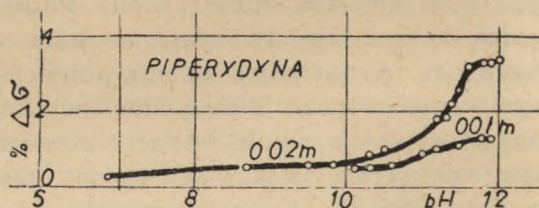
Odnośnie zmian potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego piperydyny (Tab. I, rys. 1, rys. 1a) zauważyć należy, że zachodzą one w przedziale wysokich wartości  $pH$  (od 11,0 — 11,7), co świadczy o jej silnym charakterze zasadowym. Obliczona na podstawie punktu infleksji stała dysocjacji piperydyny ( $K = 1,59 \cdot 10^{-3}$ ) jest identyczna z wartością, jaką otrzymał Bredig<sup>11)</sup> metodą przewodnictwa:

$K_b = 1,6 \cdot 10^{-3}$ .

Na skutek małej rozpuszczalności akrydyny w wodzie nie uzyskano całkowitej krzywej, nawet w bardzo rozcieńczonych roztworach (0,0005 m) i stąd zależność zmian potencjału (nap. pow.) od  $pH$  przedstawia się dla

tej substancji odmiennie, aniżeli dla innych jednowartościowych zasad (Tab. II, rys. 2 i 2a). Krzywe urywają się w miejscu, gdzie następuje wytrącenie się akrydyny (dla 0,04 m chlorowodoru po dodaniu 0,5, dla 0,001 m po dodaniu 0,8 równoważnych ilości KOH). Dla koncentracji 0,0005 m uzyskano maksymalną wartość potencjału po całkowitym wydzieleniu zasady z chlorowodoru, jednakowoż wytrącanie się następowało również za dalszym dodawaniem KOH. Wskutek tego na wykresie brak górnej gałęzi krzywej. Z położenia krzywych względem osi  $pH$  można wnioskować, że stała dysocjacji akrydyny posiada wartość bliską  $5,0 \cdot 10^{-9}$ .

RYS. 1a.

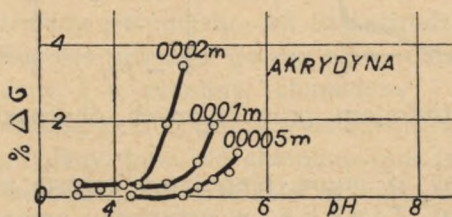




Piperazyna okazała się powierzchniowo całkowicie nieaktywną; roztwory jej, nawet dość stężone (0,01 m) nie wykazały żadnych zmian elektrokapilarnych.

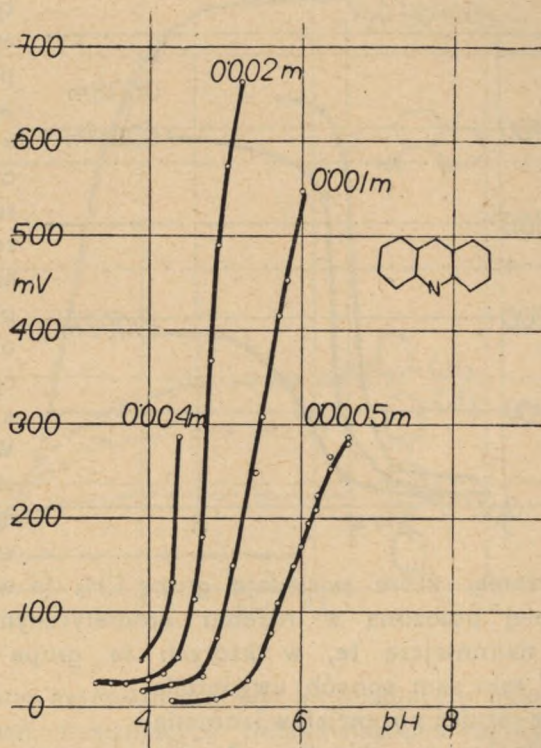
Zasady dwuwartościowe wykazują dwa załamania krzywej. Widać to na przykładzie chininy i cynchoniny<sup>10</sup>). Pomiarów roztworów fenantroliny (Tab. III) która jest również dwuwartościową zasadą, uwydatniły zasadniczo jeden wyraźny skok. Pochodzi to stąd, że od dodatku połowy równoważnej ilości KOH, wytworzony jednochlorowodorek jest solą w całości jeszcze zdysocjowaną na jony, a więc powierzchniowo mało aktywną. Bardzo mały skok wartości dla koncentracji 0,0004 m zauważyć można w okolicy  $pH$  3,0 — 3,2. Występuje on wyraźnie dla krzywej napięcia powierzchniowego (rys. 3a). Zmianę potencjału wywołuje dopiero zasada całkowicie uwalniania od dalszego dodawania KOH, dając duży skok krzywej.

RYS. 2a.



Wartości liczbowe maksymalnych zmian potencjału i napięcia powierzchniowego, które wykazały omawiane związki w roztworach 0,01 m, zostały zebrane w tabeli I, w której obok siebie podane zostały: ciężar drobinowy (M), logarytm stałej dysocjacji ( $\log K_b$ ), oraz dla niektórych wartość momentu dipolowego ( $\mu$ ).

RYS. 2.



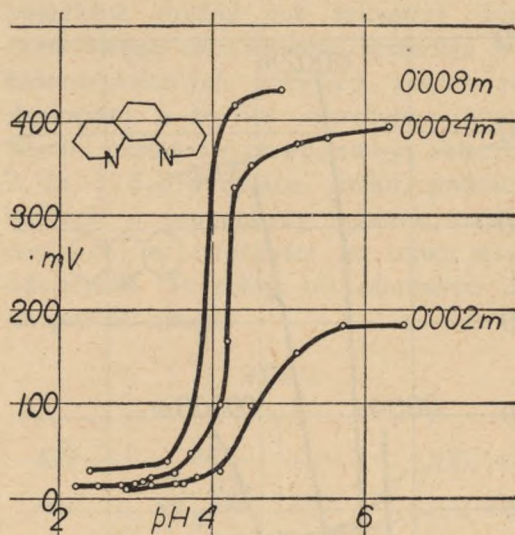
Wyliczona z położenia punktu zwrotnego krzywej przy  $pH = 4,3$  wartość drugiej stałej dysocjacji fenantroliny wynosi  $K_b = 2,0 \cdot 10^{-10}$ .

Celem porównania wpływów konstytucji i wielkości drobin na wielkość zmian potencjału dielektrycznego zestawiono graficzne obrazy tych zmian dla poszczególnych substancji w roztworach 0,01 m (wykres



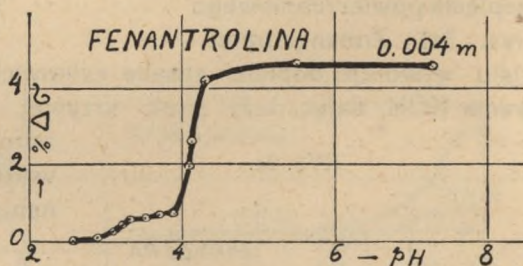
Na podstawie tego zestawienia stwierdzić można, że na własności elektrokapilarne drobiny wpływają wybitnie: izomeria położeniowa, rodzaj i ilość wprowadzonych do drobiny grup aktywnych, oraz wielkość drobin.

RYS. 3.



łożenia, które posiadają grupę  $\text{CH}_3$  (a więc ogólnie niepolarną) najdalej położoną w rdzeniu aromatycznym naprzeciw grupy polarnej, a najmniejszą te, w których ta grupa stoi najbliżej grupy czynnej. W taki sam sposób uwydatniła się różnica potencjałów izomeria chinoliny i *i*-chinoliny. Z przykładów tych widać, że asymetria drobiny decyduje o jej własnościach aktywności powierzchniowej. W tab II zostały podane różnice własności elektrokapilarnych badanych roztworów, wywołane wpływem samej asymetrii, (B) wielkością drobin (A) i rodzajem grup czynnych, obecnych w drobiny. (C)

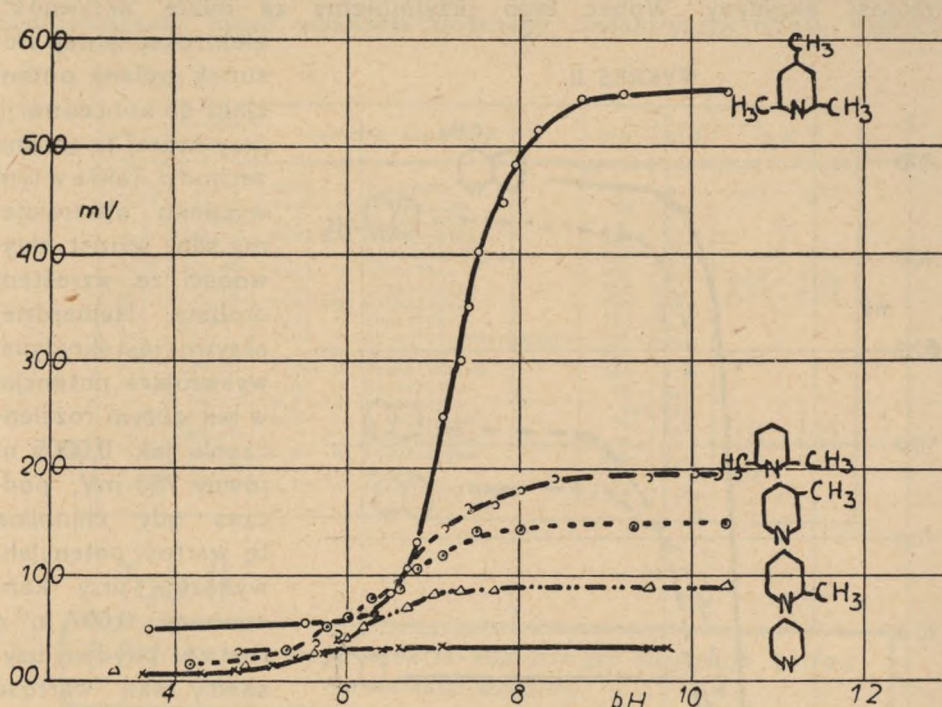
RYS. 3a.



Ze wzrostem wielkości drobin o grupę niepolarną wzrasta jej zdolność adsorpcyjna, jak to wykazał Traube w przypadku napięć powierzchniowych homologicznych połączeń alifatycznych. W przypadku połączeń aromatycznych zjawisko to splata się zazwyczaj z asymetrią drobiny, tak że nie może być obserwowane jako zupełnie odrębne. Wzrost drobin o pewne grupy węglowodorowe, zwłaszcza w różnych miejscach pierścienia aromatycznego, a nie w łańcuchu bocznym, powo-



WYKRES I.



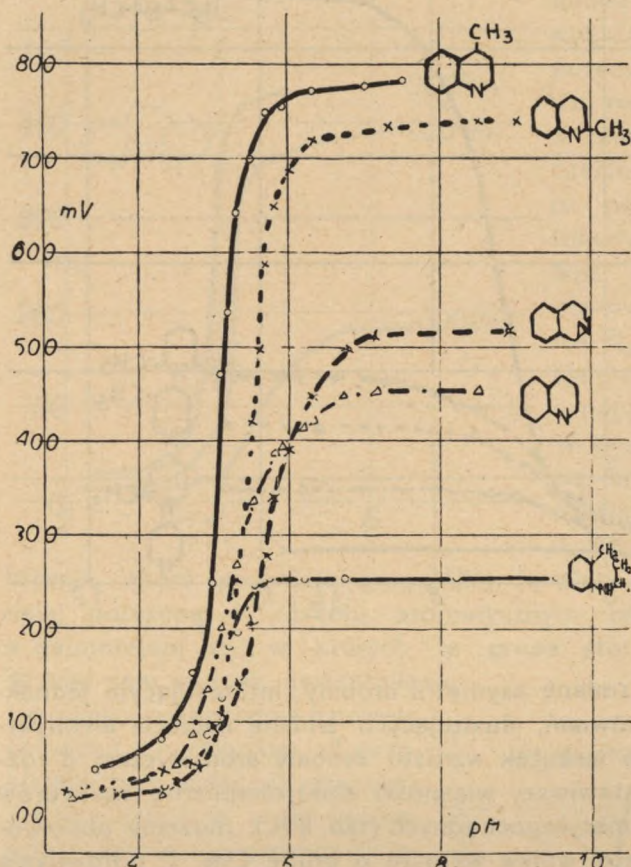
duże równocześnie silną zmianę asymetrii drobin. Interesującym jednakże może być szereg porównań, ilustrujących zmianę napięcia elektrycznego i powierzchniowego wskutek wzrostu drobin aromatycznej o różne grupy niepolarne. Zestawiwszy własności elektrokapilarne roztworów pirydyny, chinoliny i ich metylopo pochodnych (tab. II A.), możemy obserwować obok wpływu asymetrii wpływ wzrostu o grupę  $\text{CH}_2$ . Z porównania tego wynika, że wzrost drobin o grupę  $\text{CH}_2$  nie sprawia jednakowej zmiany potencjału, jak to zachodzi np. w szeregu alifatycznych kwasów. Różnice wartości potencjałów roztworów:  $\alpha$ -pikoliny a pirydyny,  $\alpha\alpha$ -lutydyny i  $\alpha$ -pikoliny, chinaldyny i chinoliny, odpowiadające przyrostowi drobin o  $\text{CH}_2$  grupę w położeniu  $\alpha$  i  $\gamma$  są niejednakowe, (inne dla połączeń pirydyny, inne dla chinoliny; (por. tab. II A.). Oznaczenie niewielu tylko homologów nie pozwala w naszym przypadku na dokładne ujęcie tego zagadnienia. Należy tylko zauważyć, że reguła przesunięć Traubego<sup>14)</sup>, która ma miejsce w alifatycznym szeregu homologicznym nie sprawdza się w przypadku związków aromatycznych.

Wartości potencjałów dielektrycznych roztworów pirydyny, chinoliny i akrydyny uwydatniają zmianę aktywności powierzchniowej związków heterocyklicznych ze wzrostem skondensowanych z pirydyną rdzeni



benzenowych, Graficzne wyrażenie tej zmiany utrudniła mała rozpuszczalność akrydyny. Wobec tego przyjmujemy za miarę aktywności

WYKRES II.



elektrokapilarnej stosunek zmiany potencjału do koncentracji, przy której ta zmiana zachodzi. Także w tym wypadku obserwujemy silny wzrost aktywności ze wzrostem drobiny. Najbardziej aktywną jest akrydyna, wykazująca potencjał w tak dużym rozcieńczeniu jak 0,0005 m równy 280 mV, podczas gdy chinolina tę wartość potencjału wykazuje przy koncentracji 0,007 m a roztwór pirydyny uzyskałby taką wartość przypuszczalnie przy stężeniu 0,15 m.

Godne uwagi jest również porównanie własności elektrokapilarnych niektórych hydropochodnych w stosunku do tychże substancji nieowo-

dornionych. Przyłączenie atomów wodoru do rdzenia badanych zasad zwiększa wielkość drobiny, a zmieniając równocześnie charakter aromatyczny, potęguje naogół ich własności zasadowe. Wzrost drobiny powinien zwiększyć jej aktywność powierzchniową, lecz ze wzrostem własności zasadowych związana jest silniejsza dysocjacja na jony, które adsorbują się w mniejszym stopniu, aniżeli drobiny niezdisocjowane. W rzeczywistości wykazała piperydyna w stosunku do pirydyny silniejszą aktywność (9 mV do 30 mV dla 0,01 m roztworu), chociaż jest od niej silniejszą zasadą. Zupełnie podobnie cykloheksylamina<sup>27)</sup> jest bardziej aktywną w stosunku do aniliny, pomimo że jej stała dysocjacji jest większa od stałej aniliny. Są to charakterystyczne przykłady, że nawet silne zasady mogą posiadać pokaźną aktywność, podczas gdy inne, będąc znacznie



słabsze, tej własności nie posiadają. Odmiennie zachowuje się Py-tetrahydrochinolina, która wykazała potencjał dielektryczny niższy, napięcie

Tab. I

log. K	M-ciężar drobinowy	roztwory substancji.	mV	%Δσ	μ·10 <sup>-18</sup>
8,7	79,05	0,01 m pirydyna	30	0,9	2,11 - 2,21
7,85	93,06	0,01 m α-pikolina	84	3,4	-
7,9	93,06	0,01 m β-pikolina	144	3,8	-
7,2	107,07	0,01 m αα'lutydyna	190	4,4	-
6,7	121,08	0,01 m sym. kollidyna	557	13,9	-
8,75	129,06	0,01 m chinolina	454	6,6	2,18 - 2,25
8,5	129,06	0,01 m i-chinolina	518	10,0	2,52 - 2,53
8,5	143,07	0,01 m chinaldyna	739	17,8	-
8,9	143,07	0,01 m lepidyna	784	23,6	-
8,9	133,2	0,01 m Py-tetrahydrochinol.	256	12,0	-
8,5	179,08	0,0005m akrydyna	280	-	1,95
9,7	180,05	0,004 m fenantrolina	349	4,6	-
2,3	85,1	0,01 m piperdydyna	49	2,0	-
-	86,2	0,1 m piperazylna	0,0	0,0	-
9,35	107,08	0,01 m o-toluidyna	30	2,6	1,44 - 1,58
-	107,08	-	-	-	1,57 - 1,43
8,85	107,08	0,01 m p-toluidyna	100	3,0	1,65 - 1,27
-	93,05	-	-	-	1,55
3,8	99,09	0,01 m cykloheksylamina	144	4,6	-

Tab. II.

A. Różnice własności elektrokapilarnych naskutek zmian wielkości drobin

przyrost o grupę.		ΔE	%Δσ
α-CH <sub>3</sub>	α-pikolina pirydyna	54 mV	2,5 %
α-CH <sub>3</sub>	αα'lutydyna α-pikolina	106 mV	1,0 %
γ-CH <sub>3</sub>	sym.kollidyna αα'lutydyna	367 mV	9,5 %
α-CH <sub>3</sub>	chinaldyna chinolina	285 mV	11,2 %
4 H	tetrahydrochinol. chinolina	198 mV	5,4 %
6 H	piperdydyna pirydyna	19 mV	1,1 %
6 H	cykloheksylamina anilina	132 mV	4,2 %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	chinolina pirydyna	424 mV	5,7 %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	akrydyna (dla stęż. 0,0005 m)	280 mV	
	chinolina (dla stęż. 0,007 m)	280 mV	



B. Różnice wynikające naskutek izomerii.			
położenie.		$\Delta E$	$\% \Delta \sigma$
$\beta-\alpha$	pikolina pikolina	60 mV	0,4 %
$\gamma-\alpha$	lepidyna chinaldyna	45 mV	5,6 %
$\rho-o$	p-toluidyna o-toluidyna	70 mV	0,4 %
	i-chinolina chinolina	64 mV	3,4 %

C. Wpływ rodzaju grup w drobinie.				
grupa.			E	$\% \Delta \sigma$
N	0,01 m	chinolina	454 mV	6,6 %
N i OH	0,008 m	2-hydroksychinolina	116 mV	1,8 %
N i COOH	0,01 m	2-karboksychinolina	16 mV	0,0 %
N	0,01 m	pirydyna	30 mV	0,9 %
NH i NH	stęż.	piperazyne	0 mV	0,0 %
N	0,0005 m	akrydyna	280 mV	-
N i N	0,004 n.	fenantrolina	349 mV	4,6 %

powierzchniowe zaś wyższe od chinoliny. Takie zachowanie się można wytłumaczyć różną orientacją jej drobin na powierzchni. Tetrahydrochinolina adsorbuje się silniej od chinoliny, o czym świadczy większa zmiana napięcia powierzchniowego, a potencjał wykazuje niższy, prawdopodobnie na skutek innej orientacji, bardziej nachylonej do płaszczyzny powierzchni, wskutek czego tylko składowa pionowa ( $\mu \cos \varphi$ ) ujawnia się jako wartość potencjału. Prócz tego w wypadku tetrahydrochinoliny widzimy, że uwodornienie rdzenia heterocyklicznego wcale nie zwiększa jej własności zasadowych (stała dysocjacji:  $1,26 \cdot 10^{-9}$ ).

Ze wzrostem drobin o pewne grupy polarne następuje zanikanie aktywności powierzchniowej związków. Wpływ ten obserwujemy na przykładzie chinoliny, 2-oksy-, i 2-karboksychinoliny. Obecność grupy OH w karbostyrylu powoduje, że jest on mniej aktywnym aniżeli chinolina. Jeszcze większe obniżenie sprawia grupa COOH, obecna w kwasie chinaldynowym (por. tab. II C). Obniżająco na aktywność powierzchniową działa również większa ilość grup tego samego rodzaju, wprowadzona do drobin. Ma to miejsce w przypadku piperydiny, której roztwór 0,01 m wykazuje 40 mV i piperazyne, która wcale nie jest aktywną po-



wierzchiowo. Podobne zjawisko obserwujemy, porównując akrydynę o jednej grupie polarnej z fenantroliną, która posiada dwie takie grupy, a oba związki utworzone są z trzech skondensowanych (wprawdzie odmiennie) pierścieni aromatycznych, o jednakowym prawie ciężarze drobinowym. Akrydyna jest daleko aktywniejszą, dając potencjał w rozcieńczeniu 0,0005 m w wykokości 280 mV, gdy taką wartość osiąga fenatrolina przy koncentracji 0,004 m, czyli 8 razy większej. Zupełnie analogicznie zachowują się wielowartościowe fenole i kwasy, jak to wykazały prace Frumkina<sup>15)</sup>, Iglota<sup>16)</sup> i innych. Z tych przykładów widać, że wprowadzenie jakiejkolwiek grupy polarnej do już aktywnej drobinny powoduje zanikanie jej aktywności powierzchniowej. Z drugiej strony widzieliśmy, że gdy część niepolarna drobinny (o jednej grupie polarnej) maleje, zanikają również własności elektrokapilarne. Zachodzi to w każdym szeregu homologicznym, jak np. w przypadku pochodnych pirydyny i chinoliny. Najniższe człony szeregów homologicznych są już zazwyczaj bardzo mało, lub całkiem nieaktywne, jak np. kwas octowy w szeregu kwasów, metylamina w szeregu amin. Z tego wynika, że dla obniżenia aktywności powierzchniowej drobinny jest bardziej miarodajny stosunek ilości grup czynnych do wielkości części niepolarnnej drobinny, aniżeli sama ilość grup aktywnych.

Te czysto empirycznie stwierdzone wpływy asymetrii, jak również i wielkości drobinny na pozór odrębne mają swoje uzasadnienie w teorii, przedstawionej na wstępie. Wspólną przyczyną jest pole elektryczne, wykazywane na zewnątrz przez drobinę, którego wielkość decyduje o zdolności przebywania na granicy faz, sposobie jej orientacji, czyli w sumie o wielkości powstałych wskutek tego zmian elektrokapilarnych na powierzchni.

Połączenia o jednakowej grupie polarnej odznaczają się naogół jednakowymi wartościami momentów dipolowych. Obserwujemy to w przypadku alifatycznych szeregów homologicznych, dla których wartość momentu jest prawie niezależna od długości łańcucha węglowodorowego, zależy natomiast tylko od rodzaju połączonej z nim grupy polarnej<sup>17)</sup>. Z pośród szeregów homologicznych o różnych grupach polarnych najmniejszym momentem odznaczają się aminy trzeciorzędowe ( $0,76 \cdot 10^{-18}$ ), większym nieco drugo- (1,0), jeszcze większym pierwszorzędowe (1,3), potem kwasy (1,6), których moment jest bliski wartości alkoholi ( $1,7 \cdot 10^{-18}$ ). Ponieważ asymetrię elektryczną drobinny przypisuje się tylko grupie polarnej, należy się spodziewać, że największe zgęszczenie pola elektrycznego będzie na odcinku, łączącym tą grupę z grupą niepolarną. Według tego zagęszczenie to będzie różne dla różnych grup, jak różnymi są momenty, wywołane ich obecnością. Winno się to zaznaczyć odmienną aktywnością.



Porównanie wartości momentów wymienionych szeregów z ich zdolnością adsorpcyjną wykazuje, że własność ta jest na ogół związana z momentem w ten sposób, że w miarę jak moment maleje aktywność wzrasta. Pomiary potencjałów dielektrycznych, dokonane przez Frumkina wykazują, że istotnie najsilniej gromadzą się na powierzchni aminy trzecio-, potem drugo- a następnie pierwszorzędowe, w mniejszym stopniu alkohole i kwasy. Natomiast estry, etery, ketony, które nie posiadają normalnego łańcucha, zachowują się odmiennie. Podobnie zachowują się połączenia aromatyczne, z których najbardziej aktywnymi są te, które posiadają grupę  $\equiv N$ , mniej o grupie  $=NH$  i  $-NH_2$ , w jeszcze mniejszym stopniu o grupie  $-OH$  i  $-COOH$ .

Mniejsza lub większa wartość momentu dipolowego nie upoważnia w każdym wypadku do przewidywań, że ta drobina, która posiada najmniejszy moment, będzie najsilniej adsorbowana, gdyż zmiana wielkości drobiny modyfikuje gęstość sił elektrycznych na zewnątrz drobiny. Z dwóch substancji kapilarnie aktywnych, posiadających jednakowy moment dipolowy, powinna się silniej adsorbować substancja, posiadająca większą grupę a-polarną, gdyż wykazuje na zewnątrz słabsze pole elektryczne. Wypadek tego rodzaju zachodzi, gdy drobina, wzrastając o grupę niepolarną, nie zmienia swej asymetrii, wskutek czego moment ulega tylko nieznacznej zmianie. Ma to miejsce np. dla szeregu homologicznego kwasów i amin alifatycznych. Zdolność adsorpcyjna tych połączeń wzrasta ciągle ze wzrostem łańcucha węglowodorowego, gdyż pole elektryczne wokół drobiny staje się coraz słabsze. W ten sposób nawet te drobiny, które posiadają znaczny moment a rozmiary dość duże, adsorbują się również w dużym stopniu. Np. izo-chinolina, posiadająca większy moment (2,52) od pirydyny (2,11 - 2,21), absorbuje się silniej, jak to wynika z obniżenia napięcia powierzchniowego. Gdy wielkość grupy niepolarnej jest mała, pole elektryczne wokół niej jest dość silne, wskutek czego aktywność jej jest niewielka. Przypadek ten spotykamy u niższych członów szeregów homologicznych. A zatem dla aktywności powierzchniowej miarodajnym jest nie sam moment lecz stosunek jego wielkości do rozmiarów drobiny i jego umiejscowienie.

W przypadku połączeń aromatycznych obserwujemy obok rodzaju grupy polarnej silny wpływ izomerii położeniowej tak na wartość momentu, jak i na wielkość zmian powierzchniowych. Kształt drobiny izomeronów zmienia się w różnych kierunkach ze zmianą położenia wskutek czego gęstość pola dla nich jest również odmienną. Różna zmiana gęstości tych sił (w różnych kierunkach ze zmianą położenia) powoduje różną ich orientację na granicy faz oraz wyraża się jednocześnie odmienną zdolnością adsorpcyjną, którą obserwowano w opisanych wyżej przykładach. Podobnie stwierdzić można tak dla połączeń alifatycznych, jak i aromatycznych, że im odległość grupy węglowodorowej od grupy



polarnej jest większa, tym słabsze pole i silniejsza adsorpcja, i tym bardziej prostopadła orientacja na powierzchni granicznej.

Dla drobin o kilku grupach polarnych jest moment dipolowy sumą wektorialną wartości momentów, związanych z poszczególnymi grupami<sup>19)</sup>. Każdej grupie odpowiada pewne, zależne od rodzaju, największe zagęszczenie linii elektrycznych na odcinku pomiędzy daną grupą polarną a niepolarną częścią drobin. Wielkość pola wokół całej drobin zwiększa się ze wzrostem ilości tych grup i zmienia się z rozłożeniem ich w drobinie. Wskutek tego prawdopodobieństwo przebywania takich drobin na granicy faz jest mniejsze, substancja jest mało aktywną. Jeżeli rozmiary drobin są duże, gęstość pola pozostanie dosyć mała, tak że substancja (o kilku grupach polarnych) odznacza się jeszcze znaczną zdolnością adsorpcyjną (np. fenantrolina). Z tego widzimy, że w przypadku połączeń polipolarnych wartość momentu dipolowego nie daje żadnych danych do oceny aktywności powierzchniowej drobin, lecz że o tym decyduje rozmieszczenie i rodzaj tych grup.

Podobnie przedstawiają się sprawy dla izomeronów o grupie niepolarnej. Odnoszenie aktywności elektrokapilarnej w stosunku do wartości momentu dipolowego zawodzi także w tym wypadku. Momenty dipolowe dla krezoli wzrastają od położenia orto do para, dla toluidyn odwrotnie najmniejszy moment posiadają połączenia para, największy—orto. (o-krezol 1,54; m-krezol 1,60; p-krezol 1,64; o-toluidyna 1,58; m-toluidyna 1,43; p-toluidyna 1,27): Tymczasem niezależnie od tego, czy położenie para odznacza się najmniejszym, czy największym momentem zmiany potencjału i napięcia powierzchniowego pochodnych para są zwykle większe od wykazywanych przez izomery meta i orto. Podobnie i i-chinolina, w której odległość grupy polarnej do przeciwległej w rdzeniu węglowodorowym jest większa niż u chinoliny o momencie 2,18 — 2,25 odznacza się silniejszą od niej aktywnością, pomimo iż posiada większy od niej moment (2,52). Odstępstwa te mają swoje uzasadnienie w tym, że wartość momentu, wyrażająca się iloczynem: odległości ładunków wypadkowych i wielkości naboju w połączeniach aromatycznych ulega większej zmianie (aniżeli w alifatycznych) naskutek dużych odchyień kierunku (wektora) związanego z położeniem grupy polarnej względem niepolarnej. Prócz tego, jak dowiodły prace Müllera<sup>20)</sup> wartości momentów dipolowych zmieniają się ze zmianą stałej dielektrycznej rozpuszczalnika. Wreszcie występuje prawie zawsze zjawisko asocjacji i hydratacji dipoli, które zmienia, działające na zewnątrz drobin, siły elektryczne. Czynniki te nie tylko modyfikują zdolność adsorpcji (określającej przy danym stężeniu ilość zaadsorbowanych drobin na powierzchni), lecz także wartość momentu dipolowego oraz kąt orientacji drobin, wskutek czego funkcja potencjału dielektrycznego jest bardziej uwikłana, aniżeli relacja, którą podaje R i d e a l<sup>21)</sup>. Oddziaływa-



nie wzajemne dipoli zorientowanych i wpływy dipoli wodnych powiększają jeszcze zawilość zjawiska.

Oprócz wielkości i rozłożenia pola elektrycznego wokół drobiny decydują o zdolności adsorpcyjnej własności ośrodka. Prace B. Kamińskiego<sup>22)</sup> i R. Hebindera<sup>23)</sup> wykazały, że im większa jest różnica stałych dielektrycznych graniczących z sobą faz, tym silniej bywa adsorbowana substancja rozpuszczona, przyczem stwierdzono, że stała dielektryczna tej substancji mieści się zawsze w granicach wartości stałych obu faz. Zachodząca adsorpcja usiłuje wyrównać nagły skok dwóch różnych dielektryków w sposób ustopniowany przez utworzenie warstwy granicznej. Własności ośrodka jednak nie pozostają stałe, gdyż jak wykazał Walden<sup>24)</sup>, stała dielektryczna rozpuszczalnika zmienia się w sposób różny w zależności od koncentracji i rodzaju substancji rozpuszczonej, co w konsekwencji pociąga zmianę warunków adsorpcji.

Porównując rozpuszczalność badanych substancji, zauważyć można, że z malejącą rozpuszczalnością jest związany przeważnie wzrost aktywności powierzchniowej. Zjawisko to obserwował już J. Inglot w przypadku terpenów. Zachodzi ono także dla szeregu pirydyny, chinoliny i akrydyny w ten sposób, że w miarę wzrostu drobiny maleje rozpuszczalność a wzrasta aktywność powierzchniowa. Zupełnie analogicznie związany jest z malejącą rozpuszczalnością wzrost własności elektrokapilarnych w szeregach homologicznych kwasów, amin i alkoholi alifatycznych. Malejącą ze wzrostem drobiny o grupy niepolarne rozpuszczalność tłumaczy się naogół wzrostem własności hydrofobowych. Wzrost grupy węglowodorowej wpływa zmniejszająco na hydrofilność drobiny, co z kolei wyraża się zmniejszoną możliwością przebywania w ośrodku wodnym, czyli mniejszą rozpuszczalnością. Wprowadzenie natomiast większej ilości grup polarnych do drobiny równa się zwiększeniu hydrofilności (i to z różnych stron), wskutek czego przebywanie w ośrodku wodnym staje się łatwiejsze, czyli związek jest zarazem więcej rozpuszczalny. Substancja ta adsorbuje się wtedy trudniej na granicy faz, jest mniej aktywną. Za pomocą hydrofilności grupy polarnej i hydrofobowości grup węglowodorowych wytłumaczył Langmuir sposób orientacji drobin na granicy faz, a Rideal i Frumkin zdolność ich adsorpcyjną.

Przy porównaniu ze sobą tłumaczeń zdolności adsorpcyjnej substancji za pomocą hydrofilności i gęstości pola elektrycznego zauważymy, że hydrofilność jest związana z większym zagęszczeniem pola elektrycznego drobiny, hydrofobowość z mniejszym. Stoi to w zupełnej zgodności z poglądem przedstawionym na wstępie, z którego wynika, że im silniejsze pole elektryczne wokół drobiny, tym chętniej otacza się ona dielektrykiem o większej stałej dielektrycznej (wodą w przypadku roztworów wodnych), zatem zwiększa się jej rozpuszczalność.



Własności elektrokapilarne połączeń pirydyny i chinoliny stoją w bezpośrednim związku z aktywnością powierzchniową alkaloidów (o rdzeniu pirydynowym, chinolinowym), których badania przeprowadził B. Zapiór<sup>25</sup>) i W. Gosławski<sup>26</sup>). Wielką aktywność niektórych z tych związków może zilustrować dodatkowo przeprowadzony przeze mnie pomiar dla roztworów piperyny. Z powodu małej rozpuszczalności tego związku nie można było uzyskać większych stężeń; mimo tego jednak tak słaby jak 0,000001 m roztwór piperyny wykazał potencjał w wysokości 27 miliwoltów.

Badania potencjału dielektrycznego zwróciły uwagę, że tak znaczne siły elektryczne (np. dla lepidyny 786 mV) będą miały doniosłe znaczenia w procesach, w których granice faz odgrywają główną rolę (adsorpcja, kataliza, flotacja, nie wyłączając procesów biologicznych). Poznanie zjawiska potencjałów dielektrycznych rzuca nowe światło na rolę wielkości i rozkładu pola elektrycznego wokół drobin i pozwala na tej podstawie uzasadnić nie tylko orientację drobin na granicy faz, ale także ich zdolność adsorpcyjną, a przez to bliżej poznać istotę wymienionych procesów, jak również wyjaśnić zjawisko hydrofilności względnie hydrofobności, oraz rozpuszczalności związków chemicznych.

---



## PIŚMIENNICTWO

- 1) B. Kamieński Zf. f. phys. Chem. 145, 48, 1920. 147, 288, 1930 Bull. Acad. Pol. A. 1934, 1934 1935. Roczn. Chem. 16, 81, 1936 17, 497, 1937
  - 2) B. Kamieński l. c.
  - 3) Debye Polare molekeln 1929
  - 4) Langmuir Am. Chem. Soc. 38, 221, 1916. 39, 848, 1919
  - 5) Glasstone Recent advances in phys. Chemistry, Londyn 1936
  - 6) J. Schulman i E. Rideal Proc. Roy. Soc. (London), 130, 259, 1931  
Rideal: On phase boundary potentials, Paris 1934, Rideal: An Introduc. to Surface Chemistry, Cambridge 1926
  - 7) B. Kamieński Nature, 134, 1934
  - 8) B. Kamieński l. c.
  - 9) Chalmers i Pasquill Phil. Mag. 23, 1937
  - 10) W. Gosławski Bull. Acad. Pol. 323, 1935
  - 11) Landolt-Börnstein Phys. Chem. Tabellen, Berlin 1935—1937
  - 12) Waksmundzki Roczn. Chem. 18, 1938
  - 13) Frumkin Zf. f. phys. Chem. 123, 321, 1926
  - 14) Freundlich Kapillarchemie, Leipzig 1922
  - 15) Frumkin l. c.
  - 16) Inglot Potencjał dielektryczny i napięcie powierzchniowe Lwów 1937
  - 17) L. Ebert Zf. f. phys. Chem. 113, 1, 1925
  - 18) Trans. Farad. Soc. 1934, Dipol Moments, a general discussion
  - 19) J. J. Thomson 1923
  - 20) Müller Phys. Zf. 33, 731, 1932. 34, 689, 1933. 35, 346, 1935
  - 21) Rideal l. c.
  - 22) B. Kamieński l. c.
  - 23) Rhebinder Zf. f. phys. Chem. 129, 1927
  - 24) Walden Zf. f. phys. Chem. 116, 26, 1925
  - 25) B. Zapiór Roczn. Chem. 19, 323, 1939
  - 26) W. Gosławski l. c.
  - 27) A. Waksmundzki l. c.
-



## S U M M A R Y.

On the basis of experimental measurements it has been indicated, that the molecular structure (symmetry), the kind, as well as the amount of polar groups and also the size of nonpolar part of molecule have a great influence upon the surface phenomena.

On the examples of piridine, quinoline and toluidine isomers it was found, that the maximal changes of dielectric potential were always shown by the  $\gamma$ - and para derivatives, while minimal changes of them gave the  $\alpha$ - and ortho compounds.

The increase of the size of molecules within the nonpolar groups (such as  $\text{CH}_3$ , H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) causes the rising of their adsorbability, while the polipolar molecules bring about the disappearance of these properties.

Moreover it was observed, that the rule of Traube (adequate in the case of aliphatic homologous series) does not refer to the aromatic compounds, because the increase of molecules within different groups most often causes simultaneously alterations of their symmetry.

When comparing the changes of the dielectric potential with the dipol moments a certain relation between the dipol moment and the adsorbability was observed. This relation applies only to monopolar molecules, the increased size of which does not alter their symmetry strongly. On the other hand in case of isomers, indicating the different positions of polar or nonpolar groups this relation is not fulfilled.

A certain parallelism between the surface activity and the solubility of examined bases may be noticed.

The theory of prof. B. Kamiński about the mechanism of adsorption at the dielectrics and the conductors allow a statement, that the observed influences of constitution and of size of molecules on the electrocapillary phenomena have a common reason i. e. the size and distribution of the electric field, acting outside the molecule. On this basis we may also explain the phenomenon of hydrophobism (hydrophilism) and the relation between the solubility and adsorbability of substances.

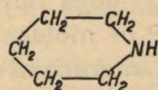
---



## WYNIKI POMIARÓW.

Poniżej zamieszczone tablice zawierają wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego i dielektrycznego w różnych koncentracjach jonów wodorowych dla roztworów piperydyny, akrydyny i fenantroliny. Pierwsza kolumna tablicy przedstawia ilość równoważników KOH, dodanych do roztworu chlorowodoru; druga — podaje  $pH$  tego roztworu, zaś trzecia i czwarta — wykazywane napięcie dielektryczne w miliwoltach (mV) i względną wartość napięcia powierzchniowego ( $\sigma$ ). W kolumnie  $\% \Delta \sigma$  podano wyliczone wartości procentowej obniżki napięcia powierzchniowego. W nagłówku podane są koncentracje badanych roztworów w molach na litr.

Tab. I.



Piperydyna

M=85,1

Równoważnik KOH na 1 mol chlorowodoru	0,01m.				0,02m.			
	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$
0	3,7	11	-	-	3,2	16	1,000	0,0
0,04	6,3	11	-	-	-	-	-	-
0,1	9,0	16	-	-	9,1	19	-	-
0,2	9,9	19	0,995	0,5	10,1	24	-	-
0,3	10,5	25	-	-	10,7	32	0,990	1,0
0,4	10,7	27	0,994	0,6	11,1	41	0,982	1,8
0,5	10,9	30	0,991	0,9	-	-	-	-
0,6	11,2	32	0,990	1,0	11,3	-	0,981	1,9
0,7	11,3	33	-	-	11,4	65	0,978	2,2
0,8	11,4	35	-	-	-	-	-	-
0,9	11,5	39	0,989	1,1	11,5	81	0,974	2,6
1,0	11,7	44	-	-	11,7	89	0,968	3,2
1,04	11,9	49	0,987	1,3	11,9	-	0,967	3,3
1,08	12,0	49	-	-	-	-	-	-
1,1	-	-	-	-	12,0	89	0,966	3,4
1,2	12,0	49	-	-	-	-	-	-
-	11,8	-	0,987	1,3	11,8	-	0,967	3,3
-	3,3	-	1,001	0,1	-	-	0	-
-	4,3	-	1,000	0,0	8,7	-	0,995	0,5
-	6,9	-	0,997	0,3	9,5	-	0,994	0,6
-	10,3	-	0,995	0,5	9,7	-	0,994	0,6
-	-	-	-	-	9,8	-	0,993	0,7
-	-	-	-	-	10,3	-	0,991	0,9



Tab. 2. C6H4N-CH-C6H4 Akrydyna.  $M=179,08$ .

Równowaznik KOH na 1 mol chlorowodoru	0,0005 m.				0,001 m.				0,002 m.			0,004 m.	
	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$	pH	mV	$\% \Delta \sigma$	pH	mV
0,3 HCl	-	-	-	-	-	-	-	-	3,3	24	-	-	-
0,2	-	-	-	-	3,9	16	0,998	0,2	3,5	24	0,3	-	-
0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	3,7	24	-	-	-
0,0	4,3	5	1,000	0,0	4,3	22	0,997	0,3	4,0	27	0,3	3,9	49
0,05 KOH	-	-	-	-	-	-	-	-	4,2	35	0,3	-	-
0,1	-	-	-	-	4,7	30	0,997	0,3	4,4	51	-	4,3	132
0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	4,6	112	-	4,4	286
0,2	4,9	8	1,000	0,0	4,9	73	-	-	4,7	179	1,9	-	-
0,3	5,1	16	0,998	0,2	5,1	151	0,991	0,9	4,8	370	3,5	-	-
0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	4,9	490	-	-	-
0,4	5,3	27	0,996	0,4	5,4	250	0,981	1,9	5,1	574	-	-	-
0,5	-	-	-	-	5,5	311	-	-	5,2	664	-	-	-
0,6	5,5	54	0,994	0,6	5,7	414	-	-	-	-	-	-	-
0,7	5,6	78	0,989	1,1	5,8	454	-	-	-	-	-	-	-
0,8	5,7	115	-	-	6,0	549	-	-	-	-	-	-	-
0,9	5,9	147	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,04	6,0	171	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1	6,1	196	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3	6,2	224	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4	6,4	266	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,6	6,6	280	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

roztwory przesycone wytrąca się.

Tab. 3. C6H4N-C6H4N Fenantrolina.  $M=180,05$ .

Równowaznik KOH na 1 mol chlorowodoru	0,002 m.				0,004 m.				0,008 m.	
	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$	pH	mV	$\sigma$	$\% \Delta \sigma$	pH	mV
0,1 HCl	2,8	11	-	-	2,8	14	1,000	0,0	2,8	27
0,3	3,0	11	-	-	3,0	14	-	-	3,0	-
0,2	3,1	14	-	-	-	-	-	-	-	-
0,0	3,2	15	0,997	0,3	3,1	16	0,998	0,2	-	-
0,2 KOH	3,5	14	-	-	3,2	22	0,997	0,3	3,5	38
-	-	-	-	-	3,3	-	0,995	0,5	-	-
0,4	3,6	15	0,997	0,3	3,5	24	0,994	0,6	-	-
0,6	3,8	22	0,995	0,5	3,7	46	0,993	0,7	-	-
-	-	-	-	-	3,9	-	0,993	0,7	4,3	418
0,7	4,1	27	-	-	4,1	98	0,980	2,0	-	-
0,8	4,5	98	0,989	1,1	4,2	165	-	-	-	-
-	-	-	-	-	4,3	329	0,958	4,2	-	-
-	-	-	-	-	4,5	352	-	-	-	-
0,9	-	-	-	-	4,5	376	-	-	4,9	435
1,0	5,1	158	-	-	5,1	-	-	-	-	-
-	7,2	-	0,982	1,8	7,3	-	0,954	4,6	-	-
1,1	5,5	-	0,986	1,4	5,5	382	0,954	4,6	-	-
-	5,7	183	-	-	6,3	394	-	-	-	-
1,2	6,5	186	-	-	-	-	-	-	-	-



