CHEMIA z. 14

P.3345/63

WALERY MIŚNIAKIEWICZ

WPŁYW STĘŻENIA ELEKTROLITÓW NA ZMIANĘ POTENCJAŁU ELEKTROKINETYCZNEGO UKŁADÓW WYBRANE ZWIĄZKI ORGANICZNE WODNE ROZTWORY ELEKTROLITÓW

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 78 – GLIWICE 1963

SPIS TREŚCI

Od autora 3

1. Wprowadzenie 5
   1.1. Wstęp 5
   1.2. Zagadnienie wyznaczania wartości ϑ-potencjału . . . 9
   1.3. Dobór metody pomiarowej 10

2. Część doświadczalna 11
   2.1. Aparatura pomiarowa 11
   2.2. Warunki doboru substancji do budowy kapilar . . . 12
   2.3. Substancje służące do sporządzania kapilar, sporządzanie kapilar 14
   2.4. Sporządzanie roztworów 17
   2.5. Badanie stałości średnicy kapilar 18
   2.6. Sprawdzenie warunków przepływu laminarnego w kapilarach 18

3. Wyniki pomiarowe 19
   3.1. Układy naftalen — wodne roztwory elektrolitów . . 19
   3.2. Układy antracen — wodne roztwory elektrolitów . . 35
   3.3. Układy fenantren — wodne roztwory elektrolitów . . 41
   3.4. Układy kwas stearynowy — wodne roztwory elektrolitów 49
   3.5. Wpływ jakości fazy stałej na zmiany ϑ-potencjału przy danym elektrolicie 61

4. Mechanizm przewodzenia prądu wstecznego 67

5. Zestawienie wyników badań oraz wnioski ogólne . . . 68

Literatura 71

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 78

WALERY MIŚNIAKIEWICZ

P.3345/63

WPŁYW STĘŻENIA ELEKTROLITÓW NA ZMIANĘ POTENCJAŁU ELEKTROKINETYCZNEGO UKŁADÓW WYBRANE ZWIĄZKI ORGANICZNE WODNE ROZTWORY ELEKTROLITÓW

PRACA HABILITACYJNA Nr 25

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 21. II. 1963 r.

GLIWICE 1963

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

PD 215/63

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

Nakład 200+45 egz. Objętość ark. wyd. 4; ark. druk. $4^{10}/_{16}$
Papier offsetowy kl. V, 70x100, 70 g
Oddano do składania 11. III. 1963 r. Podpisano do druku 11. IV. 1963 r.
Druk ukończono 20. VI. 1963 r.
Zam. 332 D-21 Cena zł 5,—

Zakład Graficzny Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Od autora

Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego, Senatowi oraz Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej wyrażam głęboką wdzięczność za udzielenie mi stypendium naukowego.

Panu prof. dr inż. Zdzisławowi Sokalskiemu - kierownikowi Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Śląskiej - składam najserdeczniejsze podziękowanie za życzliwe ustosunkowanie się do mej pracy, jako też za szereg cennych dyskusji i rad, których nie szczędził mi w czasie opracowywania tematu.

1. WPROWADZENIE

1.1. Wstęp

Zmiany właściwości chemicznych i fizycznych na granicy faz ciało stałe - ciecz prowadzą do ustalenia się pewnego stanu równowagi dynamicznej, którą można scharakteryzować przy pomocy tzw. ζ-potencjału. Wielkość jego jak i znak zależy od właściwości chemicznych obu faz oraz ich wzajemnego oddziaływania. Teoretyczne wyjaśnienie wpływu właściwości chemicznych obu faz na ζ-potencjał nie zostały należycie wyświetlone, na skutek nie tylko trudności pomiarowych, ale i dlatego, że badania prowadzono głównie na układach typu szkło-wodne roztwory. Inne typy układów bardzo rzadko badano i nie potrafiono wyciągnąć szerszych wniosków. Ostatecznie wpływ właściwości chemicznych na ζ-potencjał można obecnie przewidywać jedynie na podstawie tzw. reguł np. reguła Traubego, reguła szeregów liotropowych itp.

Celem tej pracy jest naświetlenie wpływu jakości i stężenia elektrolitów na ζ-potencjał ciał stałych organicznych. Dobór fazy stałej uzasadniam tym, że wśród związków organicznych można znaleźć szereg ciał hydrofobowych, trudno rozpuszczalnych i nie jonogennych, których właściwości chemiczne są dość spokrewnione. W tym celu wybrano naftelen, fenantren i antracen. Jako przeciwstawny im typ ciała o wyraźnym charakterze jonogennym (zdolne do wymiany protonowej) zastosowano kwas stearynowy. Dla tego typu układów wprowadzono rozmaite elektrolity, których działanie na potencjał elektrokinetyczny badano przy zmiennych stężeniach.

Badania dotyczące wpływu dodatków elektrolitów do wody na zmiany wartości ζ-potencjału dla różnych układów typu ciało stałe - ciecz były przeprowadzone po raz pierwszy przez Perrina [1] już w roku 1904. Wyniki tych badań można obecnie uważać jako orientacyjne. Bardziej dokładne dane uzyskali Kruyt [2], Freundlich i Rona [3], Malarski i Gostkowski [4] i inni. Przegląd metod pomiarowych przez nich stosowanych

jak i osiągnięte wyniki oraz krytyczną ich interpretację teoretyczną można znaleźć w podręcznikach Freundlicha [5], Bikermana [6] Basińskiego [7] lub Minca i Stolarczyka [8] lub w pracy Monaghana et al. [9].

Prace powyżej omówione odnoszą się głównie do układów: szkło - wodne roztwory elektrolitów, przy czym metody pomiarowe były prowadzone na drogach pomiarów elektroosmotycznych, elektroforetycznych, pomiarów prądu przepływu względnie potencjału przepływu lub efektu Dorna. Inne typy układów były rzadziej badane, tak że materiał doświadczalny nie jest jeszcze dostatecznie duży, by na jego podstawie udało się wyprowadzić jakieś ogólniejsze wnioski. Osiągnięte wyniki pozwoliły jednak na wyciągnięcie pewnych uogólnień dotyczących wpływu składu elektrolitu na potencjał elektrokinetyczny, które wg Bikermana [6] da się ująć w następujące punkty.

1. Wpływ elektrolitu na ζ -potencjał zależy od natury fazy stałej i natury fazy ciekłej.

2. Jeśli ściana ciała stałego w "czystej cieczy" przybiera ładunek o pewnym znaku to jon o znaku przeciwnym jest więcej odpowiedzialny za zmiany ζ -potencjału niż jon o tym samym znaku ładunku, jaki występuje na ścianie fazy stałej.

3. Jony o wyższej wartościowości wywierają o wiele silniejszy wpływ na zmiany ζ -potencjału niż jony o niższej wartościowości. Jony jedno i dwuwartościowe na ogół nie powodują zmiany znaku ładunku ściany ciała stałego, natomiast jony trój- i czterowartościowe już przy stężeniach rzędu 1×10^{-6} N mogą wywołać zmianę znaku elektrycznego warstwy zaadsorbowanej na ścianie. Wyjątkiem są jony H^+ i OH^-.

4. W pewnych wypadkach wydolność odddziaływania jonów zależeć może od warunków w jakich została przygotowana ściana fazy stałej. Szczególnie pięknie uwidocznione zostało to w pracach nad solami chlorowców srebra Kohlschuttera [10] Lottermosera [11] i Maffiego [12], Kruyta i współpracowników [13] z których wynika, że nadmiar lub niedomiar czynnika strącającego może mieć wpływ na znak ładunku elektrycznego miceli.

Jak widać z powyższego zestawienia, przytoczone stwierdzenia są bardzo ogólnikowe, zawierają szereg zastrzeżeń i nie udało się doprowadzić zagadnienia do ujęcia ilościowego. Pierwszym, który pokusił się o ujęciu ilościowe tych zagadnień był T.Malarski i K.Gostkowski [4].

Podali oni dla układu szkło - wodne roztwory elektrolitów pewien wzór ujmujący zależność funkcyjną zmian ζ-potencjału od stężenia elektrolitu, jednakowoż nie zostało podane wyprowadzenie ani zasada jego interpretacji, tak że mimo upływu 30 lat od jego ogłoszenia nie przyczynił się on do wzbogacenia teorii względnie nie znalazł zastosowania praktycznego.

Dalszą istotną próbą ujęcia ilościowego zagadnienia wpływu jakości elektrolitu na wielkość ζ-potencjału podał K.Gostkowski [14]. Rozpatrując dostępne mu dane ilościowe prac własnych jak i obcych doszedł na drodze teoretycznej do ustalenia zależności

$$\frac{\zeta_1}{\zeta_2} = K \frac{\lambda''_\infty}{\lambda'_\infty} \qquad \text{gdy} \quad C_1 = C_2$$

gdzie ζ_1 ζ_2 są zmierzonymi potencjałami elektrokinetycznymi dla dwóch różnych elektrolitów, których graniczne przewodnictwa równoważnikowe odpowiednio wynoszą λ'_∞ i λ''_∞ zaś C_1 i C_2 są stężeniami badanych roztworów.

Zagadnienie w tym ujęciu ilościowym.oparte o rozważania teoretyczne daje dogodny punkt wyjściowy do dalszego rozwoju badań.

Warunkiem zasadniczym umożliwiającym rozwinięcie zagadnienia jest dobór takiego układu, który by w sposób możliwie najbardziej zbliżony spełniał warunki, w których jednym z elementarnych procesów kierujących strukturą budowy warstwy podwójnej jest proces adsorpcji jednego tylko gatunku jonów oraz proces przeciwstawny, "rozmywania" warstwy adsorpcyjnej przez przeciwjony. Tym dwom procesom elementarnym nie powinny o ile możności towarzyszyć działania zaburzające, powodowane np. adsorpcją wymienną, wnikaniem wody w głąb fazy stałej i z tym związany proces pęcznienia, dalej reakcje chemiczne zachodzące między substancjami w roztworze a ścianą fazy stałej.

Dlatego wydaje się istotnym warunkiem dla dalszych badań dobranie takiego układu, w którym ciało stałe, będąc słabo rozpuszczalne w wodzie i wodnych roztworach elektrolitów, spełniałoby powyżej podane zastrzeżenia dla pewnej charakterystycznej grupy elektrolitów. Taki niejako "wzorcowy" układ udało się znaleźć i jest nim naftalen - wodne roztwory silnych elektrolitów jednowartościowych. W zakresie stężeń stosowanych w tych badaniach można przyjąć, że roztwory wodne

tych elektrolitów stosują się do praw roztworów idealnych co bardzo upraszcza interpretację wyników.

Mimo stosunkowo słabego podbudowania teoretycznego zjawisk wchodzących w zakres zagadnień elektrokinetycznych oraz braku ujęć ilościowych postęp badań w tej dziedzinie ostatnio wykazuje tendencje szybkiego rozwoju. Notuje się też poważny wzrost zastosowań praktycznych zjawisk elektrokinetycznych w szeregu procesów przemysłowych.

Przegląd praktycznych zastosowań zjawisk elektrokinetycznych w procesach przemysłowych można znaleźć w podręcznikach Basińskiego [7] lub Bikermana [6] odpowiednio na stronach 334-337 oraz 433-437 oraz Bancrofta [15]. Powyżej podane odnośniki przedstawiają osiągnięcia sięgającego początku lat pięćdziesiątych i wcześniejszych. Poza tym przy śledzeniu najnowszej literatury naukowej można znaleźć bardzo ciekawe zastosowania zjawisk elektrokinetycznych w badaniach fizykochemicznych; i tak badano mechanizm działania barwika na włókno sztuczne w zależności od ζ-potencjału włókna uprzednio traktowanego roztworami różnych soli w różnych temperaturach. Te badania głównie prowadzone są przez szkołę japońską [16], [17]. Podobne badania przeprowadzono też i w Ameryce [18]. Osobną dziedzinę stanowią badania procesów dyfuzyjnych zachodzących na granicy faz ciało stałe - roztwór. Rolę główną grają dwa ośrodki: a to ośrodek polski prof. Sokalskiego [19] [20] oraz japoński [22-23]. Ustalono pewne wzory pozwalające badać dyfuzję wody w głąb włókien z tworzyw sztucznych, tudzież wzory ujmujące zjawiska dyfuzji wody do różnych rodzajów polimerów oraz wymywanie pewnych substancji z tych polimerów. Poza tym próbowano badać mechanizm zjawisk korozji metali w oparciu o metody pomiaru potencjału elektrokinetycznego [24]. W ostatnich czasach usiłuje się na podstawie badań zjawisk elektrokinetycznych wysnuwać pewne wnioski praktyczne [25, 26] jak i teoretyczne [27] dotyczące zjawisk katalizy niejednorodnej. Bardzo ciekawe badania zagadnienia wpływu rozwinięcia powierzchni fazy stałej na zmiany potencjału elektrokinetycznego uzasadnił teoretycznie Sokalski [28, 29].

Ten pobieżny przegląd zastosowań praktycznych i rozwoju teoretycznego ujęcia zjawisk elektrokinetycznych nie ma na celu omówienia całości zagadnienia, jedynie przedstawienie najnowszych kierunków rozwojowych tej dziedziny zarysowujący się w ostatnich czasach.

1.2. Zagadnienie wyznaczania wartości ζ-potencjału

Teoria podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz ciało stałe - ciecz opracowana przez Helmholtza [30] uzupełniona przez Pellata [31], rozbudowana przez Smoluchowskiego [32] rozwinięta później przez Gouya [33] oraz przez Sterna [34] daje podstawę wyjaśniającą zjawiska elektrokinetyczne takie jak elektroosmoza, elektroforeza, prąd przepływu względnie potencjał Helmholtza oraz efekt Dorna.

Tę teorię stosunkowo bardzo mała grupa badaczy całkowicie odrzuca. Inna grupa badaczy wprowadza do wzorów, jakie rozwinięto na podstawie powyższych teorii, pewne poprawki w celu uzgodnienia wartości ζ-potencjału wyznaczonego różnymi metodami pomiarowymi. Obszerną dyskusję dotyczącą zagadnienia niezgodności wyników pomiarów ζ-potencjału uzyskiwanych różnymi metodami można znaleźć w podręcznikach Butlera [35], Lewisa [36] oraz w pracy Monaghana, White'a i Urbana [9]. Należy jedynie podkreślić, że o ile opinie odrzucające słuszność teorii Helmholtza są bardzo nieliczne [37] to prace wprowadzające poprawki do pewnych wzorów w celu uzgodnienia wyników pomiarowych uzyskanych na różnych drogach względnie niestosowalności niektórych metod pomiarowych do pewnych typów układów [38] są liczniejsze. I tak ostanio Bikerman [39] powołując się na prace Fairbrothera i Balkina [40] oraz na wcześniejsze prace Kamakari wprowadza poprawkę na dodatkowe przewodzenie prądu wstecznego w warstwach napęczniałych wodą stykającą się z fazą stałą. Także w wypadku zastosowania do pomiaru potencjału elektrokinetycznego metod opartych na obserwacji ruchliwości elektroforetycznej zawiesin, należy uwzględnić szereg zastrzeżeń. Mianowicie Ghosh i jego szkoła [41] zalecają wprowadzenie szeregu poprawek mających na celu uniknięcie wpływu jaki na pomiary ζ-potencjału wywiera przewodnictwo powierzchniowe i zjawiska elektrowiskozyjne.

Podobnie badania odnoszące się do wyznaczania ζ-potencjału w oparciu o efekt Dorna budzi szereg zastrzeżeń ze względu na efekt elektrowiskozyjny, a jak wiadomo dotąd nie znaleziono ilościowego powiązania między lepkością a ζ-potencjałem [42].

Stosunkowo najmniej zastrzeżeń wzbudza wyliczenie ζ-potencjału w oparciu o metodę pomiaru prądu przepływu lub potencjału przepływu [43]. Jedynym z najważniejszych zastrzeżeń jakie się stawia tej metodzie jest ten, by przepływ odbywał się przez kapilarę o przekroju kolistym [44], ponieważ w przypadku stosowania przegród porowatych zamiast kapilary, poważny wpływ na wyniki pomiarów wywiera przewodnic-

two powierzchniowe, którego wielkość nie zawsze daje się ściśle wyznaczyć.

1.3. Dobór metody pomiarowej

Uwzględniając zalety i wady stosowanych metod pomiarowych stosowanych dla wyznaczania ζ-potencjału układów: wybrane substancje organiczne - wodne roztwory elektrolitów postanowiono zastosować w tych badaniach metodę pomiaru prądu Helmholtza w oparciu o pomiar oporu słupa cieczy w kapilarze metodą Sokalskiego stosując aparaturę Malarskiego i Gostkowskiego [4] zmodyfikowaną przez Sokalskiego [25].

Cechą charakterystyczną tej metody jest swobodnie wypływająca struga cieczy z pionowo umieszczonej kapilary z centralnym pojedynczym kanałem kolistym. Kapilara jest wykonana z ciała stałego stanowiącego fazę stałą badanego układu, czyli w naszym wypadku wybraną substancję organiczną. Struga uderzając o elektrodę pomiarową wykonaną z blaszki platynowej ładuje ją oddając nadmiar ładunków elektrycznych, jakie niesie na sobie ta część warstwy podwójnej, która zostaje porwana ze strugą wypływającej cieczy. Unika się w ten sposób niebezpieczeństwa upływu ładunków elektrycznych na skutek przewodzenia czy to przez materiał kapilary czy to na skutek przewodnictwa powierzchniowego.

Poza tym metoda Sokalskiego [45, 19] pozwala na obliczenie oporu słupa cieczy w kapilarze i w swobodnie wypływającej strudze. Unika się w ten sposób wyznaczania przewodnictwa elektrolitycznego cieczy. Zwykłe metody mierzenia przedownictwa wody bardzo czystej, a więc o dużym oporze, jest bardzo kłopotliwe ze względu na trudności aparaturowe, możliwość zanieczyszczenia wody w trakcie pomiaru oraz możliwość popełnienia błędów metodycznych takich jak na przykład powodowanych efektem Parkera itp. Natomiast wyznaczanie oporu cieczy w kapilarze oraz w strudze wodnej metodą Sokalskiego daje możliwości wyliczenia prądu ładowania bez obawy popełnienia tych błędów. Znając za tym opór cieczy przeciskanej przez kapilarę oraz odczytując potencjał przepływu obliczamy potencjał elektrokinetyczny posługując się wzorem:

$$\zeta = \frac{P \cdot D \cdot R^2}{4\pi\rho} \cdot \frac{V}{W}$$

gdzie:

P - jest ciśnieniem hydrostatycznym przeciskającym wodę przez kapilarę,

D - stała dielektryczna cieczy wypływającej z kapilary,

R - jest promieniem kapilary,

η - współczynnikiem lepkości,

V - potencjałem przepływu,

W - oporem jaki stawia ciecz oraz kapilara w przepływie prądu elektrycznego.

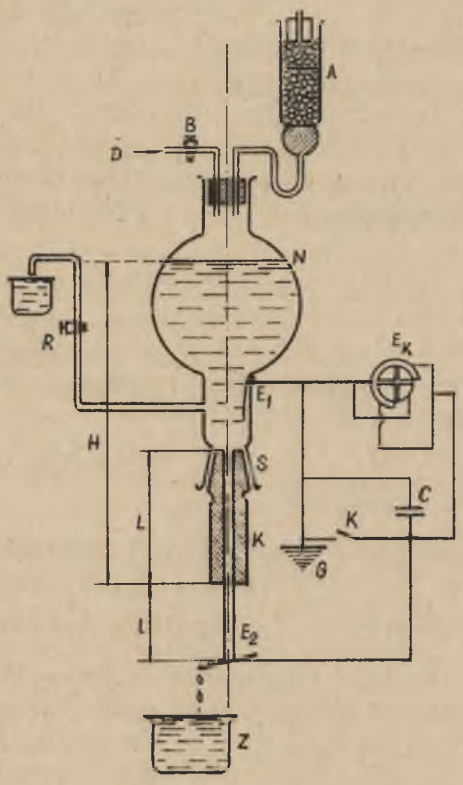
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Aparatura pomiarowa

Aparatura stosowana w powyższych badaniach jest to zmodyfikowana aparatura opisana w pracy Sokalskiego oraz Sokalskiego i Izydorczyka [25]. Schemat jej przedstawiono na rys.1. Różnica pomiędzy aparaturą stosowaną przeze mnie, a aparaturą Sokalskiego i Izydorczyka polega na tym, że kapilara stosowana w moich badaniach jest zbudowana z badanej substancji organicznej, która znajdowała się w odpowiednio wykształtowanym naczyniu szklanym w postaci rury ze szlifem S. Przy pomocy tego szlifu kapilara była nasadzana na dolny wylot zbiornika N, w którym utrzymywano stały poziom cisnącej cieczy przy pocy lewara R. Ciecz badaną wprowadzano do naczynia N w miejscu D i regulowano jej dopływ kurkiem B. Ciecz w naczyniu N była odcięta od zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu atmosferycznym (głównie CO_2) przy pomocy adsorbera A wypełnionego wapnem sodowarym. W dolnej części naczynia N była wlutowana elektroda E_1 w postaci drutu platynowego.

Struga wypływająca z kapilary uderzała w elektrodę platynową E_2 i z niej kroplami spływała do zbiornika Z. Dalsze różnice jakie istnieją miedzy aparaturą Sokalskiego i Izydorczyka, a moją polegają na stosowaniu nie tylko innych kapilar, lecz także na tym, że wolna struga cieczy wypływająca z kapilary uderza o elektrodę platynową E_2 i dopiero z niej spływa do odbieralnika. Dalej zastosowano do pomiarów elektrometr kwadrantowy Doleżalka E_K.

Elektrometr kwadrantowy został podłączony w sposób opisany w pracy Sokalskiego [19, 20, 45] .



Rys.1. Schemat aparatury pomiarowej

Metoda pomiarowa i wyliczenie ζ - potencjału przeprowadzono w sposób opisany w pracach [19, 20, 45].

2.2. Warunki doboru substancji do budowy kapilar

Dobór substancji organicznych do sporządzania kapilar winien być uzasadniony tak względami teoretycznymi jak i praktycznymi. Z punktu widzenia teoretycznego założono, by zbadać zachowanie się związków hydrofobowych nie jonogennych.

Na granicy faz tego rodzaju substancji z roztworem jest możliwe uzyskanie najprostszych warunków postulowanych dla adsorpcji nadmiaru jednego gatunku jonów. Temu procesowi elementarnemu winien przeciwdziałać jedynie proces elementarny rozmywania powodowany obecnością przeciwjonów. Dalszym istotnym warunkiem doboru substancji kapilary jest to, by jony występujące w fazie ciekłej nie wchodziły w żadnego rodzaju reakcję z badaną substancją organiczną. Poza tym korzystnym jest dobrać grupę ciał stałych organicznych tak, by miały one zbliżone właściwości chemiczne. Powyższym warunkom odpowiada wiele substancji organicznych jednak kryteria doboru muszą być dalej uzupełnione szeregiem przesłanek praktycznych a to:

1. Substancje winny charakteryzować się zdefiniowaną postacią chemiczną, winny być zdefiniowanym związkiem chemicznym, nie tak jak szkło, którego budowa chemiczna i właściwości są zmienne zależnie od jakości surowca i parametrów technologicznych otrzymywania.

2. Substancja o zdefiniowanej charakterystyce krystalograficznej.

3. Łatwo dostępna w postaci gotowego produktu o wysokiej czystości.

4. Łatwa w wykonywaniu kapilar metodą odlewania.

5. Materiał kapilary wykazujący właściwości szybkiego ustalania się stacjonarnych warunków pomiaru ζ-potencjału.

6. Materiał niepęczniejący w wodzie.

7. Substancje o jak najniższej rozpuszczalności w wodzie.

Powyższym warunkom najlepiej odpowiadają takie substancje jak: naftalen, antracen, fenantren. Te ciała mają pokrewny charakter fizykochemiczny, zatem ich charakterystyka elektrokinetyczna winna być zbliżona.

Dla kontrastu postanowiono przeprowadzić identyczne badania względem substancji organicznej jonogennej i w tym celu dobrano kwas stearynowy, spodziewając się odmiennego przebiegu zjawisk elektrokinetycznych.

Co do doboru substancji mających tworzyć fazę ciekłą, to postanowiono przebadać wpływ stężenia kwasów, tak silnych jak i słabych, dalej zasad i niektórych soli o kationach, których wartościowość wzrastałaby od jedności do czterech.

W dalszym ciągu postanowiono badać zmiany $d\gamma/dc$ pod wpływem roztworów wodnych najniższych członów szeregu homologicznego kwasów tłuszczowych spodziewając się uzyskać na tej drodze pewne regularności w związku z obniżającą się mocą tych kwasów.

2.3. Substancje służące do sporządzania kapilar, sporządzanie kapilar

W uprzednim rozdziale podano uzasadnienie stosowania pojedynczych masywnych kapilar z jednym centralnym otworem o przekroju kolistym w celu jak najdokładniejszego wyznaczania ζ-potencjału. Jak wskazuje przegląd literatury, w poprzednich badaniach zwykle stosowano takie materiały do sporządzania kapilar, z których dało się stosunkowo łatwo ciągnąć rurki kapilarne np. szkła nieorganiczne lub sporządzono bloki z materiału litego i w nim wiercono otwory kapilarne jak w wypadku metali [24 i 25] lub niektórych polimerów [19,20, 21, 46]. Substancje organiczne, które postanowiono zastosować w tych badaniach nie były dotąd używane do budowy masywnych kapilar. Ponieważ zdecydowano się użyć do tych badań takich substancji organicznych jak: naftalen, fenantren i antracen, a więc tych, które normalnie są substancjami drobnokrystalicznymi, należało obmyśleć odpowiednią metodę sporządzania kapilar i zbadania, czy dana metoda sporządzania daje kapilary warunkujące możliwie najwyższą reprodukowalność wyników.

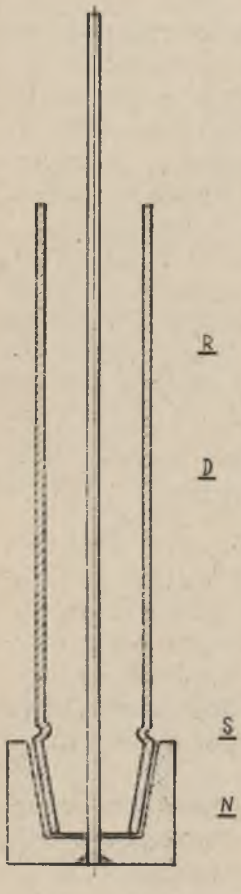
W tym celu użyto naftalenu, wzorca do badań kalorymetrycznych, produkcji POCh w Gliwicach, który poddano dodatkowemu oczyszczaniu przez krystalizację z alkoholu i wody. Antracen i fenantren pochodziły z tego samego źródła i były tej samej klasy czystości, poza tym uzyskano próbki specjalnie oczyszczonego antracenu i fenantrenu dzięki uprzejmości mgr inż. Kazimierza Wiszniowskiego z Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla. Próbki z obu źródeł dawały podobne wyniki badań elektrokinetycznych w granicach błędu doświadczalnego. Te substancje podobnie jak naftalen poddano podwójnej krystalizacji z alkoholu i wody.

Dalej zastosowano do sporządzania kapilar kwas stearynowy, dostarczony mi uprzejmie przez mgr inż. Stanisława Gołębiowskiego z Katedry Technologii Nafty Politechniki Śląskiej, który podobnie jak poprzednie substancje wykrystalizowano z alkoholu i wody.

Czystość użytego w pracy kwasu stearynowago charakteryzuje poniższa tabela:

Średni ciężar molekularny (met.kryoskop.)	67°0
Liczba jodowa	3°0
Liczba zmydlenia	198°0
Składniki niezmydlające	0°5
Gęstość przy 69.5°C	0°847
Współczynnik załamania światła sod.temp.70°C	1°4337
Barwa	biała

Ponieważ substancje mające być zastosowane jako materiał do wykonania kapilar okazują się w normalnych warunkach substancjami drobnokrystalicznymi, zatem są kłopotliwe jako materiał do sporządzania kapilar.



Rys.2. Forma do odlewania kapilar

Pierwsze próby uzyskiwania kapilar były prowadzone na drodze stłaczania kapilar w odpowiednich matrycach. Ponieważ jednak powyższe sposoby były bardzo uciążliwe przeto postanowiono sporządzać kapilary na drodze odlewania. Ten sposób otrzymywania kapilar okazał się bardzo prosty i wygodny i po badaniach wstępnych wszystkie kapilary stosowane do pomiarów zależności ζ-potencjału od stężenia różnych elektrolitów były sporządzane na tej drodze.

Odlewanie kapilar przeprowadzono w naczyniach szklanych (rys.2) o postaci grubościennej rurki R o średnicy około 1 do 1,5 cm wykształconej na jednym końcu w znormalizowany szlif S.Szlif przed procesem odlewania kapilary wstawiano do szczelnej metalowej nakładki N, w którą był wlutowany drut Pt lub stalowy o średnicy 1 mm. Drut był umieszczony centrycznie wzdłuż osi podłużnej rurki szklanej. Do tego naczynia wlewano roztopioną substancję organiczną, z której miała być sporządzona kapilara. Wlewanie substancji należało przeprowadzić powoli i porcjami tak, by przy zbyt szybkim chłodzeniu nie następowało odpadanie substancji od ścian lub nie wytwarzały się komory puste przy dylatacji materiału

krzepnącego i schładzanego zbyt gwałtownie. Po ostudzeniu się odlewu, przez delikatne przekręcanie nasadki N względem rudy szklanej z zastygłą substancją można łatwo usunąć drut D z odlewu i powstaje w ten sposób kapilara z substancji organicznej ujęta w formie naczynia szklanego N. Całość zakłada się do aparatury przedstawionej rysunkiem 1.

Tak sporządzone kapilary niezależnie od użytego materiału na drut D wykazywały ten sam potencjał elektrokinetyczny (w granicach błędu doświadczalnego), co odpowiednie kapilary sporządzane metodami prasowania i wiercenia lub prasowania w matrycy z centralnie umieszczonym drutem.

Na podstawie powyższych doświadczeń można wysunąć wniosek, że powyższe metody sporządzania kapilar dają powierzchnie styku fazy stałej z ciekłą charakteryzujące się identycznymi własnościami elektrokinetycznymi.

W tym miejscu jeszcze należy nadmienić ciekawe spostrzeżenie związane z osadzaniem kapilar w szlifie S naczynia N. W początkowych stadiach badań celem mocniejszego i szczelnego osadzania kapilary, wylotową część szlifu oraz całą kapilarę powlekano specjalnie oczyszczoną parafiną. W badaniach w których stosowano kapilary odlewane (porównaj rys.2) szlif też uszczelniano zrazu parafiną jednak w następnych badaniach stosowano smar apiezonowy. Stwierdzono doświadczalnie, że ten smar podobnie jak parafina nie powoduje żadnych zmian potencjału przepływu, co można bardzo łatwo udowodnić w następujący sposób. Przez kurek zamykający górny wylot naczynia N aparatury pomiarowej można wywiercić otwór, a w nim osadzić szklany pręcik w taki sposób, by można go było przesuwać w górę i w dół. Dolną część pręcika powleka się smarem apiezonowym i pręcik podciąga się w górę tak, by nie dotykał wody w naczyniu N, ani strugi wody dopływającej do naczynia. Po ustaleniu stałego przepływu wody, obserwuje się wychylenie elektrometru wskazujące potencjał przepływu. Dla dalszego upewnienia się można zbadać przewodnictwo właściwe wody w naczyniu i w swobodnej strudze na drodze zdejmowania krzywej ładowania kondensatora z której wyliczy się opór elektryczny metodą Sokalskiego [45]. Następnie przez przesunięcie zanurza się część pręcika powleczoną smarem do wody w naczyniu N. Zanurzenie pręcika ze smarem nie daje zmian potencjału przepływu, ani też zmian przewodnictwa elektrolitycznego wody.

2.4. Sporządzanie roztworów

2.4.1. Przygotowanie wody

Wodę, którą zastosowano w tych badaniach przygotowywano z wody destylowanej otrzymanej w wielkolaboratoryjnej aparaturze destylacyjnej wykonanej ze stali nierdzewnej. Jej przewodnictwo elektrolityczne było rzędu $1 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Tę wodę poddawano powtórnej destylacji z naczyń ze szkła Jena G20. Odbieralnikiem była butla 60-litrowa wewnątrz wyparafinowana specjalnie oczyszczoną parafiną. Wodę w tej butli przedmuchiwano następnie azotem z butli stalowej dostarczonej przez Zakłady Azotowe w Chorzowie. Azot, służący do przedmuchiwania, oczyszczano przez przepuszczanie go przez szereg płuczek wypełnionych kolejno kwasem siarkowym, wapnem sodowanym, węglem aktywnym oraz watą. Przepłukiwanie azotem prowadzono przez 4 dni stosując szybkość przepływu około 1 do 2 baniek azotu na sekundę. W ten sposób uzyskiwano zapas wody o przewodnictwie właściwym od 0,9 do 1,1 x $10^{-6}\ \Omega^{-1} cm^{-1}$, wystarczający do sporządzenia około 10 roztworów dowolnych soli potrzebnych do zdjęcia krzywej przedstawiającej zależność $d\xi/dc$.

Woda o powyżej podanej czystości przechowywana w butlach pokrytych od wewnątrz parafiną i odcięta od zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu systemem płuczek jaki opisano przy oczyszczaniu azotu, nie zmienia swego przewodnictwa w sposób mierzalny w okresie około 2 miesięcy. Przechowywana dłużej obniża swą czystość, co daje się stwierdzić podwyższeniem przewodnictwa właściwego około 1 do 2%.

2.4.2. Przyrządzanie roztworów

Roztwory wodne elektrolitów nieorganicznych stosowane w tej pracy były sporządzane w dwustopniowy sposób. W wysezonowanych kolbach miarowych ze szkła jenajskiego G-20 rozpuszczano odpowiednią sól o czystości cz.d.s., wytwarzaną przez POCh Gliwice w wodzie sporządzonej i przechowywanej jak opisano w punkcie poprzednim tego rozdziału. Tak otrzymano 0,01 n roztwory. Te z kolei służyły do rozcieńczania w celu sporządzenia właściwych roztworów do wyznaczania potencjału elektrokinetycznego.

2.5. Badanie stałości średnicy otworu kapilary

Stałość średnicy kanału w kapilarze badano metodą pomiaru masy słupka rtęci wypełniającej całą długość kapilary, tak przed przystąpieniem do pomiarów potencjału elektrokinetycznego jak i po serii pomiarów. Z reguły nie stwierdzano tą metodą, by średnica kanału kapilary uległa zmianom pod wpływem przepływających przez nią wodnych roztworów elektrolitów. Inny raczej pośredni sprawdzian stałości przekroju kanału kapilary polegał na tym, że po odpowiednim ustaleniu dopływu cieczy do naczynia N i odcięciu syfonu R, ustalał się stały poziom cieczy w naczyniu N, a jakakolwiek zmiana tego poziomu świadczyć mogła, przy ustalonych wszelkich innych warunkach wypływu cieczy, jedynie o zmianie średnicy kapilary.
Ta metoda jest bardzo czuła, ponieważ wypływ cieczy z kapilary w wypadku przepływu laminarnego zgodnie z prawem Poiseuilla jest proporcjonalny do czwartej potęgi promienia kapilary gdy inne wielkości pozostają niezmienne.

W razie stwierdzenia niestałości poziomu wody w naczyniu N, wymontowywano kapilarę z aparatury i sprawdzano jej średnicę klasyczną metodą pomiaru długości i masy słupka rtęci w kapilarze.

2.6. Sprawdzenie warunków przepływu laminarnego w kapilarach

Jak wiadomo metody wyznaczania ζ-potencjału z pomiaru prądu przepływu Helholtza zakładają, by przepływ wody w kapilarze był laminarny [45]. Ponieważ w wypadku stosowania opisanej w poprzednim rozdziale aparatury oraz kapilar, których średnica wynosiła około 1 mm, a długość od 10 do 11 cm, należało zbadać jakie maksymalne ciśnienie wody można stosować bez obawy przejścia z przepływu laminarnego w turbulentny.

W tym celu zastosowano maksymalne możliwe ciśnienie swodonego słupa wody w tej aparaturze i badano ilość cieczy wypływającej w jednostce czasu. Z tych danych pomiarowych wyliczano współczynnik lepkości przy zastosowaniu wzoru Poisseuilla i jako kryterium ważności przyjęto zgodność tak wyliczonych wartości współczynnika lepkości z danymi literaturowymi.

Stwierdzono, że zastosowanie nawet maksymalnego swobodnego słupa cieczy jaki da się uzyskać w aparaturze, a wynoszącego 52 cm przy stosowanych materiałach wziętych do sporządzania kapilar oraz przy podanych uprzednio rozmiarach kapilar, nie powoduje przepływu turbuletnego.

Dolnej granicy ciśnienia wody, przeciskanej przez kapilarę nie starano się specjalnie wyznaczać, ponieważ jej wartość była regulowana każdorazowymi warunkami doświadczalnymi pomiaru. Jednym z ważniejszych warunków było uzyskanie swobodnej strugi wypływającej z kapilary o ostrych kształtach i niezmiennej średnicy na całej długości; dalej by nie tworzył się u wylotu kapilary grzybek cieczy oraz by struga nie ulegała zerwaniu. Przy stosowaniu kapilar o rozmiarach wcześniej podanych oraz ciśnienia od 25 do 30 cm słupa wody długość strugi nie ulegającej rozpryskiwaniu na krople wynosiła 3 do 5 cm.

3. WYNIKI POMIAROWE

3.1. Układy naftalen - wodne roztwory elektrolitów

3.1.1. Naftalen - roztwory silnych jednowartościowych elektrolitów

W wypadku przepuszczenia przez kapilarę wykonaną z naftalenu wodnych roztworów silnych elektrolitów, takich jak HCl, HNO_3, KOH, NaOH, KCl, zależności zmian ζ-potencjału od stężenia roztworów przedstawia rys.3.

Na tym wykresie widać, że nawet przy stosunkowo małych stężeniach tych elektrolitów notuje się silne obniżenie wartości potencjału elektrokinetycznego, jednakowoż nawet stężenia 10^{-5} gram-równoważnik na litr roztworu nie prowadzą do zmiany znaku warstwy elektrycznej na powierzchni kapilary. Krzywa zmiany wartości potencjału elektrokinetycznego zbliża się asymptotycznie ku osi odciętych.

Analiza otrzymanych krzywych prowadzi do wniosku, że zależność fukcjonalna ζ-potencjału dla danego elektrolitu od

stężenia elektrolitu jest dobrze odtwarzana równaniem równobocznej hyperboli

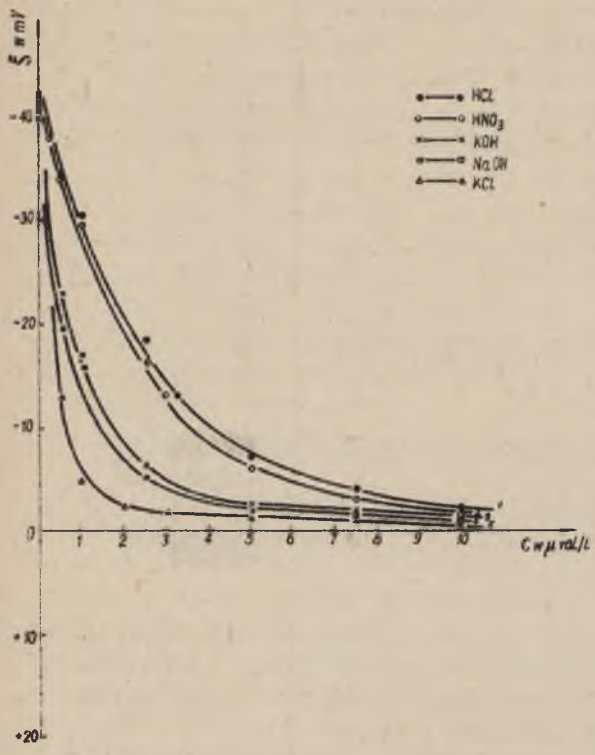
$$\xi \cdot C = k_1 \qquad (1)$$

gdzie:

ξ - jest potencjałem elektrokinetycznym mierzonym w mV

C - stężenie elektrolitu mierzone w gram-równoważnikach na litr roztworu,

k_1 - jest stałą



Rys.3. Krzywa zmian ξ-potencjału naftalenu od stężenia HCl (krzywa 1), HNO_3 (krzywa 2), KOH (krzywa 3), NaOH (krzywa 4), KCl (krzywa 5)

Dalsza analiza otrzymanych krzywych doświadczalnych wskazuje, że dla punktów przecięcia poszczególnych hyperbol z prostą wychodzącą z początku układu pod kątem 45° otrzymuje się zależności przedstawione w tabeli I.

W tej tabeli dane dotyczące ruchliwości jonów umieszczone w kolumnie 3 i 4 wzięto z podręcznika Fizyki Laboratoryjnej Kohlrauscha [47] wyliczając ruchliwości dla temperatury 20°C. W tablicy tej uderza duża zgodność stałych powstałych z wyliczenia stosunku wartości liczbowej sumy przewodnictwa jonowych do zmierzonego potencjału elektrokinetycznego.

Tabela I

Roztwór	ζ-potenojał w mV	Ruchliwość kationu l_+	Ruchliwość anionu l_-	Ruchliwość sumaryczna $l_+ + l_- = \lambda_\infty$	$\frac{\lambda_\infty}{\zeta} = k_1$
HCl	12,8	324	69	393	30,6
HNO_3	12,4	324	65	389	31,1
KOH	8,2	71	181	252	30,7
NaOH	7,4	44	181	225	30,4
KCl	4,6	71	69	140	30,4

Średnio $k_1 = 30,64$

Z powyżej przytoczonych zależności wynika, że w przypadku układu substancja organiczna niejonogenna - wodne roztwory elektrolitów-nie jest spełniona zależność jaką podał Gostkowski [14]. Jest natomiast słuszna dla układów szkło - wodne roztwory elektrolitów lub metal szlachetny - wodne roztwory elektrolitów. Układy, które Gostkowski brał pod uwagę w swych rozważaniach można zaliczyć do układów: ściana stała o własnościach jonogennych - wodne roztwory elektrolitów. Na podstawie badań własnych oraz dostępnych danych literaturowych z badań obcych Gostkowski znalazł, że dla pewnego zakresu stężeń stosunek potencjałów elektrokinetycznych zmierzonych dla różnych elektrolitów w tych samych warunkach stężeń wykazuje stosunek odwrotnie proporcjonalny do przewodnictwa jonowego.

$$\frac{\xi_1}{\xi_2} = K \frac{\lambda_{2\infty}}{\lambda_{1\infty}} \qquad (2)$$

gdzie K w przybliżeniu równa się jedności.

Gdyby próbować zastosować powyższą zależność dla danych doświadczalnych przedstawionych na rys.3 to dla stężeń $3 \cdot 10^{-9}$ gram-równoważnik /ml uzyskalibyśmy następujące dane ujęte w tabeli II.

Tabela II

Lp.	Elektrolit	λ_∞	ξ w mV	$\frac{\lambda''_\infty}{\lambda'_\infty}$	$\frac{\xi'}{\xi''}$	K
1	HCl	393	14,3	$\frac{389}{393} = 0,992$	$\frac{14,3}{13,0} = 1,10$	1,11
2	HNO_3	389	13,0	$\frac{252}{389} = 0,874$	$\frac{13,0}{6,5} = 2,60$	2,98
3	KOH	252	6,3	$\frac{225}{252} = 0,898$	$\frac{6,3}{5,0} = 1,25$	1,39
4	NaOH	225	5,0	$\frac{140}{225} = 0,623$	$\frac{5,0}{2,1} = 2,38$	3,82
5	KCl	140	2,1			

Z powyższej tabeli widać, że dla tego rodzaju układów badania doświadczalne nie wykazują stałości dla wartości K. Wskazuje natomiast na prawdopodobieństwo, że stan równowagi dynamicznej zjawisk elektrokinetycznych dla układów uwzględnionych przez Gostkowskiego ma inny charakter.

Najprawdopodobniejsze wydaje się tłumaczenie, że między elektrolitem, a naftalenem nie ma wymiany jonowej, która w wypadku ściany szklanej lub metalowej jest bardzo prawdopodobna.

Dane doświadczalne przedstawione wykresem (rys.4) potwierdzają jeszcze jedną zależność mianowicie, że

$$\frac{\lambda_{i\infty}}{c} = k_3 \qquad (3)$$

na co wskazują wyliczenia umieszczone w tabeli III.

Tabela III

Lp.	Elektrolit	$\lambda_{i\infty}$	Stężenie C w $\mu val/_l$	$\frac{\lambda_{i\infty}}{C} = k_3$
1	HCl	393	3,26	$\frac{393}{3,26} = 121$
2	HNO_3	389	3,12	$\frac{389}{3,12} = 124$
3	KOH	252	2,05	$\frac{252}{2,05} = 126$
				Średnio 122,5
4	NaOH	225	1,86	$\frac{225}{1,86} = 121$
5	KCl	140	1,15	$\frac{140}{1,18} = 121$

Z tabeli I mamy podaną zależność, że

$$\frac{\lambda_{i\infty}}{\xi} = k_1 \qquad (4)$$

zaś z tabeli III, że

$$\frac{\Lambda_{i\infty}}{C} = k_3 \qquad (5)$$

Równania (4) i (5) można przedstawić

$$\Lambda_{i\infty} = k_1\xi \qquad \text{oraz} \qquad \Lambda_{i\infty} = k_3 C \qquad (6)$$

zatem

$$k_1\xi = k_3 C \qquad (7)$$

czyli

$$\frac{\xi}{C} = \frac{k_3}{k_1} = K \qquad (8)$$

Wstawiając w równanie (1) powyższą wartość można stwierdzić, że krzywe doświadczalne przedstawione na rys.3 dobrze spełniają to równanie w dość szerokim zakresie stężeń (od 1 do $7\cdot10^{-6}$ $\mu val/_l$).

Z powyżej przytoczonych danych doświadczalnych w tabelach I i III oraz na ich podstawie wprowadzonych zależności widać, że wartość potencjału elektrokinetycznego dla układu naftalen - wodne roztwory niektórych jednowartościowych silnych elektrolitów jest funkcją dwu zmiennych, a to stężenia C i granicznego przewodnictwa równoważnikowego wyliczonego jako suma granicznego przewodnictwa kationu λ_+ i anionu λ_-

$$\xi = f(c, \lambda) \qquad (9)$$

Cząstkową pochodną tej funkcji można przedstawić jako

$$d\xi = \left(\frac{\partial\xi}{\partial c}\right)_\lambda dc + \left(\frac{d\xi}{d\lambda}\right)_c d\lambda \qquad (10)$$

dla danego elektrolitu w wypadku bardzo dużych rozcieńczeń można przyjąc, że λ = const.

Z równania (1) otrzymujemy

$$\xi = k_2 \frac{1}{C} \tag{11}$$

oraz

$$k_2 = \xi \cdot C \tag{12}$$

natenczas

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial c}\right)_\lambda = -\frac{k_2}{C^2} = -\frac{\xi C}{C^2} = -\frac{\xi}{C} \tag{13}$$

Natomiast gdy C = const z równania (4) otrzymujemy

$$\lambda = k_3 \xi \qquad \text{czyli } \xi = \frac{1}{k_3}\lambda = k_4 \lambda$$

oraz

$$k_4 = \frac{\xi}{\lambda} \tag{14}$$

zatem

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial \lambda}\right)_C = k_4$$

wstawiając za k_4 wartość z równania (14)

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial \lambda}\right)_C = \frac{\xi}{\lambda} \tag{15}$$

Wstawiając wartości pochodnych cząstkowych z równania (13) i (15) do równania (10) otrzymamy:

$$d\xi = \frac{\xi}{C} dC + \frac{\xi}{\lambda} d\lambda \tag{16}$$

przekształcenie tego równania daje

$$\frac{d\xi}{\xi} + \frac{dC}{C} = \frac{d\lambda}{\lambda} \qquad (17)$$

scałkowanie tej zależności da

$$\int \frac{d\xi}{\xi} + \int \frac{dC}{C} = \int \frac{d\lambda}{\lambda} \qquad (18)$$

po scałkowaniu otrzymamy

$$\ln\xi + \ln C = \ln\lambda + \ln K \qquad (19)$$

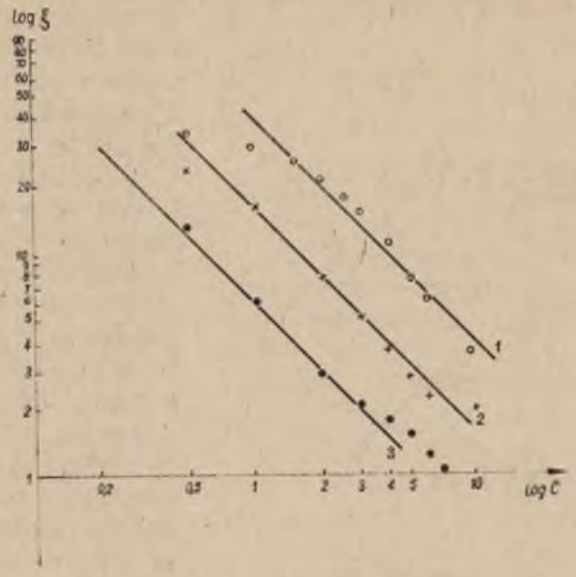
co prowadzi dalej do zależności

$$\xi . C = K . \lambda \qquad (20)$$

To równanie dobrze ujmuje zależność ξ -potencjału od stężenia i od granicznego przewodnictwa równoważnikowego dla układu naftalen - wodne roztwory elektrolitów HCl, HNO_3, NaOH, KCl.

Ta tak prosta zależność nasuwa przypuszczenie, że w powyższym przypadku mamy do czynienia z najmniejszą prawdopodobnie ilością procesów cząstkowych stanowiących o przebiegu całości zjawiska. Tymi procesami cząstkowymi mogą być: adsorpcja jonów w warstwie podwójnej i "rozmywające" działanie przeciwjonów.

Krzywe doświadczalne dobrze spełniają powyższą zależność w zakresie stężeń 1,5 do 7μ val/l. Na wykresie podwójnie logarytmicznym rys.4 dane doświadczalne dają się dobrze ująć w formę prostych.

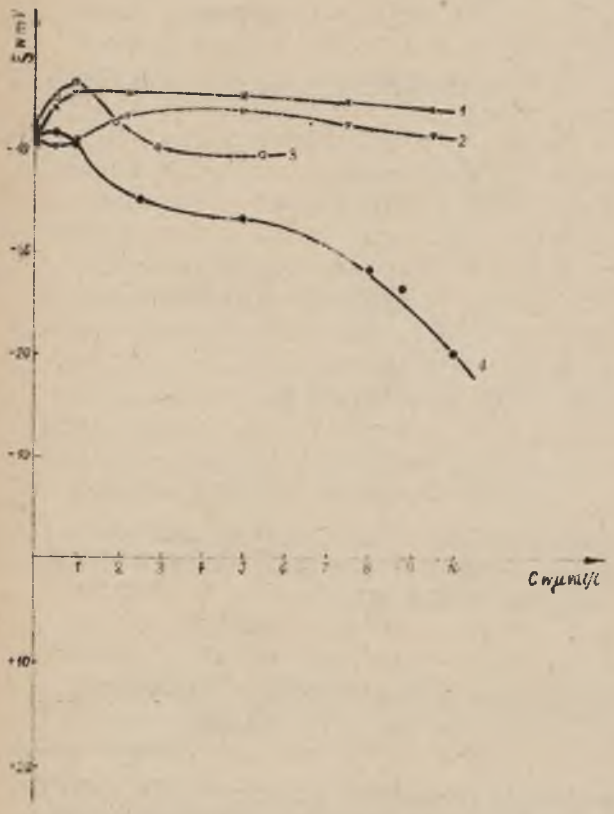


Rys.4. Zależność log ζ względem log C dla układu naftalen-wodne roztwory elektrolitów. Krzywa 1 dla HCl, krzywa 2 dla KOH, krzywa 3 dla KCl

3.1.2. Naftalen - wodne roztwory elektrolitów o zdolnościach utleniających

Na rys.5 przedstawiono wpływ stężenia elektrolitów takich jak $KMnO_4$, $AgNO_3$, H_2O_2 na zmiany potencjału elektrokinetycznego jakie zachodzą w wypadku badań układów: naftalen - wodne roztwory elektrolitów.
Stosując roztwory $KMnO_4$ (krzywa nr 1) obserwujemy początkowo, że krzywa stromo wznosi się ku wyższym ujemnym wartościom ζ-potencjału aż do stężenia wynoszącego około 1 μval/l. Przy wyższych stężeniach krzywa bardzo łagodnie opada. Badania fotometryczne (fotometrem Pulfricha) wykazały, że słabsze roztwory tej soli opuszczające kapilarę nie zawierają jonu MnO_4'. Widocznie ulega on redukcji na ścianie kapilary. Dopiero roztwory tej soli o stężeniu 7 μval/l po przepuszczeniu przez kapilarę wykazują zawartość jonu MnO_4' o stężeniu około 0,5 μval/l. Wyższe stężenia np. 10 μval/l roztworów wprowadzanych do kapilary, dawały po przejściu przez kapilarę obniżkę stężenia MnO_4' do rzędu 1 μval/l.

Nie wchodząc w fizykochemiczną interpretację całokształtu reakcji zachodzących pomiędzy elektrolitem a ścianą kapilary, można przyjąć, że w wyniku przepuszczenia roztworu przez kapilarę zachodzi reakcja redukcji jonu MnO_4^- z materiałem kapilary. W ten sposób w warstwie podwójnej poza jonami obecnymi w roztworze pojawiają się produkty reakcji, których obecność musi się ujawnić zmianami właściwości elektrokinetycznych układu. Jeśli produkty reakcji są dobrze zadsorbowane, należy oczekiwać wzrostu dzeta potencjału wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu w roztworze. Dalszy wzrost stężenia elektrolitu może doprowadzić do tego, że nie cała ilość jonu reagującego zdąży wejść w reakcję ze ścianą kapilary i znajdziemy go natenczas w cieczy opuszczającej kapilarę, a jego stężenie nie będzie ulegało zmianom w czasie doświadczenia. Jeszcze dalszy wzrost stężenia elektrolitu doprowadzanego do kapilary może spowodować mniej lub więcej szybkie obniżenie się wartości ζ-potencjału na skutek działania rozmywającego przeciwjonów. Przy takim rodzaju przebiegu procesów elementarnych należy się spodziewać, że krzywa przedstawiająca przebieg zmian ζ-potencjału ze wzrostem stężenia elektrolitu będzie się charakteryzowała wystąpieniem pewnego maksimum na krzywej. Do podobnych konkluzji dochodzi też Anderson [48].



Rys.5. Krzywe zmian ζ-potencjału od stężenia dla układów: naftalen-wodne roztwory elektrolitów o działaniu utleniającym

W wypadku roztworów $AgNO_3$ (krzywa 2) przepuszczonych przez kapilarę naftalenową też obserwuje się występowanie maksimum na krzywej, a badania nefelometryczne wskazują na zanik lub obniżenie się stężenia jonów Ag^+ w roztworach, które zostały przepuszczone przez kapilarę, podobnie jak to miało miejsce w wypadku roztworów wodnych nadmanganianu potasu. Różnice w przebiegu krzywej doświadczalnej dla azotanu srebra względem przebiegu krzywej dla nadmanganianu potasu polegają na tym, że w początkowym zakresie $AgNO_3$ obserwuje się wystąpienie dyskretnego minimum na krzywej w okolicy stężeń 0,5 μval/l po czym wzrost wartości ζ-potencjału względem stężenia soli jest bardziej stromy, niż w wypadku krzywej odnoszącej się do badań z nadmanganianem potasu. Dalszym szczegółem godnym zwrócenia uwagi jest to, że pierwsze pojawienie się jonów Ag^+ w roztworze wychodzącym z kapilary stwierdza się nieco wcześniej niż w przypadku $KMnO_4$, bo przy stężeniu roztworu wprowadzonego do kapilary wynoszącym około 6 μval/l. Wychodzący roztwór wykazywał natenczas stężenie około 0,25 μval/l. Dla przykładu podam, że przy stężeniu roztworu $AgNO_3$ wprowadzanego do kapilary rzędu 9,5 μval/l po jego przejściu przez kapilarę obserwowano obniżkę stężenia do rzędu około 0,7 μval/l.

Te cyfry podaję tylko dla jakościowego scharakteryzowania zagadnienia i dla poparcia tez, które rozwinąłem uprzednio.

Bardzo charakterystyczne krzywe zależności zmian potencjału elektrokinetycznego względem stężenia roztworu elektrolitu przedstawiają jeszcze dwa dalsze przebadane roztwory, a to nadtlenku wodoru oraz octanu litu.

Roztwory wody utlenionej (krzywa nr 3) w miarę podwyższania stężenia dają dla roztworów o stężeniu 1 μval/l dość ostro zarysowane maksimum (najwyższe z przebadanych roztworów) po czym obserwujemy też stosunkowo ostry spadek wartości ζ-potencjału aż do wartości stężenia około 3μval/l. Dalej przebieg krzywej staje się coraz bardziej płaski. Przy stężeniu roztworu wodnego nadtlenku wodoru większych niż 5,5 μval/l obserwuje się wyraźne już działanie rozpuszczające ścianę kapilary, tak że dalsze pomiary ζ-potencjału stają się niemożliwe z powodu zmian średnicy kapilary i trudności utrzymania stałego poziomu roztworu dopływającego. Ilościowego zbadania przereagowania jak w uprzednio opisanych wypadkach nie udało się uchwycić, poza tym całokształt przemian zachodzących jest bardziej skomplikowany ponieważ roztwory dostarczonej wody utlenionej były mocno zakwaszone. Niemniej możliwość reagowania H_2O_2 z naftalenem jest bardzo prawdopodobna, tak że interpretacja przebiegu krzywej może być podobna do tej, jaką przeprowadzono w przypadku roztworów $KMnO_4$ i $AgNO_3$.

W wypadku stosowania roztworów octanu litu (krzywa nr 4) obserwujemy początkowo lekki wzrost wartości ξ-potencjału w miarę wzrastania stężenia roztworów, po czym dość ostre obniżanie się przechodzące łagodnie w odcinek prawie że płaski, po czym znowu ostro opadający. Przyjmując jak w wypadku poprzednich trzech krzywych za słuszne tłumaczenie, że powstawanie maksimum na krzywych $d\xi/dC$ może być powodowane tym, że roztwór wchodzi w reakcję ze ścianą kapilary, należałoby przypuszczać że i roztwory wodne CH_3COOLi mogą reagować z naftalenem. Jednak prześledzenie literatury wskazuje, że taka możliwość jest mało prawdopodobna.

Biorąc powyższe pod uwagę należy przypuszczać, że występowanie maksimum na krzywej zależności ξ-potencjału od stężenia elektrolitu dla układów: organiczny związek hydrofobowy niejonogenny - wodne roztwory elektrolitów, wskazuje jedynie na prawdopodobieństwo zajścia reakcji między ścianą kapilary a elektrolitem. Celem upewnienia się czy reakcja tego typu rzeczywiście zachodzi, należy szukać potwierdzenia na innej drodze. W wypadku innych typów układów np. metal szlachetny - wodne roztwory elektrolitów jak wykazuje Sokalski [25] tego rodzaju maksimum na krzywej może wynikać na skutek wzajemnych oddziaływań katalitycznych między metalem i elektrolitem.

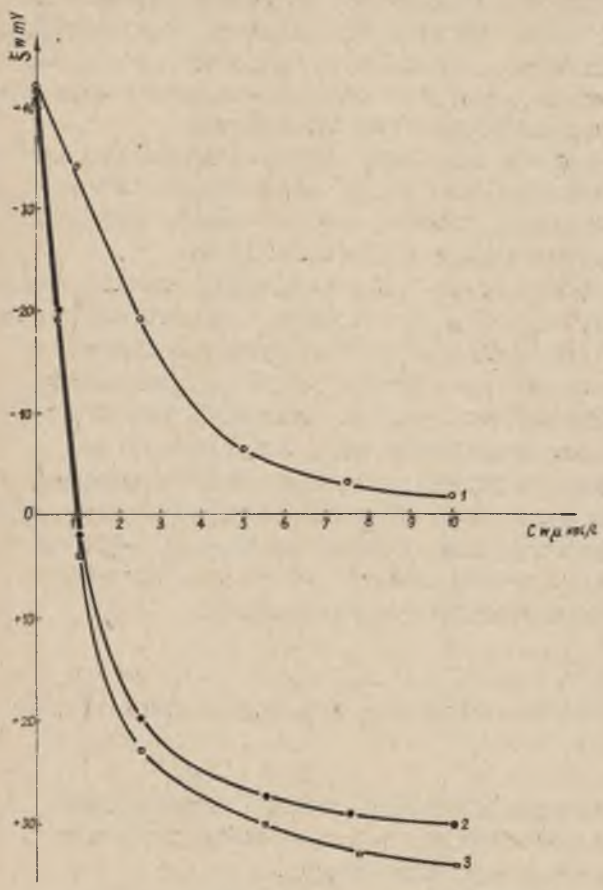
Dla układów polimer (niepęczniejący) - woda maksimum może być wywołane też wymywaniem pewnych substancji z polimeru [19, 20]. Jak z powyższego widać interpretacja występowania tego rodzaju maksimum na krzywej $d\xi/dc$ nasuwa szereg wątpliwości i nie jest dostatecznym i wystarczającym dowodem dla stwierdzenia, że zachodzi możliwość reakcji między ścianą fazy stałej a roztworem. Stwierdzenie zajścia reakcji za tym musi być poparte dodatkowym doświadczeniem.

3.1.3. Naftalen - wodne roztwory soli o wielowartościowych kationach

Na rys.6 przedstawiono wyniki doświadczalne zmian ξ-potencjału powodowanych podwyższeniem stężenia wodnego roztworu soli o wielowartościowych kationach.

Krzywa nr 1 przedstawia tę zależność dla roztworów wodnych azotanu baru. Charakterystyczną cechą przebiegu krzywej doświadczalnej jest to, że nie obserwuje się dla stężeń nawet rzędu 10 μval/l przeładowania podwójnej warstwy. Wartości zmian ξ-potencjału ze stężeniem są bardzo zbliżone do tych wartości jakie obserwujemy przy użyciu HCl względnie HNO_3.

Stosunek wielkości $\frac{\lambda_1}{c}$ obliczony w sposób podobny jak dla elektrolitów jednowartościowych daje wartość 13,9 tj. liczbę przeszło dwukrotnie niższą. (Dla elektrolitów jednowartościowych 30,6). Podobnie, jeśli się przeprowadzi obliczenie $\frac{\lambda_1}{c}$ w sposób podobny jak dla elektrolitów o jednowartościowych kationach, natenczas dostanie się wielkość 56, która jest przeszło dwukrotnie niższa od 127,5 jaką otrzyma się w wypadku elektrolitów jednowartościowych.



Rys.6. Krzywe zmian ξ-potencjału od stężenia dla układów naftalen - wodne roztwory elektrolitów o wielowartościowym kationie

Widzimy zatem, że dla soli o kationie dwuwartościowych zależności wyprowadzone dla elektrolitów jednowartościowych nie są ważne. Wyprowadzenie jakiegoś uogólnienia dla elektrolitów o kationach dwuwartościowych wymaga zabrania jeszcze poważnego materiału doświadczalnego, na podstawie którego można by próbować sformułować wzory obejmujące to zagadnienie.

Krzywa nr 2 na rys.6 przedstawia zmiany ξ-potencjału ze wzrostem stężenia $Al(NO_3)_3$. Widzimy, że już roztwory o stężeniu 1 μval/l powodują zmianę znaku ładunku elektrycznego na ścianie kapilary naftalenowej. Dalsze podwyższenie stężenia roztworu tej soli powoduje dalsze, lecz coraz słabsze podwyższenie wartości ξ-potencjału. Przy stężeniach bliskich wartości 10 μval/l wartość ξ-potencjału zmierza

asymptotycznie do pewnej wartości końcowej. Przy zastosowanych w tych badaniach stężeniach nie zaobserwowano, by ζ-potencjał w miarę wzrostu stężeń wykazywał tendencję obniżenia swej wartości tak, by w końcu zbliżyć się do zera po przejściu przez pewną wartość maksymalną. Badań przy wyższych niż podane stężeniach nie można było przeprowadzić ze względów ograniczeń jakie były narzucane warunkami aparaturowymi.

Krzywa doświadczalna podana dla tego typu elektrolitu nie da się ująć w jakąś formułę matematyczną tak, że nie można dla tej zależności wyprowadzić wzorów, jak to miało miejsce w wypadku silnych jednowartościowych elektrolitów.

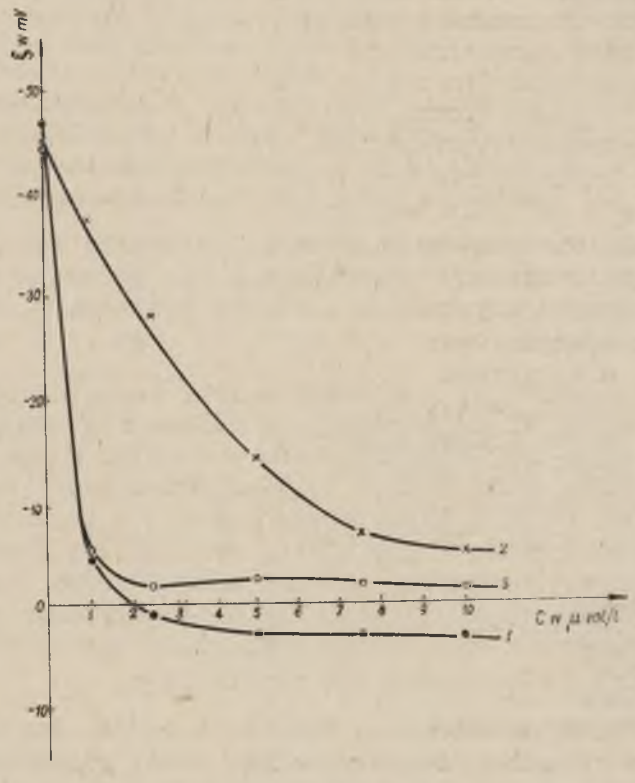
Krzywa nr 3 na rys.6 przedstawia doświadczalne wyniki zmian ζ-potencjału dla roztworów $Th(NO_3)_4$ w miarę jak wzrasta stężenie wodnych roztworów tej soli. Krzywa w swym przebiegu przypomina krzywą uzyskaną dla roztworów $Al(NO_3)_3$ jednakowoż wpływ czterowartościowego kationu jest silniejszy niż to zaobserwowano dla kationu trójwartościowego. Przeładowanie warstwy podwójnej następuje szybciej, bo już przy stężeniach poniżej 1 μval/l. Krzywa przebiega bardziej stromo i przy odpowiednich stężeniach uzyskuje się wyższe wartości ζ-potencjału niż dla kationu trójwartościowego. Przebiegu krzywej nie udało się ująć w prostą formułę matematyczną.

3.1.4. Układ naftalen - wodne roztwory homologów kwasu mrówkowego

Na rys.7 przedstawiono wyniki badań zmian ζ-potencjału ze wzrostem stężenia dla układów naftalen - wodne roztwory kwasów: mrówkowego, octowego i propionowego.

Krzywa nr 1 odnosi się do badań przeprowadzonych z kwasem mrówkowym. Widzimy, że ten kwas już przy stężeniu 2 μval/l powoduje obniżkę ζ-potencjału do zera, dalsze zwiększenie stężenia prowadzi do przeładowania ściany kapilary z tym, że nawet przy stężeniu 10 μval/l nie obserwuje się tendencji do zmniejszania się wartości ζ-potencjału. Najsłabsze działanie na ζ-potencjał wywiera kwas octowy (krzywa nr 2). Natomiast krzywa nr 3 dla kwasu propionowego wskazuje na to, że jego oddziaływanie na zmiany ζ-potencjału są pośrednie między tymi jakie wykazuje kwas mrówkowy oraz kwas octowy. Co więcej dla kwasu propionowego obserwuje się w zakresie stężeń 5 μval/l pewne dyskrestne maksimum, jakie nie występuje przy badaniach przeprowadzonych z innymi kwasami organicznymi lub mineralnymi. Z powyższego zestawienia doświad-

czeń przeprowadzonych dla tych trzech homologów nasyconych kwasów tłuszczowych wynika, że reguła Traubego w jej zastosowaniu do zmian ξ-potencjału [49] nie znajduje potwierdzenia w przedstawionych badaniach dla tego typu układu.



Rys.7. Krzywa zmian ξ-potencjału od stężenia dla układów naftalen: wodne roztwory homologów kwasu mrówkowego

3.1.5. Wnioski

Wnioski jakie się nasuwają z badań nad zmianami ξ-potencjału w zależności od zmian stężenia dla układu naftalen - wodne roztwory elektrolitów można ująć w następujące punkty:

1) w wypadku roztworów silnych elektrolitów jednowartościowych (sole, zasady, kwasy) nie wchodzących w reakcję chemiczną ze ścianą kapilary obserwuje pewne regularności w przebiegu krzywych, które udało się ująć w nową zależność funkcjonalną,

2) w wypadku zastosowania elektrolitów, które wykazują duże prawdopodobieństwo reagowania ze ścianą kapilary przebieg krzywych $d\zeta/dc$ charakteryzuje się występowaniem maksimum,

3) jak wykazują badania z octanem litu występowanie maksimum na krzywej nie koniecznie jest jednoznaczne ze stwierdzeniem, że zachodzi reakcja chemiczna między elektrolitem a fazą stałą,

4) w wypadku stosowania elektrolitów o wielowartościowych kationach znajduje potwierdzenie reguła stwierdzająca, że elektrolity o kationach trój- i czterowartościowych łatwo prowadzą do przeładowania podwójnej warstwy elektrycznej,

5) badania nad wpływem stosowania roztworów homologów kwasu mrówkowego na zmiany ζ-potencjału nie prowadzą do potwierdzenia zgodności tych zjawisk z regułą Traubego w jej najszerzej pojętym ujęciu,

6) silne elektrolity jednowartościowe nie wchodzące w reakcję chemiczną ze ścianą kapilary są całkowicie wymywane czystą wodą, a więc ich adsorpcję będę w dalszym ciągu pracy nazywał odwracalną. Stwierdzono tę właściwość w ten sposób, że kapilara przez którą przepuszczano roztwór o wzrastających stężeniach elektrolitu i dla której ustalił się pewien specyficzny potencjał przepływu, poddana wymywającemu działaniu czystej wody po pewnym dłuższym czasie przemywania przybiera potencjał przepływu taki, który wykazywała dla czystej wody przed przepuszczeniem przez nią elektrolitu,

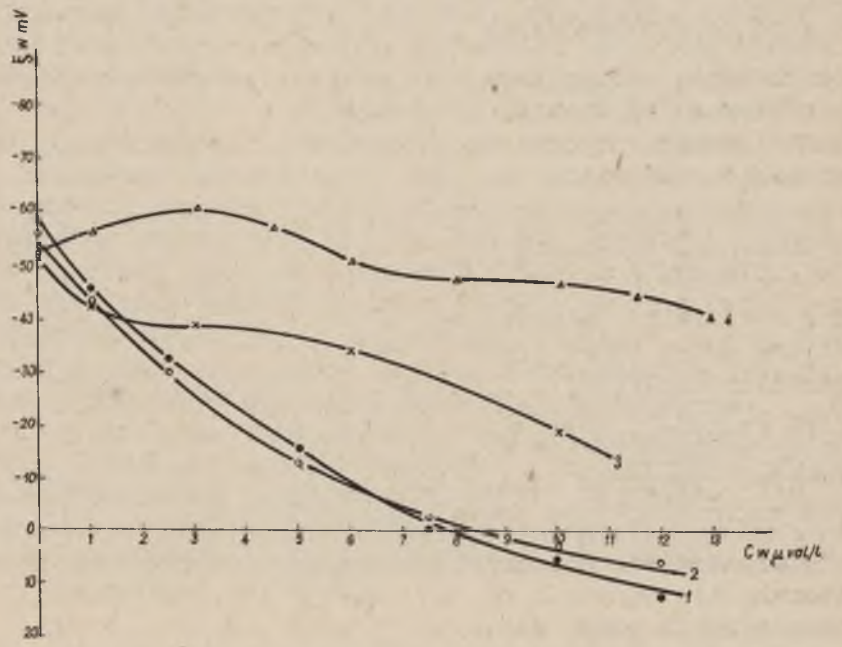
7) elektrolity wchodzące w reakcję z ścianą kapilary adsorbowały się w sposób nieodwracalny; nawet pięciogodzinne przepuszczenie przez kapilarę czystej wody nie prowadziło do przywrócenia pierwotnego potencjału przepływu dla czystej wody. Już po 3/4 do 1,5 godzinnym przemywaniu potencjał przepływu ustalał się na jakimś innym potencjale niż ten jaki wykazywała świeża kapilara wobec czystej wody,

8) elektrolity wielowartościowe wykazywały adsorpcję nieodwracalną. Natomiast roztwory $Ba(NO_3)_2$ desorbowały się całkowicie.

3.2. Układy antracen - wodne roztwory elektrolitów

3.2.1. Antracen - wodne roztwory silnych jednowartościowych elektrolitów

Zmiany ξ -potencjału wywołane wzrostem stężenia elektrolitów jednowartościowych takich jak HCl, HNO_3, KOH i KCl przedstawia rys.8.



Rys.8. Krzywa zmian ξ -potencjału od stężenia dla układów antracen - wodne roztwory silnych jednowartościwych elektrolitów

Krzywe 1 i 2 odnoszące się do doświadczeń z HCl i HNO_3 przedstawiają powyższą zależność w formie linii ciągłych o charakterystycznym kształcie dla krzywych eksponentialnych. Naniesienie danych doświadczalnych na wykres przedstawiający zależność funkcjonalną

$$\xi = \varphi(\log C)$$

daje punkty leżące na prostej za wyjątkiem punktów odpowiadających stężeniu poniżej 1 μ val/l. Za tym zależność powyższą można ująć w formułę

$$\xi = e^{aC} \qquad (22)$$

Natomiast wodne roztwory KCl oraz KOH (krzywe 3 i 4) wpływają na zmianę ξ-potencjału dając zależności charakteryzujące się albo punktem przegięcia (dla KCl) albo wyraźnym maksimum. Tego rodzaju przebieg zależności wskazuje na możliwość występowania bardziej skomplikowanych procesów elementarnych biorących udział w całokształcie zjawisk.

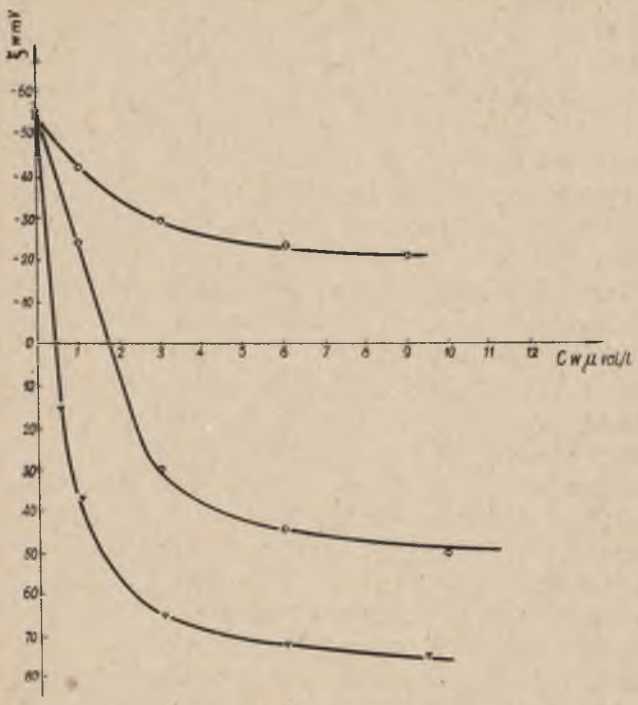
Jeśli weźmie się pod uwagę możliwość interpretacji jaką zastosowano dla naftalenu (3.1.1) oraz prace Andersona, natenczas nasuwa się podejrzenie, że KOH wchodzi w reakcję z antracenem. Ponadto stwierdzono, że jony potasu są adsorbowane na antracenie w sposób nieodwracalny tzn. nie dają się one "odmyć" przy pomocy czystej wody. Stosowane kwasy HCl i HNO_3 adsorbują się w sposób odwracalny. Z powyższego zestawienia wynika, że bardziej zróżnicowane chemiczne funkcje jakie są cechą charakterystyczną poszczególnych grup fukcyjnych antracenu stwarzają bardziej skomplikowany obraz zmian ξ-potencjału w zależności od stężenia wodnych roztworów poszczególnych elektrolitów silnych. Ta większa złożoność procesów zachodzących w podwójnej warstwie elektrycznej uwidacznia się występowaniem maksimum lub przegięć na krzywych doświadczalnych.

3.2.2. Antracen - wodne roztwory elektrolitów o wielowartościowych kationach

Na rys.9 podano krzywe przedstawiające zależność zmian ξ-potencjału od stężenia wodnych roztworów elektrolitów o kationach wielowartościowych.

Użyto w tych badaniach azotanu baru, glinu i toru. Krzywa nr 1 przedstawia zmiany ξ-potencjału ze wzrostem stężenia wodnego roztworu azotanu baru. Dla czystej wody ξ- potencjał wynosi - 55 mV. Roztwory $Ba(NO_3)_2$ powodują w miarę wzrostu stężenia obniżanie się wartości ξ-potencjału z tym, że ta obniżka nie jest gwałtowna, a punkty doświadczalne pozwalają na wykreślenie krzywej ciągłej o charakterystycznym

kształcie przepisywanym funkcji eksponencjalnej. Najwyższe stosowane w tych badaniach stężenie (1.10^{-5} val/l) nie daje efektu zmiany znaku ładunku elektrycznego na ścianie kapilary. Tak więc działanie kationu dwuwartościowego jakim jest bar, jest słabsze od działania jonu wodorowego, który może doprowadzić do przeładowania (rys.8, krzywa 1 i 2)



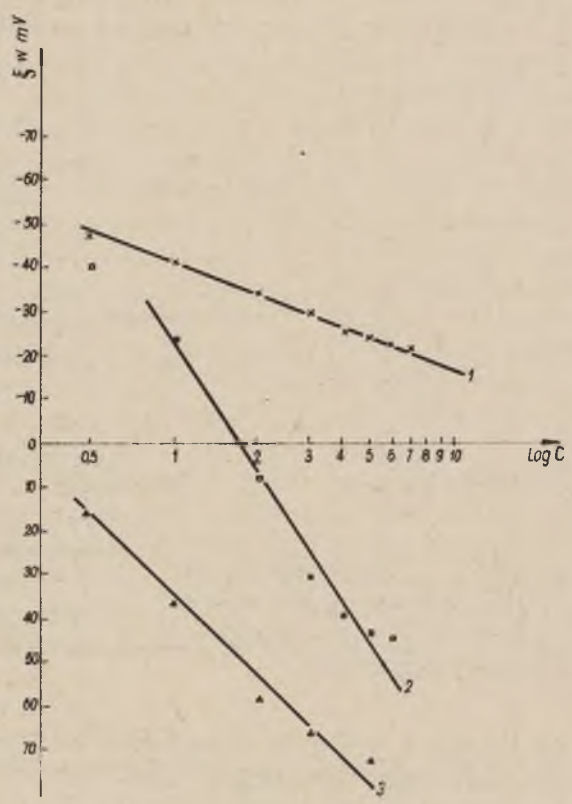
Rys.9. Krzywe zmian ζ-potencjału od stężenia dla układów: antracen - wodne roztwory elektrolitów o wielowartościowych kationach

Natomiast bardzo silne działanie na wartość i znak potencjału elektrokinetycznego obserwujemy w wypadku zastosowania soli o kationie trójwartościowym takim jak glin (krzywa nr 2). Już dla stężenia niższego niż 2 μval/l obserwuje się spadek ζ-potencjału od wartości powyżej - 50 mV do zera. Dalsze zwiększenie stężenia do wartości 2,5μval/l podwyższa gwałtownie ζ-potencjał w kierunku wartości dodatnich. Dla wartości stężeń powyżej 2,5 μval/l zwiększenie się wartości ζ-potencjału jest coraz powolniejsze, w wyniku czego, krzywa doświadczalna zbliża się asymptotycznie do pewnej wartości maksymalnej.

Podobne lecz jeszcze silniejsze działanie obserwuje się przy użyciu azotanu toru (krzywa nr 3). Zmiana znaku elektrycznego z ujemnego na dodatni na ścianie kapilary zachodzi już przy stężeniu poniżej 0,5 μval/l. Przy stężeniu poniżej 2 μval/l zwiększanie się wartości ζ-potencjału przestaje być tak gwałtowne i powoli poczyna zbliżać się asymptotycznie do pewnej wartości maksymalnej. Wartość ta zgrubsza jest o około 50% wyższa od tej jaką obserwuje się w wypadku stosowania $Al(NO_3)_3$. Wyniki przedstawione tymi trzema krzywymi

na wykresie jednologarytmicznym przybierają postać prostych (rys.10). Za tym zależność funkcjyną powyższych zmian można przedstawić w formie równania.

$$\xi = e^{aC}$$

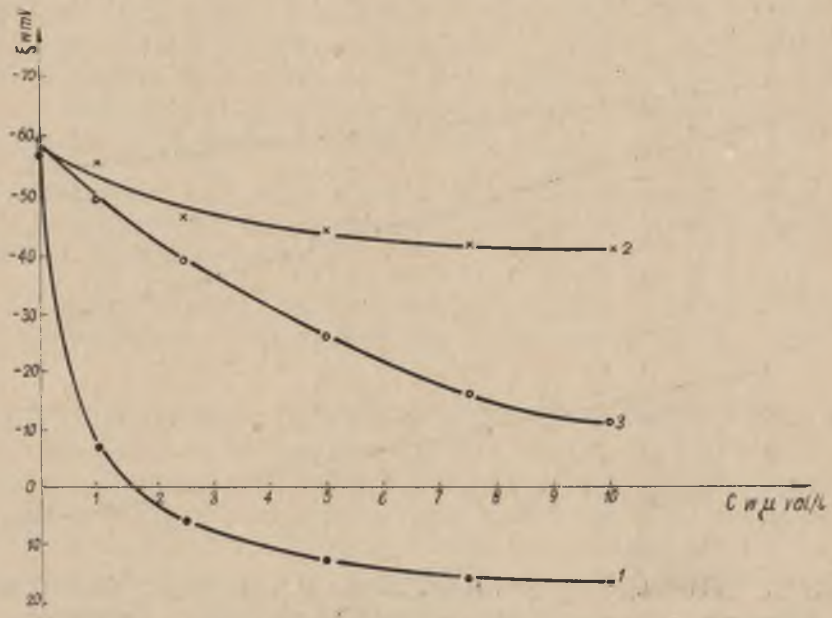


Rys.10. Zależność ξ-potencjału względem log C dla układów: antracen - wodne roztwory elektrolitów o wielowartościowym kationie

3.2.3. Antracen - wodne roztwory homologów kwasu mrówkowego

Zależność zmian ξ-potencjału w miarę podwyższenia stężenia kwasów: mrówkowego octowego i propionowego przedstawia rys.11 przy czym krzywa nr 1 odnosi się do kwasu mrówkowego.

Z przebiegu tej krzywej wynika ciekawe spostrzeżenie, że działanie kwasu mrówkowego jest dużo silniejsze niż silnych kwasów mineralnych takich jak kwas solny czy azotowy. Przeładowanie podwójnej warstwy pod działaniem kwasu mrówkowego następuje już przy stężeniu około 1,6 μval/l, gdy tymczasem HCl i HNO_3 takie działanie wykazywały dopiero przy stężeniach około 8 μval/l. Po przeładowaniu wzrost ζ-potencjału już nie jest tak gwałtowny i obserwujemy asymptotyczne zbliżanie się jego wartości do pewnej maksymalnej wielkości.



Rys.11. Krzywe zmian ζ-potencjału od stężenia dla układów: antracen - wodne roztwory homologów kwasu mrówkowego

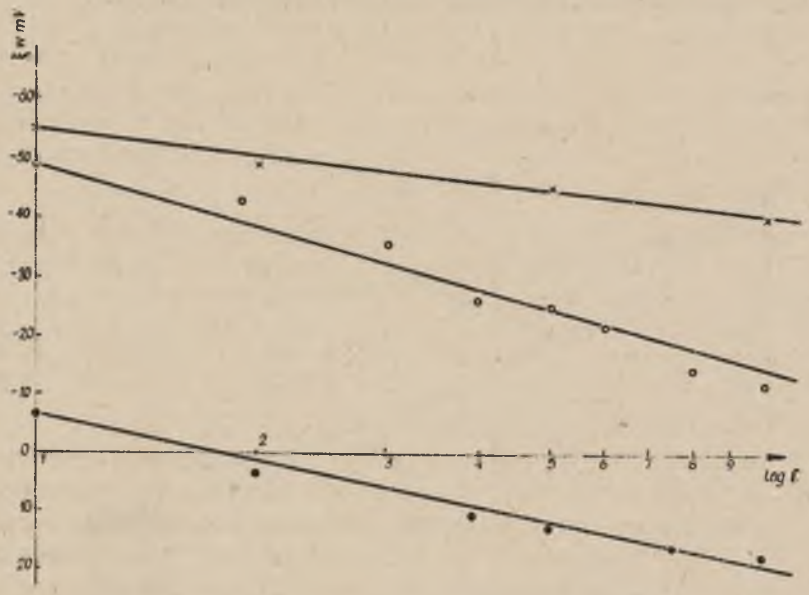
Badania przeprowadzone dla kwasu octowego (krzywa nr 2) wskazują, że działanie tego kwasu jest bardzo słabe. Krzywa opada bardzo łagodnie, a końcowa obniżka wartości ζ-potencjału (w zakresie badanych stężeń) sięga około 30% wartości ζ-potencjału dla czystej wody.

Natomiast zmiany ζ-potencjału pod wpływem podwyższenia stężenia kwasu propionowego przedstawia krzywa nr 3. Z jej przebiegu i położenia można się zorientować, że wpływ tego kwasu jest słabszy od kwasu mrówkowego a silniejszy od kwa-

su octowego. Wszystkie krzywe przedstawione na rys. 11 w układzie

$$\xi = \varphi(\log C)$$

dają linie proste co przedstawia rys.12.



Rys.12. Zależność ξ-potencjału względem log C dla układów: antracen - wodne roztwory homologów kwasu mrówkowego

W wyniku powyższego można zależność fukcyjną zmian ξ-potencjału ująć w formułę

$$\xi = e^{aC}$$

gdzie a jest wartością stałą

3.2.4. Wnioski

Przeprowadzone badania wpływu stężenia wodnych roztworów rozmaitych elektrolitów na potencjał elektrokinetyczny układów antracen - wodne roztwory elektrolitów można ująć w następujące punkty:

1. Wodne roztwory silnych elektrolitów jednowartościowych nie dają zależności fukcyjnych tak prostych jak w przypadku naftalenu. Krzywe przedstawione na rys.8 wykazują dla kwasów mineralnych (HCl i HNO_3) zależność fukcyjną dającą się ująć w formę eksponencialną. Natomiast KOH i KCl powodują w miarę wzrostu stężenia takie zmiany ζ-potencjału, w wyniku których otrzymuje się krzywe charakteryzujące się występowaniem pewnego maksimum lub punktami przegięcia.

2. Stosowanie soli o kationach wielowartościowych dają przebiegi krzywych dość regularne, dające się ująć w proste zależności funkcjonalne.

3. W miarę wzrostu wartościowości kationu soli obserwuje się coraz silniejsze działanie, zgodne z ogólnymi regułami.

4. W wypadku użycia homologów kwasu mrówkowego notuje się podobne działanie jak obserwowano dla kapilar naftalenowych. Dla antracenu wpływ zwiększania stężenia kwasu propionowego na zmiany ζ-potencjału jest pośredni między tym, jaki został stwierdzony dla kwasu mrówkowego oraz dla kwasu octowego. Innymi słowy dla tego typu układów nie znajduje potwierdzenie reguła Traubego w swym najszerszym ujęciu.

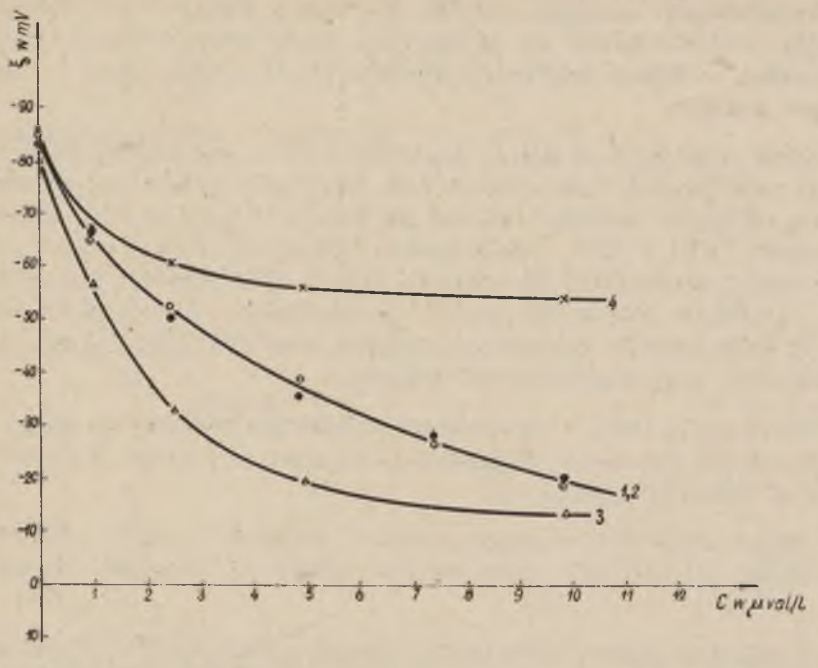
5. Tylko elektrolity jednowartościowe i sole baru dawały się odmyć ze ścian kapilar.

3.3. Układy fenantren - wodne roztwory elektrolitów

3.3.1. Fenantren - wodne roztwory silnych jednowartościowych elektrolitów

W pierwszym rzędzie zbadano dla tego typu układów wpływ jednowartościowych kwasów mineralnych takich jak HCl i HNO_3. Wyniki przedstawiono na rys.13 (krzywa 1,2).

Dane pomiarowe dla kwasu solnego oznaczono punktami, zaś dla kwasu azotowego kółkami. Rozrzut punktów doświadczalnych



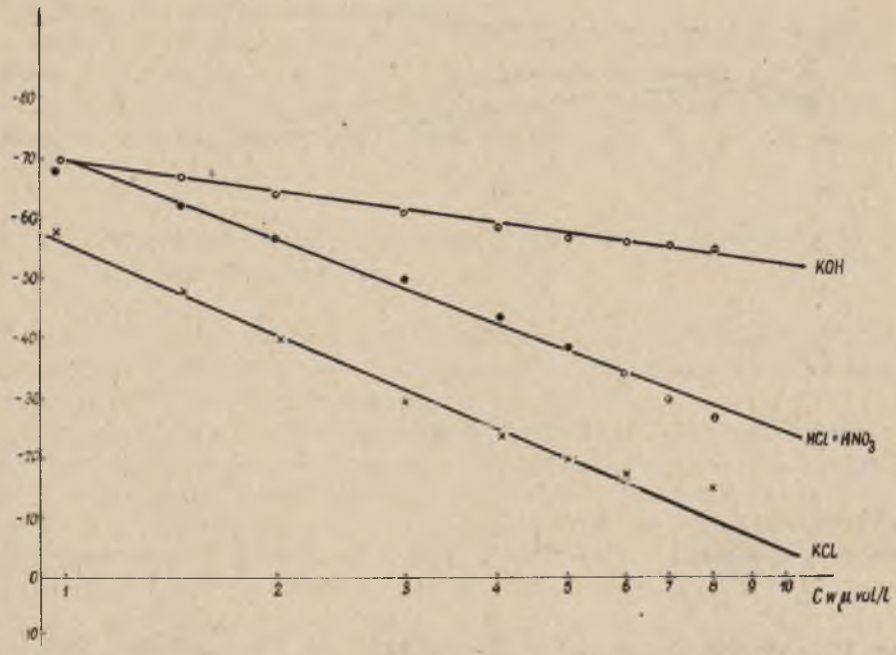
Rys.13. Krzywe zmian ξ-potencjału od stężenia dla układów: fenantren - wodne roztwory silnych jednowartościowych elektrolitów

jest dla obu kwasów taki, że właściwie dane eksperymentalne można ująć jedną krzywą. Z tych obserwacji wynika, że wpływ obu kwasów jest praktycznie identyczny. Należy przy tym zaznaczyć, że adsorpcja jonów w podwójnej warstwie elektrycznej dla tych elektrolitów jest odwracalna (w tym sensie jak to opisano dla naftalenu). Krzywa nr 3 przedstawia tę zależność w wypadku zastosowaniu roztworów KCl, zaś krzywa nr 4 roztworów KOH. Z przebiegu tych czterech krzywych wynika, że najsłabiej wpływa na zmniejszenie ξ-potencjału wodorotlenek potasu, zaś najsilniej KCl.

Wszystkie cztery krzywe w układzie $\xi = \varphi(\log C)$ dają przebiegi prostoliniijne co przedstawiono na rys.14.

Z powyższego wykresu wynika, że zmiany ξ-potencjału względem stężenia tych elektrolitów można przedstawić jako zależność funkcjonalną typu

$$\xi = e^{aC}$$

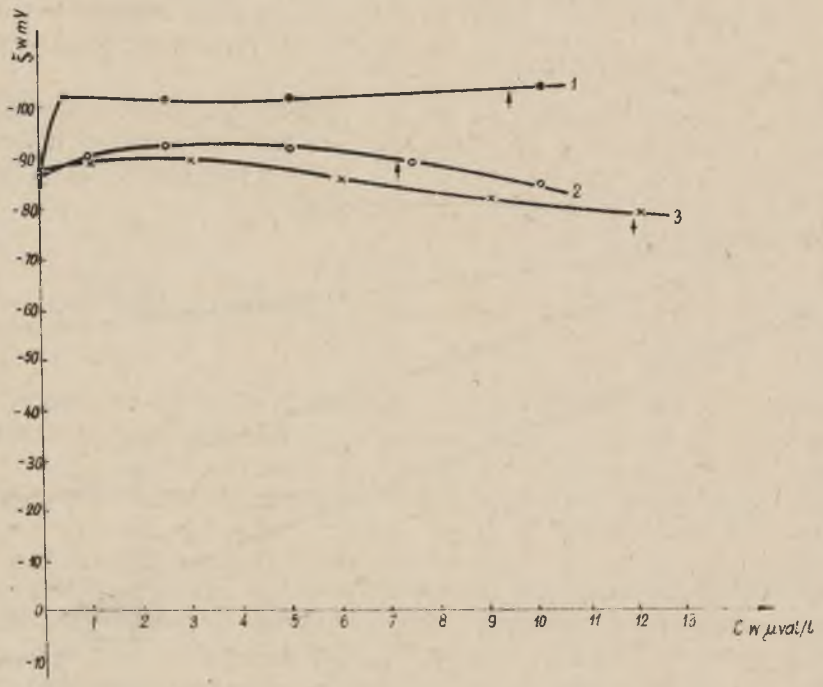


Rys.14. Krzywe zależności ξ-potencjału względem log C dla układów: fenantren - wodne roztwory silnych elektrolitów jednowartościowych

Odmienną zależność funkcjonalną powyższego zjawiska dla układu fenantren - wodne roztwory silnych elektrolitów jednowartościowych w stosunku do układów naftalen - wodne roztwory silnych elektrolitów wskazuje na to, że mechanizm zjawisk musi przebiegać odmiennie. Najprawdopodobniej jest to warunkowane tym, że chemizm poszczególnych pozycji podstawnikowych u fenantrenu jest o wiele bardziej zróżnicowany niż dla naftalenu. Tym też można tłumaczyć odmienne warunki adsorpcji w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz.

3.3.2. Fenantren - wodne roztwory elektrolitów o działaniu utleniającym

Wpływ na ζ-potencjał wodnych roztworów elektrolitów o działaniu utleniającym przedstawiono na rys.15.



Rys.15. Krzywa zależności ζ-potencjału od stężenia dla układów: fenantren - wodne roztwory elektrolitów o działaniu utleniającym

Krzywa nr 1 przedstawia zmiany potencjału elektrokinetycznego w zależności od stężenia $KMnO_4$. Z przebiegu krzywej widać, że dodatek $KMnO_4$ do wody powoduje ostry wzrost ζ-potencjału, który w miarę dalszego zwiększania stężenia aż do wartości 10 μval/l nie wykazuje tendencji do obniżki. Strzałka pod linią wskazuje przy jakim stężeniu znaleziono w wodzie wypływającej pierwsze ślady jonu MnO_4^-.

Wpływ zmian stężenia $AgNO_3$ na wielkość ζ-potencjału przedstawiono krzywą nr 2. Wzrost stężenia tej soli powoduje bardzo nieznaczny wzrost ζ-potencjału. Po przekroczeniu stężeń około 3 μval/l, ζ-potencjał poczyna wolno opadać. Pojawienie się jonów Ag^+ w roztworze odciekającym z kapilary

zauważono przy stężeniu 7,5 μval/l roztworu wprowadzanego do kapilary (co oznaczono strzałką pod krzywą).

Bardzo podobny przebieg krzywej 3 w porównaniu z krzywą nr 2 wskazuje na to, że działanie wody ultenionej jest bardzo zbliżone do tego, jaki zaobserwowano dla $AgNO_3$. Pojawienie się wody utlenionej w roztworze opuszczającym kapilarę zaobserwowano dopiero przy stężeniu 12 μval/l roztworu wprowadzanego do kapilary (co podobnie jak poprzednio oznaczono strzałką pod odpowiednią krzywą).

Bardzo istotny jest fakt, że adsorpcja na powierzchni styku z kapilarą nie jest odwracalna rozumiejąc to w sensie takim jak opisano przy omówieniu tego zjawiska w wypadku układów z naftalenem jako fazą stałą.

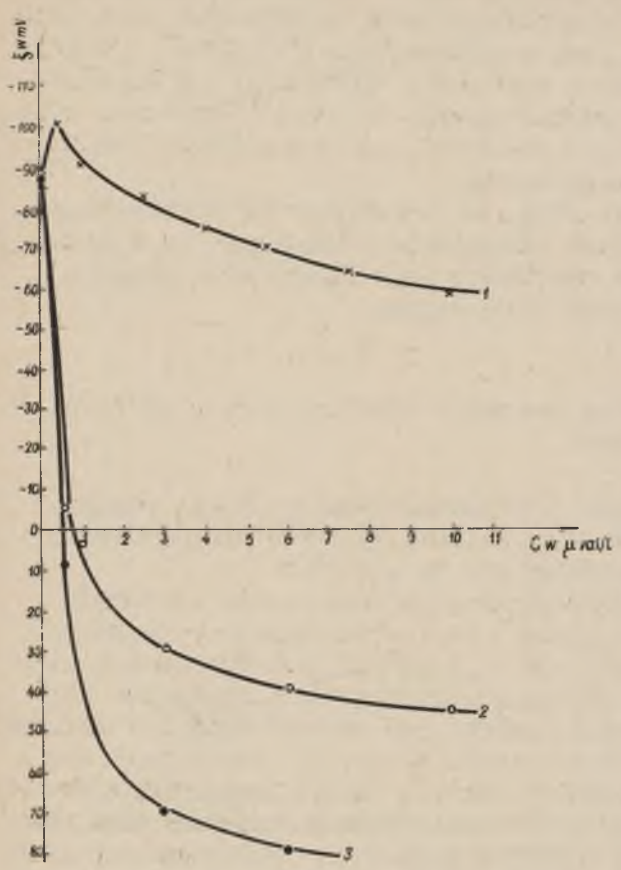
3.3.3. Fenantren - wodne roztwory elektrolitów o kationie wielowartościowym

Zmiany ζ - potencjału w zależności od stężenia wodnych roztworów elektrolitów o kationach, których wartościowość wzrasta od 2 do 4 przedstawiono na rys.16.

Krzywa 1 przedstawia powyższą zależność dla roztworów azotanu baru. Bardzo ciekawe jest stwierdzenie, że ta sól przy stężeniach niższych niż 0,5 μval/l powoduje silną podwyżkę ζ-potencjału po czym obserwuje się obniżanie jego wartości według podobnej funkcji jak to notowano dla silnych elektrolitów jednowartościowych. Adsorpcja jonów jest tak silna, że wymywanie kapilary czystą wodą nie prowadzi do przywrócenia takiej wartości potencjału przepływu jaką obserwowano dla kapilary świeżo wziętej do doświadczenia tj. takiej która jeszcze nie zetknęła się z roztworami azotanu baru. Dalszym bardzo charakterystycznym szczegółem na który należy zwrócić uwagę, jest stosunkowo nikłe obniżanie się ζ-potencjału ze wzrostem stężenia. Mimo że kation jest dwuwartościowy, wpływ jego jest słabszy od tego jaki zaobserwowano dla kationów jednowartościowych, (porównaj rys.13) Jest to niezgodne z regułą według której jony o wyższej wartościowości wywierają silniejszy wpływ na ζ-potencjał niż jony o niższej wartościowości w tych samych warunkach doświadczalnych.

Do reguły powyższej dobrze się stosują dopiero jony trój- i czterowartościowe. Wyniki tego rodzaju badań dla roztworów azotanu glinu przedstawia krzywa nr 2. Przeładowanie zachodzi już przy stężeniu 0,75 μval/l tej soli, po czym dal-

szy wzrost wartości ζ-potencjału nie jest już tak silny, a dla wyższych stężeń wartość potencjału elektrokinetycznego zbliża się asymptotycznie ku pewnej wartości maksymalnej.



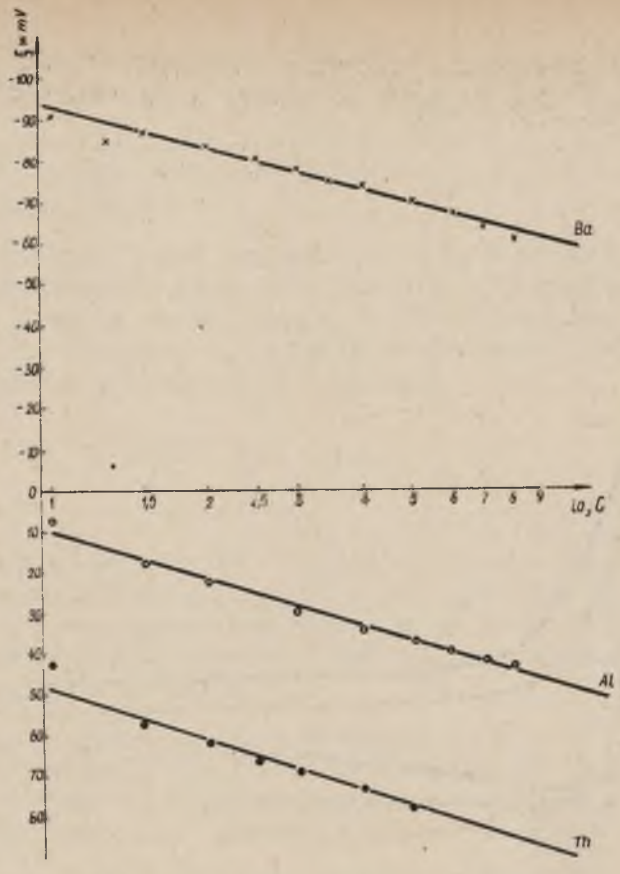
Rys.16. Krzywe zależności ζ-potencjału od stężenia dla układów fenantren - wodne roztwory elektrolitów o wielowartościowym kationie

Krzywa nr 3 przedstawia wyniki badań przeprowadzonych dla roztworów wodnych azotanu toru. Charakter krzywej jest bardzo podobny do tego jaki znaleziono dla roztworów azotanu glinu, z tym, że działanie czterowartościowego jonu toru jest o wiele silniejsze. I tak dla stężenia 0,5 μval/l obserwuje się zmianę znaku ładunku potencjału przepływu i potencjału dzeta. Przy stężeniu 6 μval/l wartość ζ-potencjału jest około dwukrotnie wyższa niż przy tych samych warunkach działania roztworów azotanu glinu.

Wszystkie trzy krzywe przedstawione na tym wykresie w układzie jednologarytmicznym dają się przedstawić w formie prostych co przedstawia rys.17.

Analiza matematyczna tej zależności da się zatem przedstawić w formie równania

$$\zeta = e^{aC}$$



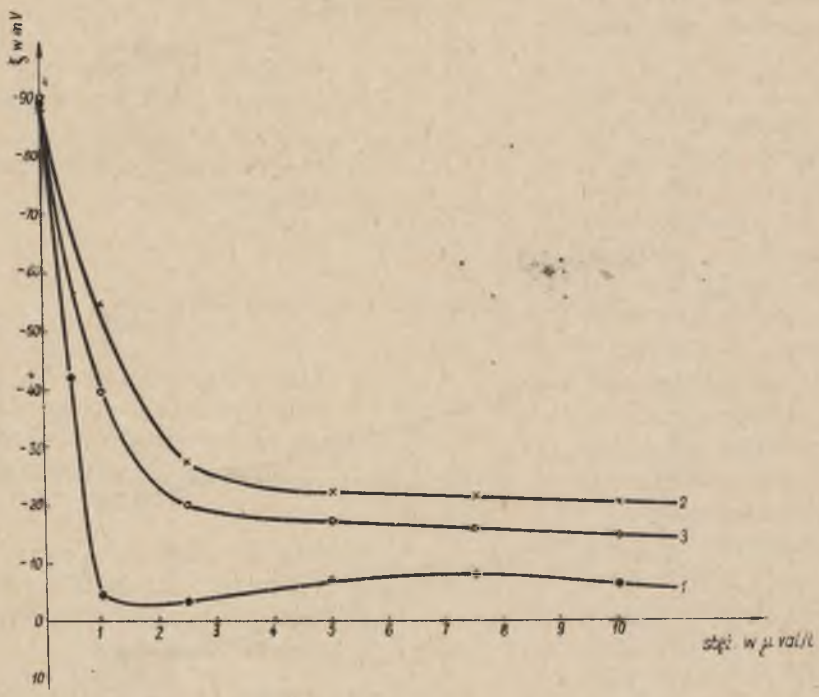
Rys.17. Krzywa zależności ξ-potencjału od log C dla układów: fenantren - wodne roztwory elektrolitów o kationie wielowartościowym

3.3.4. Fenantren - wodne roztwory homologów kwasu mrówkowego

Wpływ podwyższenia stężenia roztworów homologów kwasu mrówkowego na zmianę ξ-potencjału przedstawia rys.18.

Krzywa nr 1 przedstawia tę zależność w wypadku stosowania roztworów kwasu mrówkowego. Działanie kwasu mrówkowego już przy bardzo niskich stężeniach prowadzi do bardzo silnego obniżenia ξ-potencjału i przy stężeniu około 1,5 do 2 μval/l obserwuje się najenergiczniejsze działanie, krzywa przechodzi przez minimum po czym dalszy wzrost stężenia powoduje bardzo lekki wzrost ξ-potencjału. Przekroczenie stężenia około 7 do 8 μval/l powoduje powolny spadek wartości ξ-poten-

cjału. Kwas mrówkowy w zakresie zbadanych stężeń nie prowadzi dla tego typu układów do zmiany znaku ładunku warstwy podwójnej.



Rys.18. Krzywe zależności ζ -potencjału od stężenia dla układów: fenantren - wodne roztwory homologów kwasu mrówkowego

Krzywa nr 2 przedstawia wyniki powyższych badań przy użyciu kwasu octowego. Jak widać z przebiegu krzywej oddziaływanie kwasu octowego jest dużo słabsze od tego, które wykazuje kwas mrówkowy. Nie obserwuje się w tym wypadku przejścia krzywej przez pewną wartość minimalną.

Krzywa nr 3 przedstawia wyniki badań przy użyciu wodnych roztworów kwasu propionowego. Jak z przebiegu krzywej wynika działanie kwasu tego jest silniejsze od działania kwasu octowego, a słabsze od tego jakie wykazuje kwas mrówkowy. Natomiast kształt krzywej jest bardziej zbliżony do kształtu krzywej nr 2.

3.3.5. Wnioski

Badania wpływu stężenia elektrolitów na ζ-potencjał układów fenantren - wodne roztwory elektrolitu można ująć w następujące sformułowanie:

1. Silne elektrolity o jednowartościowym kationie nie dają przebiegów regularnych na podstawie których udałoby się ująć zależności w formułę matematyczną. Wyjątek stanowią kwasy HCl i HNO_3 dla których, w zakresie stosowanych badań, można przebieg badanych zjawisk ująć w formułę

$$\zeta = e^{aC}$$

2. Roztwory elektrolitów o działaniu utleniającym dają przebiegi krzywych charakteryzujące się wysokimi wartościami ζ-potencjału i występowaniem maksimum na krzywej podobnie jak to obserwowano dla układów z naftalenem i antracenem. Adsorpcja typu nieodwracalnego.

3. Kationy wielowartościowe wpływają na zmiany ζ-potencjału w sposób podobny jak to zaobserwowano dla naftalenu i antracenu z tym, że dla jonu barowego obserwuje się wystąpienie pewnego maksimum. Adsorpcja nieodwracalna.

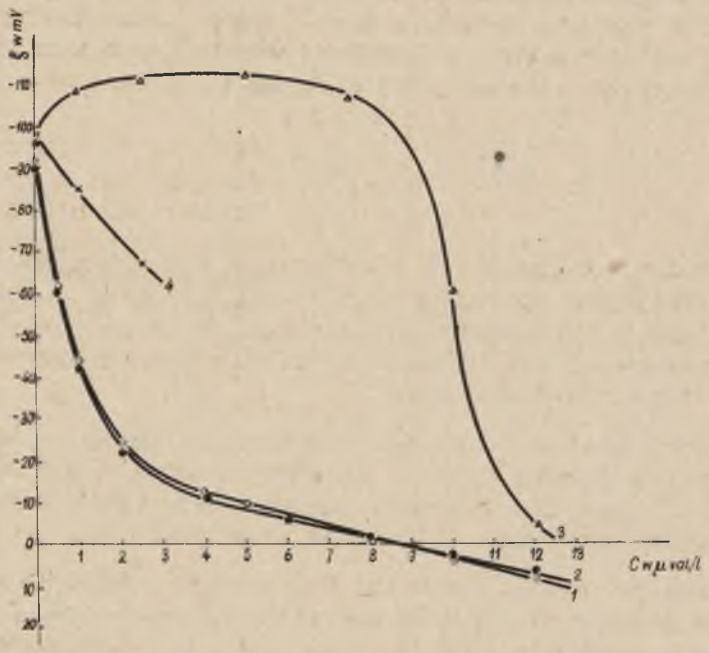
4. Działanie homologów kwasu mrówkowego jest odmienne od tego jakie obserwuje się dla naftalenu i antracenu. Kwas mrówkowy nie powoduje zmiany znaku ładunku na ścianie kapilary, krzywa wykazuje dyskretne maksimum. Podobnie jak w wypadku naftalenu i antracenu najsilniej działa kwas mrówkowy, najsłabiej kwas octowy, a kwas propicnowy wykazuje działanie pośrednie. Powyższe zachowanie się nie jest zgodne z regułą Traubego. Adsorpcja nieodwracalna.

3.4. Układy kwas stearynowy - wodne roztwory elektrolitów

Ten typ układów posiada tę cechę charakterystyczną, że faza stała jest typu jonogennego oraz ma zdolność wysyłania jonów wodorowych do fazy ciekłej, kształtując podwójną warstwę elektryczną według odmiennego mechanizmu, niż ten jaki można przypisać układom utworzonym z węglowodorów aromatycznych o sprzężonych pierścieniach. Dlatego należy się spodziewać innego rodzaju przebiegów zmian ζ-potencjału ze stężeniem roztworów różnych elektrolitów.

3.4.1. Kwas stearynowy - wodne roztwory silnych elektrolitów jednowartościowych

Podobnie jak w wypadku uprzednio opisanych układów, tak i tutaj zastosowano wodne roztwory kwasu solnego, azotowego, wodorotlenu potasu i chlorku potasu. Wyniki badań przedstawia rys.19.

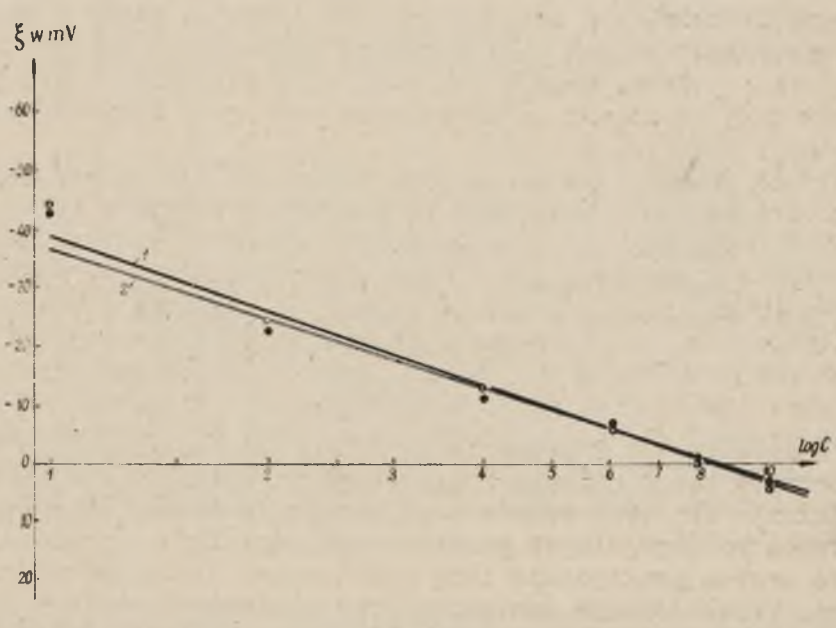


Rys.19. Krzywe zależności ζ-potencjału od stężenia dla układów kwas stearynowy - wodne roztwory silnych elektrolitów jednowartościowych

Krzywa nr 1 i 2 przedstawia wpływ zmian stężenia wodnych roztworów kwasu solnego i azotowego na zmianę ζ-potencjału. Działanie obu tych kwasów jest bardzo do siebie zbliżone, różnice poszczególnych punktów doświadczalnych wyznaczających obie krzywe praktycznie leżą w granicach błędu doświadczalnego. Przeładowanie następuje przy stężeniach około 9 μval/l, czyli przy stężeniach nie wiele różnych od tych, które obserwuje się dla antracenu. Jedynie w zakresie niskich stężeń krzywa posiada bardziej stromy przebieg, gdyż przy czystej wodzie pomiar ζ-potencjału daje prawie że dwukrotnie wyższe wartości niż dla antracenu.

Tego rodzaju przebieg zjawiska podobny w swym przebiegu do tego, który obserwuje się dla antracenu nasuwa przypuszczenie, że kwas stearynowy w zetknięciu z czystą wodą wysyła jony w głąb fazy ciekłej sam silnie ładując się ujemnie. Natomiast w zetknięciu z silnym kwasem zachowuje się podobnie jak węglowodór aromatyczny. Znamienną cechą jaka występuje w tych badaniach jest ten fakt, że w niskich stężeniach działanie kwasu azotowego silniej zmienia wartość ζ-potencjału niż kwas solny. Natomiast po przeładowaniu działanie kwasu solnego jest silniejsze. Tłumaczyć można by to tym, że wbudowujący się anion w warstwę adsorpcyjną będą bardziej ruchliwym wywiera silniejsze działanie.

Krzywe doświadczalne nr 1 i 2 naniesione na wykres o układzie $\zeta = f(\log C)$ daje dla stężeń wyższych niż 2 μval/l linie proste (rys.20). Natomiast przy stężeniach niższych dane doświadczalne odbiegają silnie od przebiegów poszczególnych prostych. Nasuwa się wniosek, że mechanizm tworzenia się podwójnej warstwy dla tych stężeń odbiega od tego jaki jest charakterystycznym dla stężeń wyższych.



Rys.20. Krzywe zależności ζ-potencjału od log C dla układów: kwas stearynowy - wodne roztwory HCl i HNO_3

Na podstawie tego wykresu nie można przypisać zależnościom jakie zbadano formuły funkcji eksponencialnej dla całego przebadanego zakresu stężeń.

Krzywa nr 3 na rys.19 przedstawia wyniki badań przeprowadzone przy zastosowaniu roztworów KCl. Przebieg tej krzywej jest zaskakująco odbiegający od tego, jakie obserwowano dotychczas. Wpływ wzrostu stężenia KCl powoduje ostry wzrost ζ-potencjału do wartości - 0.11 mV i na tej mniej więcej wysokości utrzymuje się on aż do stężenia około 7 μval/l, po czym następuje gwałtowny spadek ζ-potencjału tak, że przy stężeniu 12 μval/l jest bliski zeru. W zakresie badanych stężeń nie zauważono procesu zmiany znaku ładunku warstwy podwójnej.

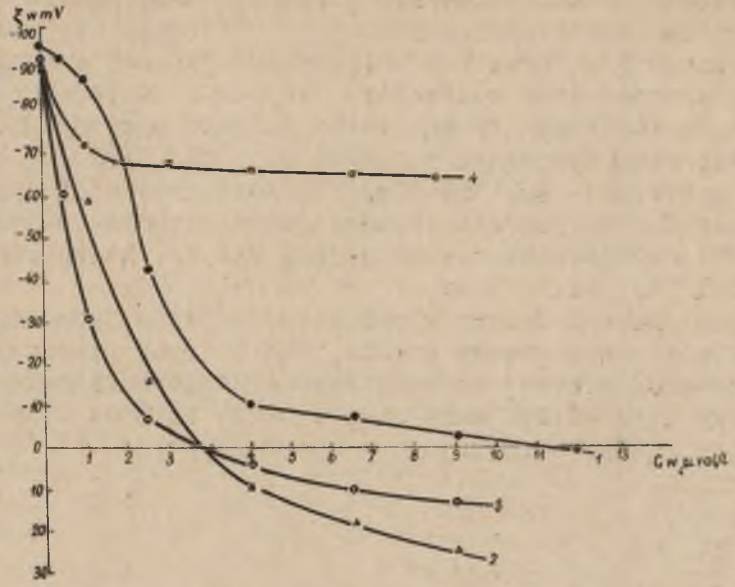
Tak charakterystyczny przebieg krzywej można by tłumaczyć tym, że początkowy wzrost ζ-potencjału jest powodowany tym, że dla niskich stężeń mamy do czynienie z wytwarzaniem się mydła potasowego występującego w formie pojedynczych jonów, które dysocjują na ruchliwy kation i nieruchliwy anion wbudowujący się w warstwę adsorpcyjną powodują podwyższenie ζ-potencjału. Dalsze podwyższenie stężenia, jak stwierdzono na drodze pomiarów przewodnictwa [50] jak i na drodze badań rentgenograficznych [51] prowadzi do zasocjowania jonów w micelle. Te zachowując się jak jony olbrzymy wpływają na zmiany ζ-potencjału w podobny sposób jak jony wielowartościowe tj. gwałtownie dążą do zmiany znaku ładunku podwójnej warstwy elektrycznej.

Bardzo charakterystyczny jest też wpływ KOH na potencjał elektrokinetyczny. Zależność tę przedstawia krzywa nr 4. Dodatek do wody ługu potasowego silnie obniża ζ-potencjał. Dla stężeń wyższych niż 2,5 μval/l nie udało się stosowaną metodą wyznaczyć ζ-potencjału, ponieważ następuje tak silne zmydlanie kwasu stearynowego, że średnica otworu kapilary ulega zmianom w trakcie pomiaru. Specjalnie charakterystyczny jest jeszcze ten fakt, że podwyższenie stężenia nie prowadzi do obniżki oporu strugi cieczy lecz do jego podwyższenia. Tłumaczyć to można tym, że w tych warunkach następuje wiązanie ruchliwych jonów K^+ na słabo zdysocjowane drobiny mydła potasowego.

3.4.2. Kwas stearynowy - wodne roztwory elektrolitów wielowartościowych

W tych badaniach zastosowano wodne roztwory $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ i $Th(NO_3)_4$. Poza tym dodatkowo zbadano wpływ roztwo-

rów kwasu borowego na ζ-potencjał. Wyniki powyższych badań przedstawia rys.21.



Rys.21. Krzywe zależności ζ-potencjału od stężenia dla układów: kwas stearynowy - wodne roztwory soli wielowartościowych

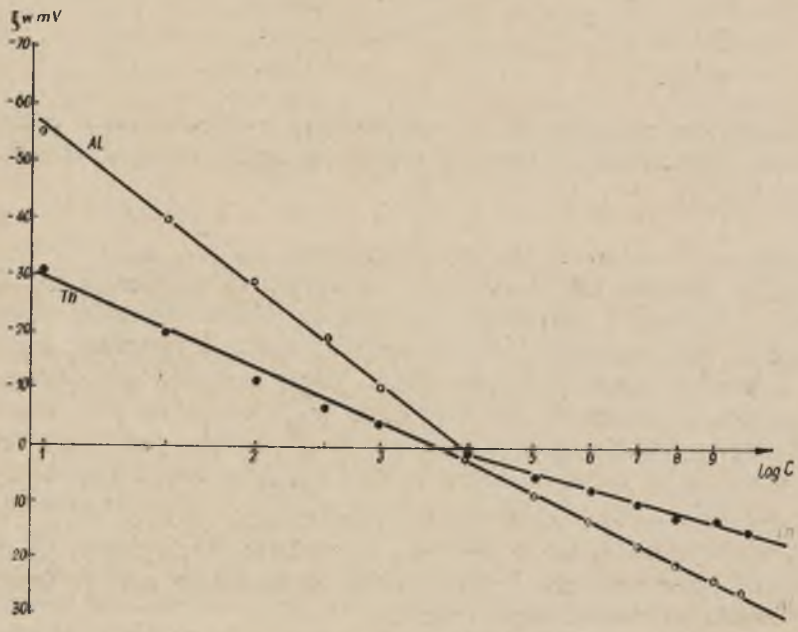
Krzywa nr 1 odnosi się do działania $Ba(NO_3)_2$. Sól ta bardzo silnie wpływa na obniżenie wartości ζ-potencjału, a przy stężeniu 12 μval/l prowadzi do zmiany znaku ładunku warstwy podwójnej. Tak silnego działania tej soli w wypadku węglowodorów aromatycznych nie notowano. Tego rodzaju przebieg zjawiska można tłumaczyć jak dla KCl, wytwarzaniem się mydła barowego kwasu stearynowego. Ponieważ to mydło jest trudno rozpuszczalne w wodzie zatym jest bardzo prawdopodobne, że tworzy micelle już w niższych stężeniach i one odpowiednio silniej oddziaływują na zmiany ζ-potencjału; stąd też na krzywej doświadczalnej obserwujemy przy małych stężeniach lekkie przegięcia krzywej odpowiadające szerokiemu maksimum na krzywej nr 3 na rys.19 po czym następuje gwałtowna obniżka ζ-potencjału.

Wpływ soli o kationie trójwartościowym takim jakim jest Al^{+++} na zmianę ζ-potencjału przedstawia krzywa nr 2. Sól ta bardzo silnie obniża potencjał elektrokinetyczny i już przy stężeniu 4 μval/l powoduje zmianę wartości znaku warstwy podwójnej. Po zmianie znaku na dodatni podwyższenie war-

tości potencjału staje się stopniowo coraz to słabsza zdążając asymptotycznie do pewnej wartości maksymalnej.

Podobny przebieg doświadczenia obserwuje się przy zastosowaniu azotanu toru. Przy stężeniach poniżej 4 μval/l działanie tej soli jest silniejsze od tego, które przedstawia krzywa nr 2. Jednak zmiana znaku ładunku warstwy podwójnej zachodzi przy tym samym stężeniu co i dla $Al(NO_3)_3$ co objawia się tym, że przy tym stężeniu obie krzywe się przecinają. Dalsze podwyższenie stężenia daje słabsze podwyższenie wartości ładunku warstwy podwójnej niż to, które stwierdzono dla $Al(NO_3)_3$.

Krzywe nr 2 i 3 przedstawione w układzie jednologarytmicznym dają po dwie proste łamane, dla których pierwszy odcinek odpowiedniej prostej łamanej reprezentuje zanikanie ładunku ujemnego w podwójnej warstwie, a drugi odcinek wzrost ładunku



Rys.22. Krzywe zależności ξ-potencjału od log C dla układów: fenantren - wodne roztwory $Al(NO_3)_3$ i $Th(NO_3)_4$

dodatniego po przeelektryzowaniu. Inaczej podchodząc do tego zjawiska można, ująwszy rzecz matematycznie, dla pierwszego

odcinka krzywej zależność zaniku wartości ujemnego ładunku warstwy podwójnej wyrazić zależnością funkcjonalną

$$\xi = e^{a_1 C}$$

zaś dla drugiego odcinka krzywej

$$\xi = e^{a_2 C}$$

Taki przebieg zjawiska nasuwa podejrzenie, że mechanizm procesów elementarnych w pierwszym zakresie doświadczenia tj. do przeelektryzowania ma inny charakter niż w drugim. Na wykresie 21 przedstawiono jeszcze dodatkowo działanie kwasu bornego na zmiany ξ-potencjału (krzywa nr 4). Przebieg tej krzywej jest o tyle charakterystyczny, że wskazuje na to, że dodatek do wody kwasu bornego aż do osiągnięcia stężenia 2 μval/l powoduje wyraźną obniżkę ξ-potencjału, natomiast dalsze podwyższenie stężenia tego kwasu tylko bardzo nieznacznie wpływa na dalsze zmniejszenie wartości potencjału elektrokinetycznego.

3.4.3. Kwas stearynowy - roztwory homologów kwasu mrówkowego

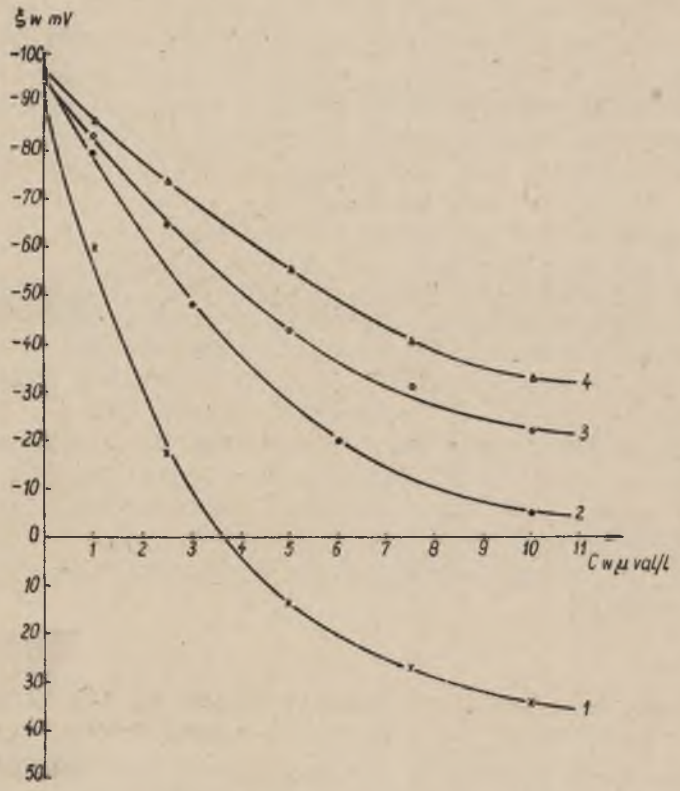
Wyniki badań wpływu na ξ-potencjał stężenia czterech najniższych przedstawicieli szeregu homologicznego kwasów tłuszczowych przedstawia rys.23.

Kwas mrówkowy, (krzywa nr 1) jako silny kwas wywiera najenergiczniejsze działanie. Potencjał elektrokinetyczny gwałtownie obniża swą wartość i przy stężeniach około 3,7 μval/l obserwujemy zjawisko przeładowania. Dalsze podwyższenie stężenia kwasu powoduje dość znaczne podwyższanie się potencjału w kierunku wartości dodatnich.

Kwas octowy (krzywa nr 2) wpływa dużo słabiej na zmiany ξ-potencjału w stosunku do swego poprzednika w szeregu homologicznym i dla tego kwasu w zakresie zbadanych stężeń nie wykryto zjawisko przeładowania.

Jeszcze słabsze działanie obserwujemy dla kwasu propionowego (krzywa nr 3) zaś najsłabsze dla kwasu n-masłowego (krzywa nr 4).

W wypadku układów kwas stearynowy - wodne roztwory homologów kwasu mrówkowego obserwujemy wpływ stężenia na zmiany ξ-potencjału zgodny z regułą Traubego.



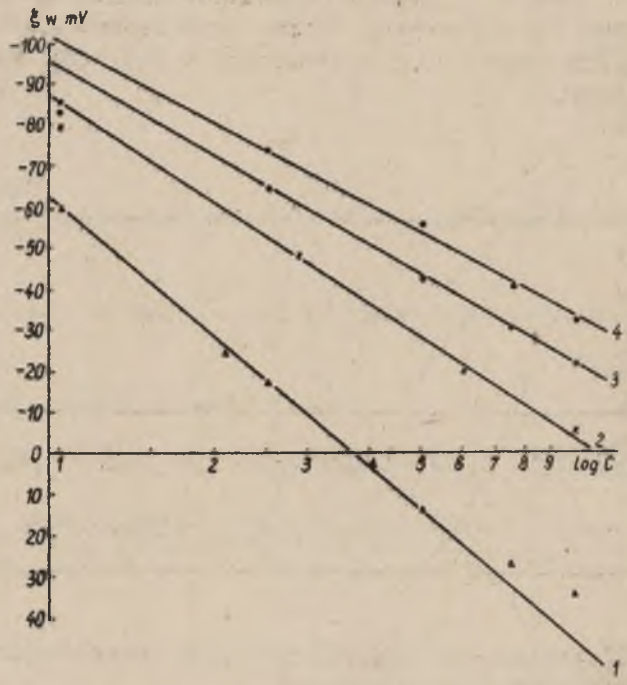
Rys.23. Krzywe zależności ξ-potencjału od stężenia dla układów kwas stearynowy - homologi kwasu mrówkowego

Dane doświadczalne z rys.23 naniesione na wykres przedstawiający zależność funkcyjną

$$\xi = \varphi(\log C)$$

tworzy pęk prostych o charakterystycznym rozmieszczeniu względem siebie (rys.24)

Na podstawie danych odczytanych z tego wykresu obliczono równania poszczególnych prostych pęku.



Rys.24. Krzywe zależności ξ-potencjału od log C dla układów: kwas stearynowy - homologi kwasu mrówkowego

Tabela IV przedstawia dane oraz równania prostych.

Tabela IV

Nr krzywej	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Równanie prostej
1	0	0,57	-60	0	y = 105x-60
2	0	-0,460	-86,25	48,75	y = 81,6x-86,2
3	0	1	-94,0	23,0	y = 71 x -94
4	0	0,8	-100,0	47,0	y = 66,1x-100

Z powyższych równań dla wyżej przytoczonych prostych można wyliczyć punkty przecięcia się poszczególnych par prostych, dalej wyliczyć średni punkt przecięcia się wszystkich czterech prostych. Tabela V podaje wyliczone punkty przecięcia się par prostych oraz średnią, która jest reprezentatywną wartością współrzędnych punktu przecięcia się wszystkich czterech prostych.

Tabela V

Proste nr nr / Współrzędne punktów przecięcia	1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4	Wartość średniej arytmetycznej
X_o	-1,035	1,00	-1,035	-0,771	-1,036	-1,22	1,014
Y_o	-168	-165	-168,2	-147	-168,5	-180	-166,1

Z tabeli IV wynika, że pękowi prostych przedstawionych na rys.21 można przypisać równanie

$$y - y_o = a(x - x_o) \qquad (23)$$

ponieważ

$$x = \log C \qquad (24)$$

zatem

$$y - y_o = a(\lg C + x_o) \qquad (25)$$

wstawiając zas x_o wartość średnią wyliczoną z tabeli V, otrzymamy

$$y - y_o = a(\lg C + 1{,}014) \qquad (26)$$

bez popełnienia większego błędu możemy to równanie napisać

$$y - y_o = a(1 + \lg C) \tag{27}$$

lub

$$y - y_o = a + a \lg C \tag{28}$$

zamieniając logarytmy dziesiętne na naturalne

$$y - y_o = \Delta y = a + b \ln C \tag{29}$$

ponieważ w naszym przypadku

$$y = \xi \tag{30}$$

zatem równanie (29) można napisać

$$\Delta\xi = a + b \ln C \tag{31}$$

To ostatnie równanie formalnie jest podobne do równania Szyszkowskiego w przekształceniu stosowanym do wyższych stężeń [56]

$$\Delta\sigma = A + B \ln C \tag{32}$$

Implikacje tego rodzaju podobieństwa mogą mieć dość poważne znaczenie lecz z powodu szczupłości materiału doświadczalnego, na razie dalej nie rozwinięto tego tematu.

3.4.4. Wnioski

Z badań przedstawionych dla układów typu kwas stearynowy - wodne roztwory elektrolitów można wysnuć następujące wnioski.

1. Działanie silnych kwasów mineralnych w zasadzie nie odbiega od tego jakie zaobserwowano dla naftalenu, fenantrenu i antracenu. Kation wodorowy tych kwasów cofa na tyle dysocjację kwasu stearynowego, że kapilara zachowuje się jak węglowodór aromatyczny, a działanie HCl i HNO_3 jest nawet silniejsze niż dla wspomnianych węglowodorów.

2. Elektrolity o kationie dającym mydła rozpuszczalne z kwasem stearynowym powodują gwałtowny wzrost ζ-potencjału w pewnym zakresie stężeń, po czym następuje gwałtowny spadek jego wartości.

3. W wypadku opisanym w poprzednim punkcie stwierdzono doświadczalnie,że ze wzrostem stężenia elektrolitów przewodnictwo elektrolityczne roztworu wypływającego z kapilary malało zamiast rosnąć. To zjawisko przypisano tworzeniu się zrazu nieruchliwych jonów mydeł, które w przy dalszym wzroście stężenia przeobraziły się w jony olbrzymy tworzące micelle koloidalne.

4. Roztwory soli o wielowartościowym kationie, dające słabo rozpuszczalne mydła działają bardzo silnie tak,że nawet sole dwuwartościowego baru powodują przeładowanie kapilary. Sole trójwartościowe po przeładowaniu kapilary silniej działają niż sole czterowartościowe.

5. Analiza krzywych dla $Al(NO_3)_3$ i $Th(NO_3)_4$ wskazuje, że po przeładowaniu wzrost ładunku dodatniego w warstwie podwójnej odbywa się według innego mechanizmu niż zanikanie ładunku ujemnego przed przeładowaniem.

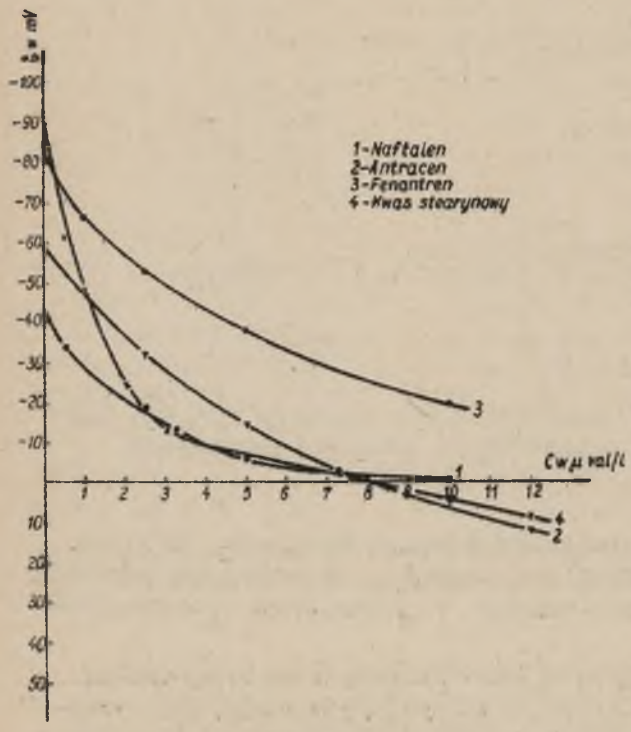
6. Wpływ homologów kwasu mrówkowego na zmianę ζ-potencjału jest zgodny z reguły Traubego.

7. Analiza matematyczna krzywych opisanych w poprzednim punkcie prowadzi do wzoru formalnie podobnego do wzoru Szyszkowskiego.

3.5. Wpływ jakości fazy stałej na zmiany ζ-potencjału przy danym elektrolicie

3.5.1. Omówienie wyników doświadczalnych

Celem tego rozdziału jest omówienie zmian ζ-potencjału przy stosowaniu danego elektrolitu, a zmiennej fazie stałej na podstawie odpowiedniego zestawienia danych doświadczalnych wykonanych i podanych w poprzednich rozdziałach. Na rys.25 przedstawiono zbiorczo cztery krzywe przedstawiające zmiany ζ-potencjału przy zwiększającym się stężeniu HCl dla naftalenu, antracenu, fenantrenu i kwasu stearynowego. Z powyższego wykresu wynika, że tak silny kwas mineralnych jak solny prowadzi do zmian znaku ζ-potencjału jedynie w wypadku antracenu i kwasu stearynowego, zaś najsłabiej oddziaływa w wypadku fenantrenu.

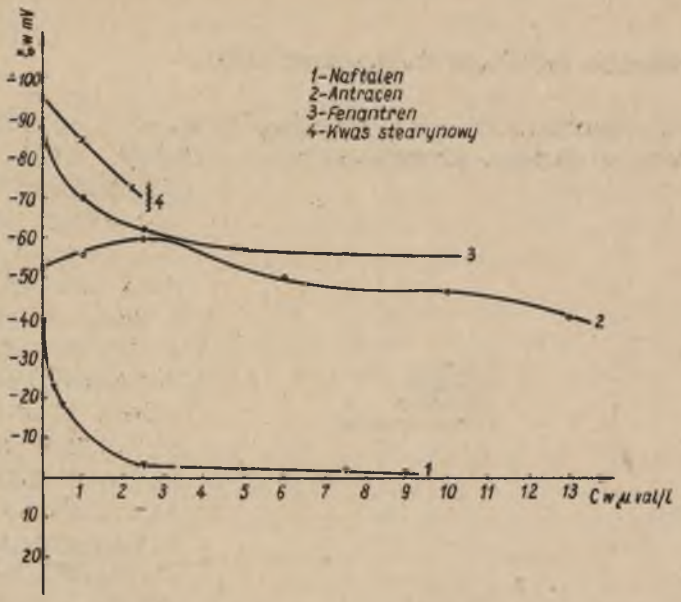


Rys.25. Krzywe zmian ζ-potencjału od stężenia HCl dla naftalenu, antracenu, fenantrenu i kwasu stearynowego

Podobnego rodzaju zestawienie przeprowadzono dla KOH co przedstawia rys.26.

Wodne roztwory tej silnej zasady najbardziej obniżają ζ potencjał w wypadku doświadczeń z naftalenem (krzywa nr 1) słabiej w wypadku antracenu i fenantrenu (krzywa nr 2 i 3). Nie udało się ustalić tej zależności dla kwasu stearynowego, ponieważ kanał kapilary na skutek silnego zmdylenia ulega wymywaniu i zmianom średnicy uniemożliwiającym przeprowadzenie serii pomiarów obejmujących szerszy zakres stężeń.

Krzywa nr 2 posiada charakterystyczne maksimum i punkty przegięcia.



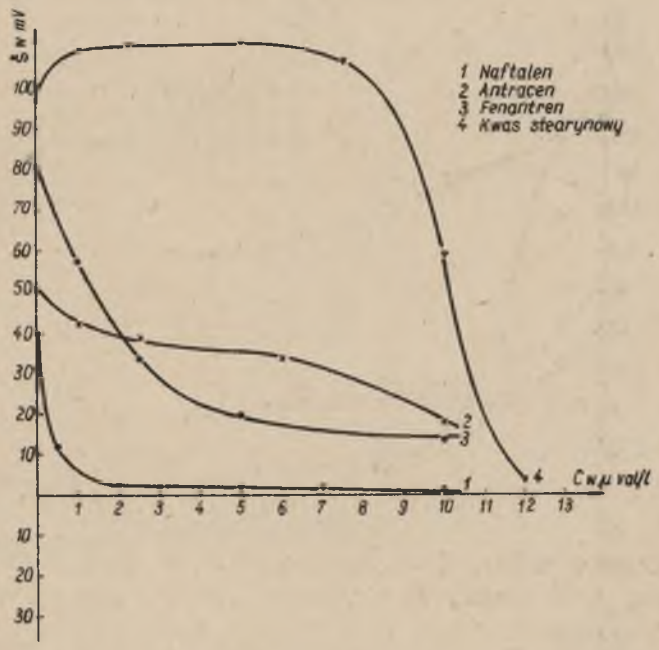
Rys.26. Krzywe zmian ξ-potencjału od stężenia KOH dla naftalenu, antracenu, fenantrenu i kwasu stearynowego

Roztwory wodne KCl a więc soli kwasu i zasady, których działanie omówiono uprzednio w stosunku do badanych substancji organicznych powodują zmiany ξ-potencjału przedstawione na rys.27.

Charakter krzywej nr 1 na tym rysunku i na poprzednim jest bardzo zbliżony. Krzywa nr 2 charakteryzuje się punktem przegięcia lecz brak jej maksimum. Na krzywej nr 3 obniżenie potencjału jest wyraźnie silniejsze. Niespodziewanie gwałtownie odbiegający przebieg przedstawia krzywa nr 4 odnoszący się do kwasu stearynowego. ξ-potencjał gwałtownie rośnie, utrzymuje się na stosunkowo bardzo wysokim poziomie (wartości ujemne) w szerszym zakresie stężeń, po czym gwałtownie maleje.

Podobny w charakterze przebieg trzech pierwszych krzywych na wykresach 26 i 27 należałoby przypisać temu, że rola fazy stałej w tych przypadkach procesów elektrokinetycznych jest podobna, zaś w fazie ciekłej główną rolę odgrywa kation, wspólny w obu wypadkach. Odmienne przebiegi odpowiednich krzywych dla kwasu stearynowego należy przypisać temu, że me-

chanizm zjawisk elektrokinetycznych jest bardziej skomplikowany, ponieważ w grę wchodzą procesy zmydlenia tego kwasu



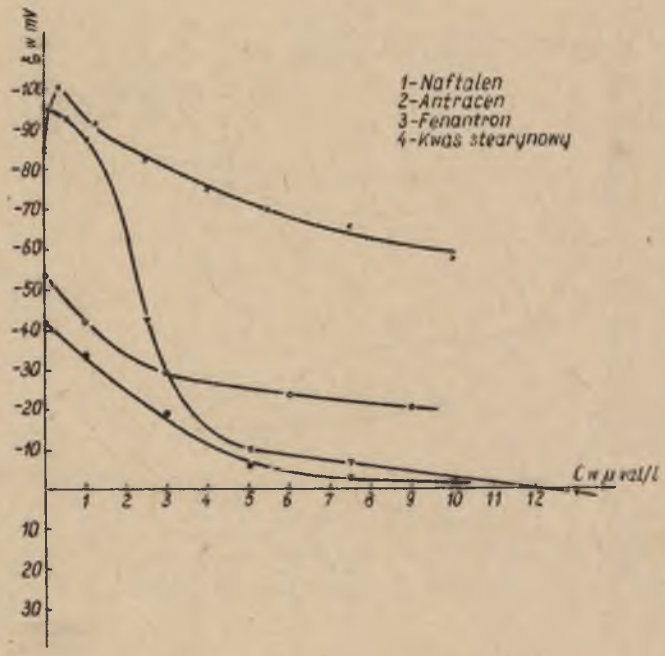
Rys.27. Krzywe zmian ζ-potencjału od stężenia KCl dla naftalenu, antracenu, fenantrenu i kwasu stearynowego

przebiegające w różny sposób, w zależności czy ma się do czynienia z ługiem potasowym czy jego solą.

Wpływ soli o kationie dwuwartościowym takiej jak Ba^{++} na ζ potencjał uprzednio wymienionych substancji organicznych przedstawia rys.28.

W wypadku węglowodorów aromatycznych (krzywa nr 1, 2, 3) działanie tej soli w zbadanych zakresach stężeń nie prowadzi do przeładowania warstwy podwójnej. Obserwuje się jedynie obniżkę wartości ζ-potencjału. Jedynie w wypadku fenantrenu w zakresie od zera do 0,5 μval/l obserwujemy ostry wzrost ζ-potencjału, po czym jego wartość opada a przebieg krzywej dla tych wyższych stężeń jest bardzo podobny do tego, który obserwujemy dla naftalenu i fenantrenu. Tego rodzaju przebieg, charakteryzujący się ostrym maksimum, można tłumaczyć specy-

ficzną adsorpcją jonów Ba^{++} na fenantrenie, którego właściwości chemiczne odbiegają dość zdecydowanie od antracenu i naftalenu.

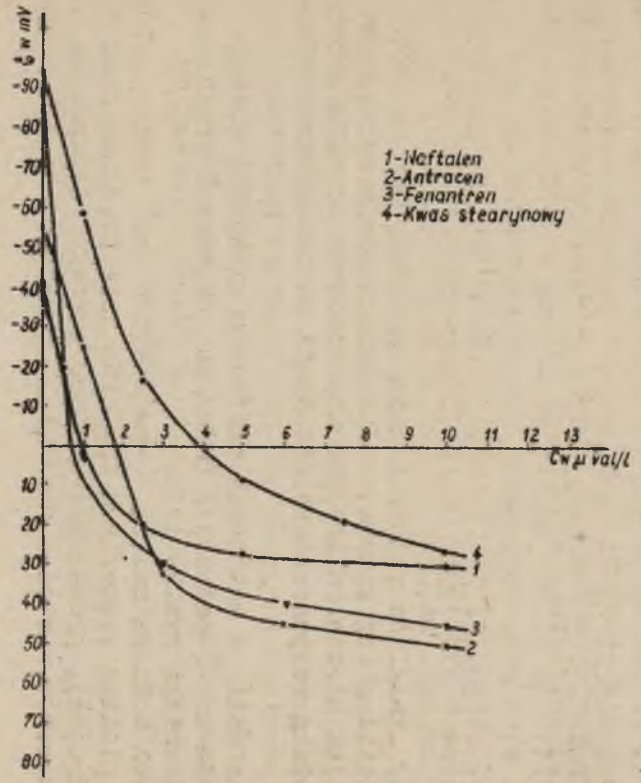


Rys.28. Krzywe zmian ξ-potencjału od stężenia $Ba(NO_3)_2$ dla naftalenu, antracenu, fenantremu i kwasu stearynowego

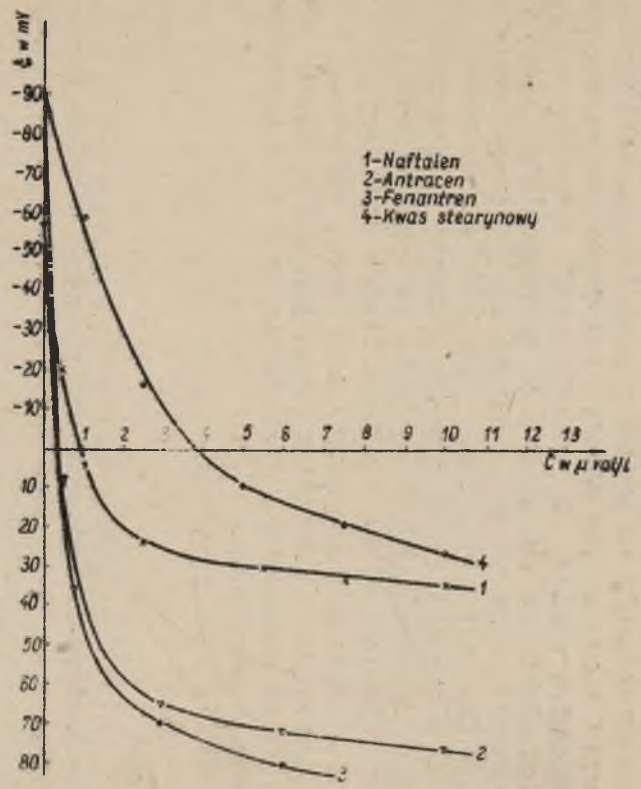
Krzywa nr 4 przedstawia wyniki badań przeprowadzone dla kwasu stearynowego. $Ba(NO_3)_2$ prowadzi przy stężeniach większych niż 12 μval/l do przeładowania warstwy podwójnej. Odmienny przebieg tej krzywej w stosunku do krzywych uzyskanych w wypadku użycia soli jednowartościowych np. KCl należy tłumaczyć słabą rozpuszczalnością mydeł barowych kwasu stearynowego.

Działanie soli o kationach trójwartościowych i czterowartościowych na ξ-potencjał badanych substancji organicznych przedstawiają rys.29 i 30.

Wpływ tych soli na zmianę ξ-potencjału jest bardzo silny i już przy niskich stężeniach stwierdza się przeładowanie warstwy podwójnej, prowadzące w miarę wzrostu stężenia do poważnego wzrostu wartości dodatnich ξ-potencjału dla wszyst-



Rys.29. Krzywe zależności ζ-potencjału od stężenia $Al(NO_3)_3$ dla naftalenu, antracenu, fenantrenu i kwasu stearynowego



Rys.30. Krzywe zależności ζ-potencjału od stężenia $Th(NO_3)_4$ dla naftalenu, antracenu, fenantrenu i kwasu stearynowego

kich czterech substancji. Dalej należy odnotować, że wpływ soli o czterowartościowym kationie jest silniejszy niż o kationie trójwartościowym.

Powyższe stwierdzenia są zgodne z ogólnie znanymi regułami wymienionymi w części początkowej tej pracy. Dalej z przytoczonych wykresów wynika, że rozmieszczenie krzywych nr 1, 2, 3 względem siebie na obu ostatnich wykresach jest identyczne. Z ich ułożenia wynika, że najniższe efekty przeładowania obserwuje się dla naftalenu, dużo silniejsze dla antracenu i fenantrenu. W obu ostatnich wypadkach krzywe są położone blisko siebie. Wskazywałoby to na fakt, że w miarę zróżnicowania funkcji chemicznych ze wzrostem ilości sprzężonych pierścieni i rozmieszczeniem grup funkcyjnych, wzrastają zdolności adsorpcyjne węglowodorów aromatycznych względem omówionych jonów. Dużo słabsze oddziaływanie tych soli obserwujemy dla kwasu stearynowego.

3.5.2. Wnioski

Omówienie sumaryczne wniosków wynikających z badań przedstawionych wykresami 25 do 30 można ująć w następujące punkty:

a) Układy: antracen, fenantren - wodne roztwory kwasów, zasad i soli jednowartościowych charakteryzujące się tym, że faza stała utworzona ze związków o sprzężonych pierścieniach aromatycznych nie przejawia pod wpływem badanych elektrolitów takich zmian ζ-potencjału, które by można przypisać pewnego powiązaniu między budową chemiczną fazy stałej a właściwościami elektrokinetycznymi. Krzywe mają przebieg mniej lub bardziej opadający ku osi odciętych. Krzywa dla naftalenu przedstawia się jako hyperbola symetryczna.

b) Układy: kwas stearynowy - wodne roztwory kwasów soli jednowartościowych przejawiają właściwości mocno odbiegające od tego jakie obserwujemy dla węglowodorów aromatycznych. Tę odmienność przebiegu krzywych przypisać należy procesom zmydlania, powstawania jonów lub miceli mydeł wpływających na ładunek podwójnej warstwy elektrycznej. Wyjątkiem jest działanie kwasu solnego dla którego krzywa zależności $d\zeta/dc$ jest w swym charakterze zbliżona do krzywych odnoszących się do badanych węglowodorów aromatycznych.

c) Sole o dwuwartościowym kationie wpływają w ten sposób na zmiany potencjału elektrokinetycznego, że dla węglowodo-

rów aromatycznych krzywe wskazują na to, że zmniejszanie się potencjału ujemnego nie prowadzi do przeładowania warstwy podwójnej a przebieg tych zmian daje krzywe o charakterze łagodnie opadającym. Ostro odbiegają od tego przebiegu układy z kwasem stearynowym.

d) Sole o kationie trój- i czterowartościowym zachowują się dla wszystkich czterech typów układów zgodnie z ogólnymi regułami. Najsłabsze zmiany obserwuje się dla kwasu stearynowego. W stosunku do węglowodorów aromatycznych obserwuje się wzrost działania w miarę wzrostu zróżnicowania funkcjonalnych właściwości chemicznych danego węglowodoru.

4. MECHANIZM PRZEWODZENIA PRĄDU WSTECZNEGO

W rozważaniach teoretycznych odnoszących się do wyliczenia wartości ζ-potencjału z pomiarów potencjału przepływu względnie prądu przepływu wynika, że w stanie równowagi elektrokinetycznej prąd unoszenia jest skompensowany prądem wstecznym równym mu co do wielkości lecz przeciwnie skierowanym [45, 53, 54, 55]. Stosując aparaturę Sokalskiego w moich pomiarach oraz jego metodę wyznaczania ζ-potencjału z pomiaru prądu przepływu należy przyjąć, że w tych warunkach też musi istnieć prąd wsteczny. Niektórzy badacze jak Bikerman, Gosh [55, 41] przyjmują, że ten prąd wsteczny będąc wynikiem różnicy potencjałów przed i za kapilarą (względnie przegrodą porowatą, którą uważa się za zbiór kapilar) jest typu przewodzenia elektrolitycznego. W warunkach pomiarowych metodami elektroosmotycznymi lub z pomiaru prądu przepływu nie można przyjąć, by jony w masie poruszającej się cieczy mogły przewodzić "pod prąd" cieczy, za tym przypisują to przewodnictwo napęczniałej warstwie fazy stałej stykającej się z elektrolitem. W tym też kierunku usiłują wprowadzić poprawki do wzorów wyliczeniowych.

Tego rodzaju mechanizm przewodzenia prądu wstecznego nie może być przyjęty dla układu pomiarowego aparatury Sokalskiego, której znamienną cechą jest swobodnie wypływająca struga cieczy z kapilary i uderzająca o elektrodę platynową umieszczoną zwykle w odległości kilku cm od wylotu kapilary. Ta swobodnie wypływająca struga styka się jedynie z powietrzem będącym dobrym dielektrykiem, w którym nie należy spodziewać

się konwekcji jonów. Natomiast prądy przepływu w normalnych warunkach są rzędu 10^{-10} do 10^{-11} A, a więc dość duże, za tym i prąd wsteczny musi być tego samego rzędu wielkości. Podobnie niemożliwe jest przyjęcie by w takiej strudze, w której szybkość przepływu cieczy jest rzędu kilku cm na sekundę mógł zaistnieć wsteczny ruch jonów "pod prąd" strugi skoro bezwzględnie wartości wędrówki jonów w gradiencie pola 1 V/cm wynosi około 10^{-3} cm/sek.

Jeśli zatem w prądzie unoszenia przyjmujemy, że jest on wynikiem porywania przez płynącą strugę cieczy nadmiaru jednego gatunku jonów, to przez przeciwprąd można przyjąć prąd płynących w tym samym kierunku jonów o przeciwnym ładunku elektrycznym będących w nadmiarze.

Tego rodzaju tłumaczenie wydaje się najbardziej prawdopodobne tym więcej, że ustalanie się warunków równowagi dynamicznej w warstwie podwójnej tylko dla układów metal - woda ustala się momentalnie. Typy układów niemetale - woda lub wodne roztwory elektrolitów ustalają tę równowagę w okresach od kilku minut do kilkunastu godzin [19, 20] niezależnie od tego jaką metodę pomiarową się zastosuje.

5. ZESTAWIENIE WYNIKÓW BADAŃ ORAZ WNIOSKI OGÓLNE

Rozwój prac badawczych dotyczących zjawisk elektrokinetycznych jak na to wskazuje literatura naukowa, ostatnio nabrał nowego rozmachu i znalazł szereg zastosowań praktycznych. Wydaje się zatem celowe szersze rozbudowanie podstaw teoretycznych stanowiących podbudowę zastosowań praktycznych. Postanowiono sprawdzić zastosowanie znanych uogólnień dla mało znanego typu układów oraz sprawdzić wartość wzorów znanych. Dalej postanowiono ustalić dalsze uogólnienia dla tych układów.

Na podstawie krytycznej oceny bibliografii odnoszącej się do metodyki pomiarowej dobrano możliwie najlepiej nadającą się metodę pomiaru.

W celu ustalenia wpływu jakości fazy stałej dobrano trzy węglowodory aromatyczne, różniące się od siebie ilością pierścieni sprzężonych (naftalen, antracen) lub konfiguracją tych pierścieni (antracen, fenantren) i badano wpływ stężenia elektrolitów na ζ-potencjał. Te same badania przeprowadzono

dla kwasu stearynowego, substancji o odmiennej budowie i własnościach chemicznych, który jest silnie jonogenny i dla którego chemizm i mechanizm powstawania warstwy podwójnej musi być inny, bardziej skomplikowany.

Wyniki przeprowadzonych badań i ich analiza w porównaniu do przedstawionego planu badań da się ująć w następujące wnioski ogólne.

1. Potencjał elektrokinetyczny badanych układów nie zależy od tego jakiego materiału użyto na drut, który stanowił formę do uzyskania kanału centralnego przy sporządzaniu kapilar metodą odlewania. Odchyłki w oznaczeniach nie przekraczały 6 do 8% co według danych literaturowych stanowi dobrą odtwarzalność wyników.

2. Układy naftalen - wodne roztwory silnych jednowartościowych elektrolitów nie stosują się do wzoru opracowanego przez K.Gostkowskiego. Dla tego typu układów zaproponowano nową zależność funkcjonalną.

3. Wystąpienie maksimum lub też przegięcie na krzywych zależności $d\zeta/dc$ wskazuje na możliwość zajścia reakcji chemicznych między składnikami fazy ciekłej a fazą stałą. Wskazują na to krzywe odnoszące się do roztworów z substancjami utleniającymi lub zmydlającymi fazę stałą.
W pewnym wypadkach adsorpcja nieodwracalna nie związana z widoczną reakcją chemiczną też może być ujawniona pojawieniem się maksimum na krzywej.

Twierdzenie Andersona, że maksimum na krzywej $d\zeta/dc$ jest oznaką zajścia reakcji chemicznej między fazą stałą a składnikami roztworu winno być traktowane ostrożnie, a potwierdzenia tej tezy należy szukać na innej drodze.

4. Układy węglowodory aromatyczne - wodne roztwory jednowartościowych elektrolitów charakteryzują się adsorpcją odwracalną jonów w warstwie podwójnej. W wypadku zajścia reakcji między ścianą kapilary a elektrolitem mamy zmiany nieodwracalne.

Adsorpcję nieodwracalną stwierdzono dla badanych układów przy użyciu roztworów o kationach wielowartościowych.

5. Układy kwas stearynowy - wodne roztwory elektrolitów z reguły wykazują adsorpcję nieodwracalną za wyjątkiem silnych kwasów, np. HCl. Dla tego przypadku przebieg zależności $d\zeta/dc$ jest przedstawiony krzywą, której przebieg przypomina raczej przebiegi jakie obserwuje się dla układów węglowodór aromatyczny - roztwory kwasów jedno-jednowartościowych mineralnych.

6. Układy węglowodory aromatyczne - wodne roztwory homologów kwasu mrówkowego nie stosują się do reguły Traubego. Obniżka ζ-potencjału ze wzrostem stężenia poszczególnych homologów nie jest związana ze wzrastającą długością łancucha kwasu.

7. Układy wymienione w punkcie poprzednim wykazują adsorpcję odwracalną względem badanych roztworów kwasów tłuszczowych.

8. Układy kwas stearynowy - wodne roztwory kwasów tłuszczowych stosują się do reguły Traubego i odznaczają się adsorpcją wymienną. Krzywe zmian ζ-potencjału w zależności od stężenia poszczególnych kwasów dadzą się przedstawić w formie równań eksponencjalnych.

9. Analiza krzywych wymienionych w dwóch poprzednich punktach doprowadziła do wzoru formalnie podobnego do równania Szyszkowskiego.

L I T E R A T U R A

[1] Perrin J., J.Chim. Phys. 2, 601 (1904).

[2] Kruyt H.R., Kolloid-Zeitschr., 22, 81, (1918).

[3] Freundlich H.. Rona P., Sitzungsber. Preuss. Akad.Wis. 20, 397 (1920).

[4] Malarski T., Gostkowski K., Acta Phys.Polon.T.I. 465 (1932).

[5] Freundlich H., Colloid Capillary Chemistry, str.258, Metuen, London (1945).

[6] Bikerman J.J., Surface Chemistry, str.421, Acad. Press Inc. New York, (1958).

[7] Basiński A., Zarys Fizykochemii Koloidów, str.322 PWN Warszawa (1956).

[8] Minc S., Stolarczyk L., Elementy Fizykochemii Koloidów, str. 178 PWN Warszawa (1956).

[9] Monaghan B., White H.L., Urban F., J.Phys.Chem., 39, 585 (1935).

[10] Kohlschuter V., Zeitschr. f. Electrochemie, 14, 49, (1908).

[11] Lottermoser A., Ber. d. deutsch. chem Ges., 43, 3613 (1910).

[12] Mofia R., Kolloidchem. Beihefte, 3, 85, (1911).

[13] Kruyt H.R., van der Willigen P.C., Z.phys.Chem., A.139 53, (1929).

Kruyt H.R., Cysouw H.A., ibid A.172, 49 (1935).

[14] Gostkowski K., Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej (Chemia) Nr 1, 41 (1955).

[15] Bancroft W.D., Applied Colloid Chemistry, str.279, Mc Graw-Hill, New York (1932).

[16] Osana Yoshizaki, Kobunshi Kagaku, 15, 740, (1958).

[17] Osana Yoshizaki, Chem. High Polymers, 12, 414, (1955) ibid. 420.

[18] Shinke J.H., Denis A.A.,Am. Dyestuff Reptr., 46, Nr 19 706, (1957).

[19] Sokalski Z., Miśniakiewicz W., Przem. Chem., 40/8, 456, (1961).

[20] Sokalski Z., Miśniakiewicz W., Kollod Z. 184, Heft 1, 20 (1962).

[21] Miśniakiewicz W., Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej (Chemia) w druku.

[23] Kanamaru Koisu, Kolloid - Z.168, 115, (1960).

[24] Sokalski Z., Izydorczyk J., Roczniki Chemii, 35, 1697 (1962).

[25] Sokalski Z., Roczniki Chemii, 35, 649, (1961).

[26] Klinkenberg A., van der Minne J.L., Electrostatics in the Petroleum Industry, Elsevier Publishing Co, Amsterdam (1958).

[27] Hoijting G.J., The Mechanics of Heterogeneous Catalysis edit. by H.J. de Boer str.90, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1960).

[28] Sokalski Z., Dziewięcki Z., Przem. Chem. 40, 637, (1961).

[29] Sokalski Z., Przem. Chem., 41, 548, (1962).

[30] Helmholtz H., Pogg.Ann.89, 211 (1853), Wied. Ann. 7, 357 (1879).

[31] Pellat patrz J.Perrin, Phil. Mag. (5), 25, 52, (1888).

[32] Smoluchowski M., Greatz., Handbuch der Elektr. u. Magnet. 2, 326, (1914).

[33] Gouy G.J., Chim,phys. 9, 457, (1910), Ann. phys.7, 129 (1917).

[34] Stern O., Z.elektrochem., 30, 508, (1924).

[35] Butler J.A.V., Electrocapillarity, str.102-105, Metuen, London (1940).

[36] Lewis W.S., Lombard S.M., Brouchton G., Colloid Amorphous Materials str. 203, Macmillan Co, New York (1954).

[37] Ettisch C., Zwanzig A., Ztschr. f. phys. Chem. 147, 151 (1931).

[38] Schmid G., Z.Electrochem, 56, 181 (1952).

[39] Bikerman J.J., J. Phys. Chem. 46, 724 (1942).

[40] Fairbrother F., Balkin M., J. Chem. Soc. 1931, 1564.

[41] Gosh.B.N., Chodhary B.K., J.Vikram Uniwer. 1, No 3, 20 (1957).

[42] Harmsen G.J., van Schooten J., Overbeck J.T.G., J.Colloid Sci., 8, 64 (1953).

[43] Zuker G.L. Dissertation Abstr., 20, 1730 (1959).

[44] Biefer G.J., Mason S.G., Trans. Faraday Soc. 55, 1239, (1959).

[45] Sokalski Z., Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej (Chemia) Nr 1 (1955).

[46] Miśniakiewicz W., Chemia Analityczna (Zeszyt Spec. Jubileuszowy) 1955, 51.

[47] Kohlrausch F., Fizyka Laboratoryjna T.II. str.862, PWT Warszawa (1961).

[48] Anderson P.J., Trans.Faraday Soc., 54, 562 (1958).

[49] Freundlich H., loc.cit. str.229, 279, 283, 293, 463.

[50] Freundlich H., loc.cit. str.564.

[51] Krishnamurti K. Indian J.Physics 3, 209, 307, (1928).

[52] Basiński A., loc. cit. str. 196, Szyszkowski B., Z.phys. Chem. 64, 385 (1908).

[53] Minc S., Stolarczyk L., loc. cit str.168.

[54] Freundlich H., loc.cit. str.273.

[55] Bikerman J.J., loc.cit. str.416.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3345/63

Cena zł 5,—