

Andrzej WAKSMUNDZKI

## O zależności pomiędzy napięciem powierzchniowym a dielektrycznym.

(On the relation between the surface tension and the dielectric potential).

Rozpuszczenie w wodzie substancji kapilarnie aktywnej powoduje zmianę napięcia powierzchniowego na skutek obecności zaadsorbowanych drobin na jej powierzchni. Na podstawie rozważań termodynamicznych doszedł W. Gibbs do znanego ogólnie ujęcia zależności pomiędzy koncentracją ciała zaadsorbowanego na jednostce powierzchni ( $\Gamma$ ), jego koncentracją wewnątrz roztworu ( $c$ ) i napięciem powierzchniowym ( $\sigma$ ).

$$\Gamma = - \frac{c \cdot d \sigma}{RT \cdot dc}$$

Doświadczenia Lewis'a<sup>1)</sup>, Donnan'a i Barkera<sup>2)</sup> Mc. Bain'a<sup>3)</sup>, Langmuir'a<sup>4)</sup> i Harkins'a<sup>5)</sup> wykazały, że wzór Gibbs'a jest słusznym tylko w pewnym, dalekim od dokładności, przybliżeniu, zwłaszcza w przypadku roztworów bardziej stężonych. Poprawka, polegająca na zastąpieniu koncentracji pojęciem aktywności nie wiele zmienia postać rzeczy, nie usuwa bowiem wykazywanych odstępstw. Zmiany napięcia powierzchniowego zależnie od stężenia substancji w roztworze były przedmiotem badań Traube'go<sup>6)</sup> i Szyszkowskiego<sup>7)</sup>, które ostatni ujął w postaci empirycznego wzoru:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - B \ln \left( \frac{c}{A} + 1 \right),$$

gdzie:  $\sigma$  = napięcie powierzchniowe roztworu

$\sigma_0$  = napięcie powierzchniowe czystej cieczy

A i B stałe charakterystyczne.

Funkcja ta wykazuje stały spadek napięcia powierzchniowego ze wzrostem koncentracji roztworu i osiąga przy pewnym stężeniu wartość graniczną, charakterystyczną dla danej substancji.



Przyjmując założenia W. Gibbsa o równoległości adsorpcji ze zmianami napięcia powierzchniowego Langmuir<sup>8)</sup> powiązał równanie Szyszkowskiego z wzorem Gibbs'a i uzyskał wyrażenie na wartość graniczną:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{B \sigma_0}{2,302 \cdot RT}$$

Według Langmuira tworzą na powierzchni zaadsorbowane drobiny w wypadku maksymalnej adsorpcji rodzaj gęsto zbitej, jedno-molekularnej warstewki. Z ostatniego wyrażenia wynika, że wartość  $\Gamma_{\infty}$  zależy tylko od wielkości B, która jest jednakowa dla danego szeregu homologicznego związków. Skoro tak jest, to ilość drobin, tworzących film na jednostce powierzchni (1 cm<sup>2</sup>) jest również jednakowa dla różnych substancji o tej samej grupie polarnej. To zaś jest możliwym tylko wtedy gdy warstewkę tworzyć będą gęste obok siebie, w jednakowy sposób ustawione, zorientowane drobiny.

Ponieważ drobiny adsorbujących się substancji są zarazem dipolami a więc wykazują nazewną pewne pole elektryczne, przeto występują równocześnie z adsorpcją i orientacją ich na powierzchni obok zmian napięcia powierzchniowego zmiany napięcia elektrycznego, t. zw. potencjał dielektryczny<sup>9)</sup>.

W dzisiejszym stanie wiedzy nie można oddzielać zjawisk kapilarnych od elektrycznych. Zmiany własności powierzchniowych, wywołane obecnością kapilarnie aktywnej substancji w roztworze wyrażają się więc tak w postaci napięcia powierzchniowego, jak i potencjału dielektrycznego. Adsorpcja drobin nieobojętnych pod względem elektrycznym musi niewątpliwie mieć również wpływ na wielkość samego napięcia powierzchniowego.

W tych rozważaniach czynnik sił elektrycznych nie był jednak długi czas brany w rachubę. W. Gibbs wyprowadził równanie na adsorpcję przy użyciu pojęcia potencjału termodynamicznego

$$\xi = U - TS + W$$

(gdzie: U = energia wewnętrzna, T = temperatura bezwzględna, S = entropia, W = praca)

w którym uwzględnił wielkość pracy wykonanej przez napięcie powierzchniowe, przy panującej koncentracji składników w roztworze i na powierzchni. W rachunku tym został pominięty czynnik pracy elektrycznej, gdyż za czasów Gibbsa zjawiska elektryczne powierzchni, nie były znane. Jak już nadmieniono elektryczne siły będą mieć także wpływ na kształtowanie się wielkości napięcia powierzchniowego. Problem ten wysuwają rozważania teoretyczne B. Kamińskiego<sup>10)</sup>. Uwzględ-



niając czynnik elektryczny autor ten wprowadza na podstawie termodynamiki ostateczną zależność w postaci wzoru:

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\right)^{2/3} \frac{k(T_c - T)}{\sigma} = \left[\frac{4\pi N}{3} \left(\sigma_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right)\right]^{2/3}$$

Zależność powyższa odnosi się do czystych cieczy i, jak widzimy, wiąże napięcie powierzchniowe ( $\sigma$ ) z momentem dipolowym ( $\mu$ ) oraz uwzględnia stałą dielektryczną ośrodka ( $\epsilon$ ).

Obecność pola elektrycznego wokół drobiny kształtuje aktywność kapilarną substancji i potencjał dielektryczny oraz wywiera wpływ na wartość napięcia powierzchniowego. Składowa pionowa pola wyraża się w tym wypadku jako potencjał dielektryczny, zaś składowa równoległa do powierzchni wpływa na zmiany napięcia powierzchniowego<sup>11)</sup>. To, że czynnik elektryczny wpływa na zmiany wartości napięcia powierzchniowego, obserwujemy w przypadku zjawisk elektrokapilarnych rtęci. Najlepiej wyjaśnia zmiany napięcia powierzchniowego rtęci w zależności od polaryzacji elektrycznej powierzchni teoria Lippmanna i Helmholtza<sup>12)</sup>. Napięcie powierzchniowe rośnie w miarę, jak ładunek elektryczny powierzchni maleje; gdy natomiast ładunek wzrasta, maleje napięcie powierzchniowe. Pochodzi to stąd, że jednoimienne naboje elektryczne na powierzchni odpychają się wzajemnie i przeciwdziałają tendencji napięcia powierzchniowego, które dąży do zmniejszenia swobodnej powierzchni cieczy. Efektem tego działania jest coraz silniejsze obniżanie się wartości napięcia powierzchniowego w miarę, jak powiększa się nabój elektryczny powierzchni. Powierzchnia czystej wody zachowuje się odmiennie. Wysokie napięcie powierzchniowe wody pochodzi (poza innymi czynnikami) wg. B. Kamińskiego<sup>13)</sup> od pewnej orientacji dipoli wody, przy której następuje ich wzajemne przyciąganie. Działanie sił elektrycznych, styczne do powierzchni, jest w tym wypadku zgodne z działaniem sił powierzchniowych i dodając się do nich, potęguje wielkość napięcia powierzchniowego wody.

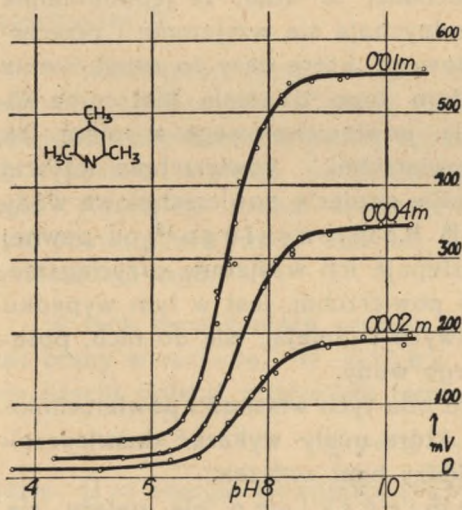
Zagadnienie wzajemnego stosunku obu tych własności powierzchniowych było przedmiotem szeregu prac, które miały wykazać doświadczalnie, do jakiego stopnia zachodzi pomiędzy nimi związek.

Z teoretycznych rozważań B. Kamińskiego nie należy się spodziewać prostej zależności pomiędzy napięciem powierzchniowym a dielektrycznym. Według Frumkina<sup>14)</sup> istnieje pomiędzy tymi własnościami powierzchniowymi paralelizm. O słuszności przewidywań tych może rozstrzygnąć doświadczenie. Na podstawie dużej ilości pomiarów, wykonanych w Zakładzie Chemii Fizycznej U. J. zauważył B. Kamiński, że dla niektórych związków zależność ta jest dość prosta, natomiast przy związkach o bardziej złożonej budowie brak jest wyraźnego paralelizmu.

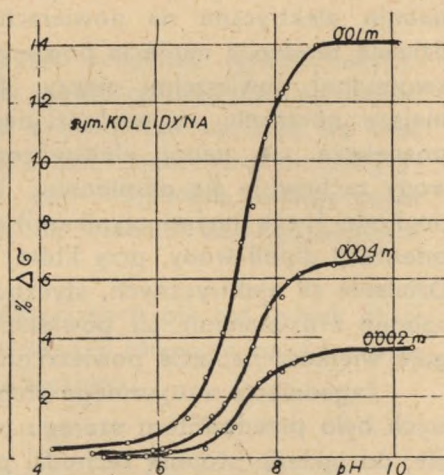


Dalszym przyczynkiem do zagadnienia, czy istnieje wspomniany paralelizm, czy też go brak, mogą być przeprowadzone pomiary potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla połączeń pirydyny i chinoliny. Badania zmian napięcia powierzchniowego i dielektrycznego od kwasoty roztworu, przedstawione w poprzednich pracach, pozwalają na ocenę wzajemnej zależności obu tych własności. Dla łatwiejszego porównywania zmian napięcia powierzchniowego z napięciem elektrycznym wybrano sposób wyrażania zmian napięcia powierzchniowego za pomocą jego procentowej obniżki  $[(1 - \sigma) \cdot 100 = \% \Delta \sigma]$ . Na podstawie graficznej funkcji napięcia powierzchniowego zależnie od zmian kwasoty uzyskujemy przy użyciu tej wartości  $\% \Delta \sigma$ , obraz krzywych, odwróconych o  $180^\circ$  w stosunku do rzeczywistego przebiegu zmian mierzonego napięcia. W ten sposób przebieg krzywych obu własności odbywa się w zgodnym kierunku. Wykresy te umieściłem w pracy na temat: „Wpływ koncentracji jonów wodorowych na właściwości elektrokapilarne roztworów połączeń pirydyny i chinoliny<sup>22)</sup>”. W pracy niniejszej załączono, jako przykłady zależności dla kollidyny (rys. 1 i 1a) i dla chinoliny oraz Py-tetrahydrochinoliny (rys. 2 i 2a).

RYS. 1.



RYS. 1a.



Już przy pobieżnym porównaniu wykresów zależności napięcia powierzchniowego i potencjału dielektrycznego od  $pH$  badanych roztworów (np. kollidyny rys. 1 i 1a, lub chinoliny rys. 2 i 2a), zauważymy, że obniżce napięcia powierzchniowego towarzyszy naogół równoczesny wzrost potencjału dielektrycznego i odwrotnie. W niektórych wypadkach krzywe (wrysowane w stosownej skali) zależności potencjału i napięcia powierzchniowego od kwasoty roztworu nawet się nakrywają. Przypadek

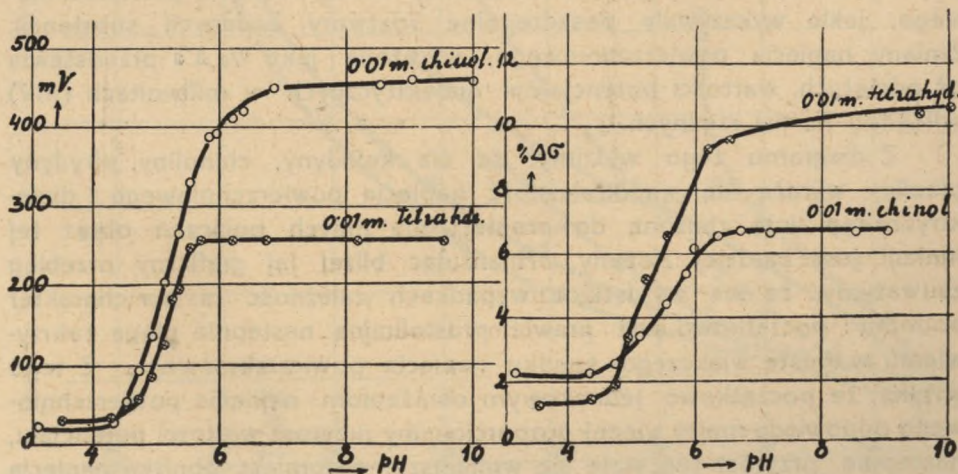


taki obserwujemy dla kollidyny (rys. 1 i 1a), oraz dla 0,01 n chinaldyny. Tego rodzaju przebieg obu zmian wskazuje na istnienie daleko posuniętej równoległości między nimi. O istnieniu paralelizmu świadczy zarówno podobny charakter krzywych obu napięć, jak również i jednakowe położenie ich punktów zwrotnych dla danej substancji. Dalej fakt, że większa ilość grup polarych, obecna w drobinie, wywołuje zmniejszenie zmiany zarówno potencjału jak i napięcia powierzchniowego a wzrost drobiny o grupy niepolarne zmiany te powiększa, wskazuje również na to, że własności te mają przebieg równoległy w stosunku do siebie. Uzasadnienie tego rodzaju równoległości leży w naturze obu zjawisk, których wspólną przyczyną jest adsorpcja drobin na granicy faz. Niezależnie od tłumaczenia, czy powstawanie potencjału pochodzi tylko od orientacji zaadsorbowanych dipoli<sup>16)</sup>, czy przypuszczenie, że obserwowane zmiany potencjału są wynikiem usunięcia dipoli wodnych i polaryzacji zaadsorbowanych dipoli substancji kapilarnie aktywnej<sup>17)</sup>, przebieg potencjału w zależności od koncentracji ma charakter adsorpcyjny, podobnie jak to ma miejsce przy napięciu powierzchniowym. Z tego to powodu ujawnia się pomiędzy przebiegiem obu tych własności pewien jakościowy paralelizm.

Jeżeli natomiast brać pod uwagę stosunek wielkości tych własności dla różnych substancji i porównywać je z sobą, to w wielu wypadkach spotykamy zachowanie się odmienne, brak widocznego paralelizmu. Zdarza się mianowicie, że wielkość zmian potencjału dwóch różnych substancji nie odpowiada ani co do wielkości, ani co do kierunku wartościom zmian napięcia powierzchniowego. Przykładem tego są zmian elektrokapilarne roztworów chinoliny i tetrahydrochinoliny (rys. 2 i 2a).

RYS. 2.

KYS. 2a.





Z przebiegu krzywych widzimy, że tetrahydrochinolina obniża napięcie powierzchniowe silniej aniżeli chinolina, natomiast potencjał dielektryczny wykazuje większy chinolina aniżeli tetrahydrochinolina. Na podstawie poprzednio przyjętego paralelizmu, należałoby sądzić z wielkości zmian potencjału, że chinolina będzie wykazywać również większą obniżkę napięcia powierzchniowego, zaś tetrahydrochinolina mniejszą. Zjawisko to staje się zrozumiałym, jeżeli przyjąć bardziej nachyloną orientację drobin tetrahydrochinoliny do płaszczyzny powierzchni, aniżeli drobin chinoliny.

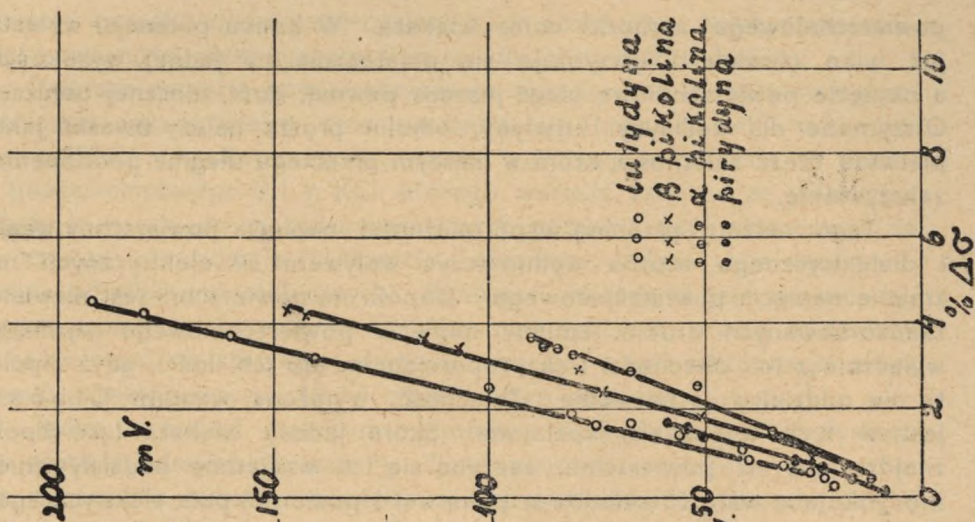
Założenie to uzasadnia uwodornienie rdzenia heterocyklicznego w tetrahydrochinolinie. Składowa pionowa pola elektrycznego jest następstwem większego nachylenia mniejsza, co wyraża się mniejszą wartością potencjału; natomiast składowa pozioma staje się przez to większa. Duża wartość składowej równoległej wywołuje silne odpychanie się wzajemne dipoli o jednoimiennym ładunku elektrycznym. Wskutek tego siły elektryczne, dążąc do rozciągnięcia powierzchni przeciwdziałają siłom napięcia powierzchniowego. Wynikiem tego jest duże obniżenie napięcia powierzchniowego. Podobne zupełnie zjawisko obserwował J. Inglot<sup>18)</sup> na przykładzie mentolu i mentonu oraz tymolu i karwakrolu. Widzimy z tego, że nie możemy na podstawie znajomości wielkości zmiany potencjału danej substancji w stosunku do innej określać wielkości zmian napięcia powierzchniowego i odwrotnie. Możliwość ta mogłaby zaistnieć tylko wtedy, gdybyśmy mogli określić wielkość składowej prostopadłej i równoległej pola elektrycznego i każdorazową obniżkę napięcia powierzchniowego, wywołaną działaniem czynnika elektrycznego.

O stosunku wzajemnym obu własności powierzchniowych najlepiej informują nas krzywe, ilustrujące ich współzależność, podane na rys. 3 i 4. Krzywe te zostały wyznaczone na podstawie zmierzonych wartości potencjału dielektrycznego i równoczesnej zmiany napięcia powierzchniowego, jakie wykazywały poszczególne roztwory badanych substancji. Zmiany napięcia powierzchniowego, wyrażone jako  $\% \Delta \sigma$  przedstawia oś odciętych, wartości potencjałów dielektrycznych w miliwoltach (mV) odłożono na osi rzędnych.

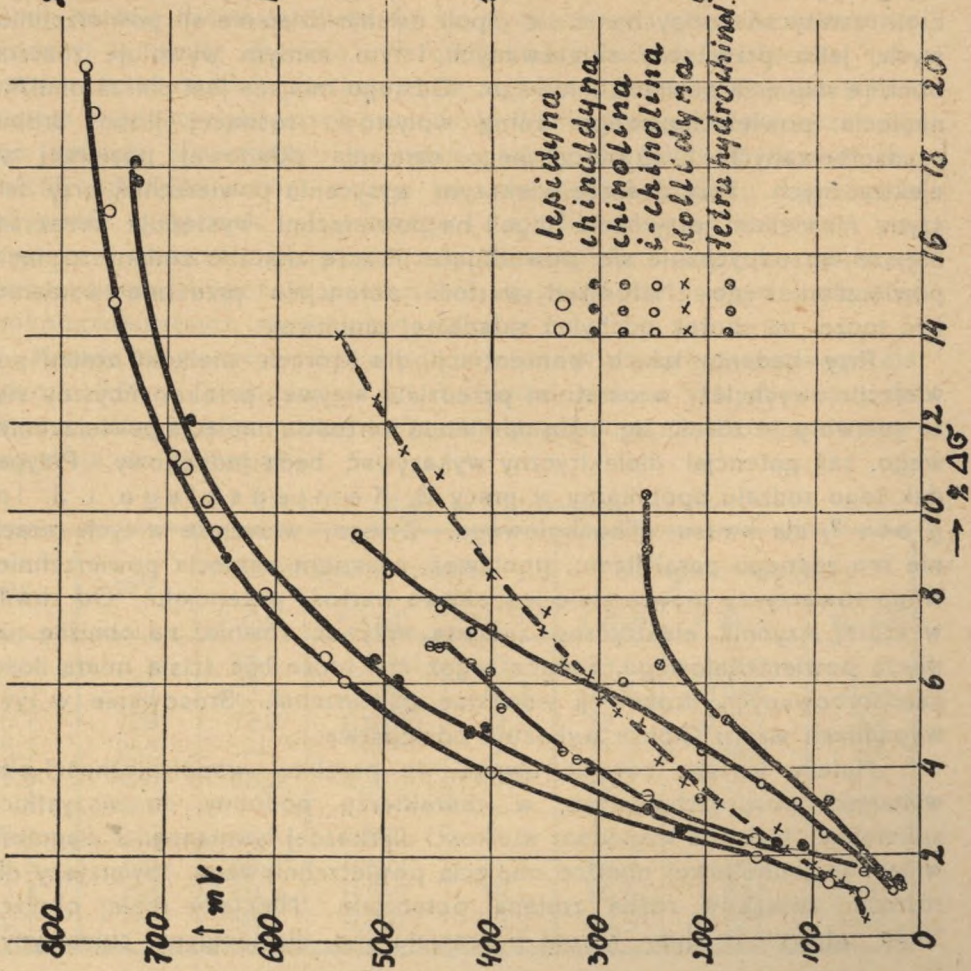
Z diagramu tego widzimy, że dla kollidyny, chinoliny, pirydyny pikoliny wyraża się współzależność napięcia powierzchniowego i dielektrycznego linią zbliżoną do prostej; dla innych połączeń obraz tej funkcji jest bardziej złożony. Analizując bliżej jej graficzny przebieg zauważymy, że we wszystkich wypadkach zależność ta ma charakter podobny: początkowo jest prawie prostolinijną następnie ulega zakrzywieniu w miarę większego spadku napięcia powierzchniowego. Z tego wynika, że początkowo jednakowym obniżeniom napięcia powierzchniowego odpowiada mniej więcej proporcjonalny przyrost wartości potencjału, następnie przyrost ten staje się wolniejszy, natomiast obniżka napięcia



RYS. 4.



RYS. 3.





powierzchniowego zachodzi coraz większa. W końcu potencjał wzrasta już tylko niewiele i utrzymuje się ostatecznie na jednej wysokości, a napięcie powierzchniowe ulega jeszcze pewnej, dość znacznej obniżce. Otrzymane dla kollidyny, lutydyny, pikolin proste należy uważać jako pierwszą część zależności, która w dalszym przebiegu ulegnie podobnemu zakrzywieniu.

Tego rodzaju przebieg współzależności napięcia powierzchniowego i dielektrycznego można wytłumaczyć wpływem sił elektrycznych na zmianę napięcia powierzchniowego. Dopóki na powierzchni jest niewiele zaadsorbowanych drobin, zmiany napięcia powierzchniowego wynikają wyłącznie z ich obecności i są proporcjonalne do ich ilości, gdyż dipole te nie oddziałują na siebie. Zależność, wyrażona wzorem Gibbsa jest w tych wypadkach spełniona. Skoro jednak większa ilość dipoli znajdzie się na powierzchni, zaczyna się ich wzajemne oddziaływanie, modyfikujące wartość składowej pionowej i poziomej pola elektrycznego. Elektrostatyczne odpychanie się dipoli osłabia działanie sił powierzchniowych, jako przeciwnie skierowanych, i tym samym wywołuje znaczną obniżkę napięcia powierzchniowego. Od tego miejsca jest dalsza obniżka napięcia powierzchniowego sumą wpływów: rosnącej ilości drobin zaadsorbowanych i równoczesnego działania składowej poziomej sił elektrycznych. Przy jeszcze większym wysyceniu powierzchni, przy dalszym niewielkim przyroście dipoli na powierzchni występuje coraz silniejsze ich odpychanie się, powodujące jeszcze znaczne zmiany napięcia powierzchniowego. Natomiast wartość potencjału przestaje wzrastać, być może, na skutek odchylenia składowej pionowej.

Przy badaniu takich koncentracji, dla których wielkość zmian powierzchniowych leży w ostatnim przedziale krzywej, przekonalibyśmy się, że roztwory te różnić się będą odmienną wartością napięcia powierzchniowego, zaś potencjał dielektryczny wykazywać będą jednakowy. Przypadek tego rodzaju spotykamy w pracy B. Kamińskiego i J. Ingłota<sup>19)</sup> dla kwasu glikocholowego. Z tego, widać, że w tych razach nie ma żadnego paralelizmu, ponieważ zmianom napięcia powierzchniowego towarzyszy prawie stale jednakowa wartość potencjału. Od chwili, w której czynnik elektryczny zaczyna wpływać również na obniżkę napięcia powierzchniowego, zmiana tegoż nie może być ścisłą miarą ilości zaadsorbowanych drobin na jednostce powierzchni. Stosowanie w tych wypadkach wzoru Gibbsa wykazuje odstępstwa.

Należy jeszcze zwrócić uwagę, że przebieg współzależności obu własności powierzchniowych, w charakterze podobny do wszystkich substancyj, jest pod względem wielkości dla każdej odmienny. Z diagramu widać, że jednakowej obniżce napięcia powierzchniowego towarzyszy dla różnych związków różna zmiana potencjału. Niekiedy małej obniżce  $\% \Delta \sigma$  odpowiada duży wzrost potencjału (np. dla lepidyny, chinaldyny),



w innym wypadku dużym wartościom  $\% \Delta \sigma$  towarzyszy tylko nieznaczna zmiana własności elektrycznych (jak np. dla tetrahydrochinoliny).

Pomiaru napięcia powierzchniowego dokonywano metodą stalagmometryczną, uwzględniając czas tworzenia się kropli (6 sek), w temperaturze 25° C. Uzyskane wyniki zostały wyliczone w odniesieniu do napięcia powierzchniowego 0,1 n KCl, którego wartość przyjęto za jednostkę. Metoda ta należy do metod dynamicznych pomiaru, gdyż równowaga na powierzchni nie zostaje całkowicie osiągnięta, zatem daje wyniki odmiennie od wielkości statycznych. Ponieważ metoda ta jest mocno krytykowaną przez wielu autorów<sup>20)</sup>, jako mała dokładna, przeto należałoby się spodziewać, że statyczne wartości napięcia powierzchniowego mogą ujawnić przebieg krzywej  $\% \Delta \sigma$  od mV nieco odmienny.

Jedną z metod statycznych pomiaru napięcia powierzchniowego jest metoda tensjometryczna<sup>21)</sup>. Zastosowanie tensjometru do pomiarów, w zasadzie proste, napotyka na liczne trudności. Okazało się, że metoda ta daje dobre rezultaty dla czystych cieczy i tylko dla roztworów substancji o małej drobinie. Natomiast przy badaniu roztworów substancji o dużej drobinie otrzymuje się zazwyczaj pomiary niepowtarzalne wskutek najróżnorodniejszych czynników. Wielkość napięcia powierzchniowego zmienia się wybitnie w czasie, zależy od wielkości wolnej powierzchni, od ilości użytej cieczy, jak również od sposobu czyszczenia i odrywania pierścienia platynowego i t.p. Po ustaleniu warunków pomiaru, wyeliminowaniu niektórych z tych czynników i przy jaknajwiększej czystości naczyń i spokoju powierzchni uzyskano dla pewnych związków wysokomolekularnych wyniki powtarzalne.

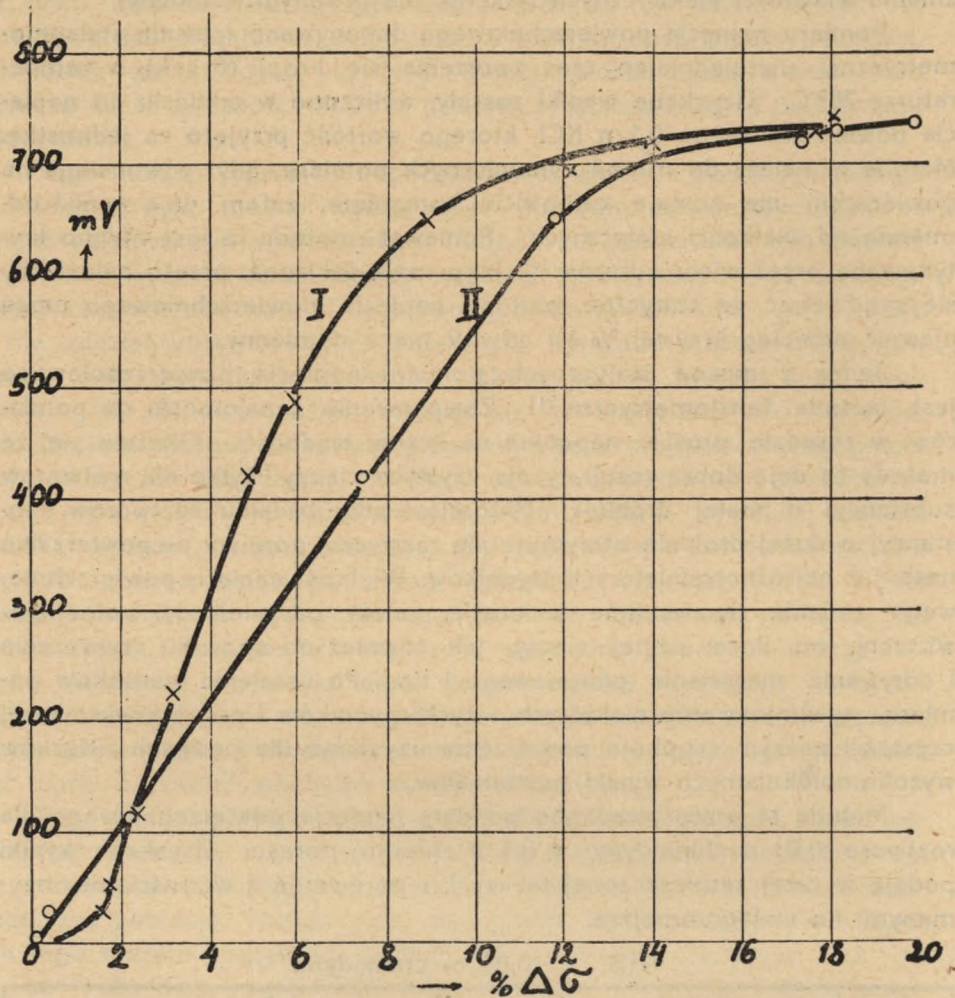
Metodą tą przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego dla roztworu 0,01 n chinaldyny w 0,1 n chlorku potasu. Uzyskane wyniki podaję w niżej zamieszczonej tablicy I, i porównuję z wartościami otrzymanymi na stalagmometrze.

TAB. I. 0,01 m chinaldyna

| pH  | mV  | tensjometryczne |                |             | stalagmometryczne |                |                    |
|-----|-----|-----------------|----------------|-------------|-------------------|----------------|--------------------|
|     |     | $\sigma$ dyn    | $\sigma$ wzgl. | $\% \sigma$ | $\sigma$ dyn      | $\sigma$ wzgl. | $\% \Delta \sigma$ |
|     |     | 73,6            | 1,000          | 0           | 73,6              | 1,000          | 0                  |
| 3,0 | 27  | 73,3            | 0,995          | 9,4         | 72,5              | 0,985          | 1,5                |
| 5,1 | 109 | 72,0            | 0,979          | 2,2         | 72,1              | 0,977          | 2,3                |
| 5,3 | 252 | —               | —              | —           | 71,3              | 0,969          | 3,1                |
| 5,5 | 420 | 68,2            | 0,926          | 7,4         | 70,2              | 0,951          | 4,9                |
| —   | 487 | —               | —              | —           | 69,3              | 0,941          | 5,9                |
| 5,8 | 649 | 64,9            | 0,882          | 11,8        | 67,1              | 0,911          | 8,9                |
| 6,3 | 720 | 62,3            | 0,827          | 17,3        | 63,3              | 0,860          | 14,0               |
| 7,3 | 734 | 60,3            | 0,819          | 18,1        | 60,6              | 0,824          | 17,6               |
| 9,1 | 739 | 58,7            | 0,797          | 20,3        | 60,3              | 0,821          | 17,9               |



RYS 5.



Z zestawienia tego wynika, że wartości te różnią się bardzo między sobą; otrzymane metodą tensjometryczną są dużo niższe od oznaczonych stałagmometrycznie. Aby się przekonać, w jaki sposób różnica ta odbija się na przebiegu współzależności obu własności powierzchniowych ( $\% \Delta \sigma$  od mV) przedstawiono tę zależność na rys 5. Krzywa nr I została wykreślona na podstawie wartości stałagmometrycznych, zaś nr II otrzymanych za pomocą tensjometru. Z diagramu widzimy, że dla wartości oznaczonych tensjometrem załamanie krzywej następuje później przy większym obniżeniu napięcia powierzchniowego, aniżeli dla wartości stałagmometrycznych, przyczem charakter przebiegu pozostaje zasadniczo ten sam. Przesunięcie krzywych pochodzi stąd, że wartości statyczne



obniżenia napięcia powierzchniowego są większe od dynamicznych. Ponieważ pomiar potencjału dielektrycznego należy również do dynamicznych, przeto krzywa I, wykreślona przy użyciu pomiarów stalagmometrycznych, odpowiada bardziej rzeczywistości. Równowaga powierzchniowa spływającego strumienia cieczy (przy pomiarach potencjału) jest bliższa równowadze cieczy wypływającej ze stalagmometru w postaci kropeł, niż równowadze powierzchni roztworu stojącego np. w naczynku wagowym. Z tych względów porównywanie potencjału z danymi tensjometrycznymi jest niewłaściwe. Posiadać ono będzie znaczenie dla wartości potencjałów, oznaczonych metodą statyczną.

---

#### ADNOTACJA.

*Część eksperymentalną przedstawionej pracy wykonano w 1938/39 w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii U. J. w Krakowie. Z powodu wybuchu II-giej wojny Światowej praca nie mogła być wcześniej ogłoszoną.*



## PIŚMIENNICTWO.

- 1) W. Lewis, *Phil. Mag.*, 15, 1908/09.
  - 2) Donnani i Barker, *Proc. Roy. Soc.* 85, 557, 1911.
  - 3) Mc. Bain, *Journ. Am. Chem. Soc.* 91, 1683, 1907, 49, 2230, 1927.
  - 4) Langmuir, *Sixty Coll. Symph. Monogr.* 63, 1928, *Journ. Am. Chem. Soc.* 38, 2221, 1916, 404, 1363, 1918, 39, 1885, 1917.
  - 5) Harkins, *Journ. Am. Chem. Soc.* 38, 236, 1916, 39, 354, 1917, 42, 700-1920, 43, 35, 1921.
  - 6) Traube, *Lieb. Ann.* 27, 265, 1891.
  - 7) Szyszkowski, *Zf. f. phys. Chem.* 64, 385, 1908.
  - 8) Langmuir l. c.
  - 9) B. Kamieński, *Nature* 134, 1934.
  - 10) B. Kamieński, *Bull. Acad. Pol.* 515, 1935, 430, 1937.
  - 11) B. Kamieński, *Pamiętnik XIV Zjazdu Przyrodn. i Lekarzy 19.3, Przemysł Chem.* 282, 1933. Debye, *Phys. Zf.* 21, 178, 1920.
  - 12) Lippman, *Pogg. Ann.* 149, 547, 1873, *Wien. Ann.* 11, 316, 1880, *Helmholtz, Wien. Ann.* 16, 1, 1882.
  - 13) B. Kamieński, *Roczn. Chem.* 17, 497, 1937.
  - 14) Frumkin, *Zf. f. phys. Chem.* 190, 111, 1924.
  - 15) B. Kamieński, *Bull. Acad. Pol.* 515, 1935, *Roczn. Chem.* 1937.
  - 16) Frumkin, l. c.
  - 17) B. Kamieński, *Bull. Acad. Pol.* 309, 1935.
  - 18) J. Inglot, *Potencjał diel. i napięcie powierzchniowe niektórych org. związków Lwów 1937.*
  - 19) B. Kamieński i J. Inglot, *Bull. Acad. Pol.* 1935.
  - 20) Tominaga, *Biochem. Zf.* 140, 1923, *Lecomte du Noüy, Biochem. Zf.* 155, 1925, *Junker, Koll. Zf.* 52, 231, 1930, *Lottermoser, Koll. Zf.* 63, 295, 1933.
  - 21) Le Comte du Noüy, *Biochem. Zf.* 155, 1925.
  - 22) A. Waksmundzki, *Rocznik U. M. C. S.* 1946.
-



## S U M M A R Y

Surface properties of solutions appear as surface tension and simultaneously as the dielectric potential. The question what is the relation between both these properties of surface was the subject of theoretical considerations and many experiments of various authors. The theory says, that horizontal component of electric forces should also have an influence on the value of surface tension. The experimental gaugings indicate a parallelism between them, but not always, as has been shown by prof. B. Kamiński. In the present paper the surface tensions of investigated solutions were compared with corresponding values of dielectric potential. The parallelism of development of both these properties is evident in quoted examples.

However tetrahydroquinoline solutions constitute an exception, the surface tension of which is greater than the dielectric potential changes, on the contrary to these indicated by quinoline solution. Such behaviour can be explained by the more inclined orientation of their molecules to the level of the surface. The vertical component remains small and gives therefore small changes of dielectric potential. In such a case there appears a greater horizontal component of electric forces, the dipoles repulse each other and therefore act in opposite direction to the surface forces. Thus the surface tension diminishes once more.

The reciprocal relation between both these properties was represented graphically as a curve. At first its development shows a linear correlation and afterwards it begins to bend. When a great amount of molecules is adsorbed at the surface area there appears the same phenomenon of electrostatical repulsion of dipoles. Then the surface tension is influenced by the amounts of adsorbed molecules and by the activity of horizontal component of electric forces. Hence the changes of surface tension of solutions in these cases can not be a measure for amounts of adsorbed molecules at the surface area.

The correlation observed between surface tension and the dielectric potential corresponds well with the Helmholtz-Lippman theory.

---



---

Annales Universitatis M. C. S. Lublin.

Nakład 750 egz. format 61x86. V kl. 80 gramm. A. 15671.

Druk. „Sztuka“ Zrzesz. Rob. Lublin, Kościuszki 8.

---