

CHEMIA z. 32

JAN PAŚCIAK

**POLAROGRAFICZNE BADANIE
NIEKTÓRYCH ELEKTROLITÓW KOŁOIDALNYCH I TLENU
W ICH OBECNOŚCI**



**POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 157 – GLIWICE 1966**

SPIS TREŚCI

	Str.
WSTĘP	3
PRZEGLĄD LITERATURY	3
Polarografia tlenu	3
Podwójna warstwa elektryczna i zjawiska elektrokapilarne .	6
Podział i rola substancji powierzchniowo-aktywnych w polarografii	10
Nekal BX i jego oznaczanie	13
CZEŚĆ DOSWIADCZALNA	14
Odczynniki	14
Aparatura i warunki pomiarów	15
WYNIKI	16
Badanie tlenu w obecności elektrolitów koloidalnych anionoczynnych	16
Zachowanie się elektrolitów koloidalnych anionoczynnych w nieobecności tlenu	25
Badanie i oznaczanie Nekalu BX	31
DYSKUSJA WYNIKÓW (I, II, III)	38
WNIOSKI	51
LITERATURA	53
STRESZCZENIA	59

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 157

JAN PAŚCIAK

POLAROGRAFICZNE BADANIE
NIEKTÓRYCH ELEKTROLITÓW KOLOIDALNYCH I TLENU
W ICH OBECNOŚCI

PRACA HABILITACYJNA Nr 52

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 16. II. 1966 r.

GLIWICE 1966

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

541. 135: 541. 18(043)



R-59

D288/66

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

Nakł. 100+185 Ark. wyd. 3,35 Ark. druk. 3,14 Papier offsetowy kl. V, 70x100, 70 g
Oddano do druku 21. 3. 1966 Podpis. do druku 21. 4. 1966 Druk ukończ. w maju 1966
Zam 682 21. 3. 1966 A-18 Cena zł 5,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

WSTĘP

Narodziny polarografii są nierozłącznie związane z badaniem przebiegu krzywej elektrokapilarnej i występującego na niej maksimum tlenowego [1-4]. Przebieg tej krzywej jest odzwierciedleniem zmian zachodzących na granicy faz i w przylegającej do niej podwójnej warstwie elektrycznej. Szczególny wpływ na tę warstwę wywierają substancje powierzchniowo-aktywne; m.in. są one przyczyną zmian w procesach depolaryzacji, zachodzących na kropłowej elektrodzie rtęciowej. Najczęściej spotykanym depolaryzátorem w układach heterofazowych jest tlen, ponieważ występuje on wszędzie tam gdzie jedną z faz stanowi powietrze lub jego roztwór.

Głównym celem niniejszej pracy było przebadanie wpływu niektórych substancji powierzchniowo-aktywnych aniono - czynnych, zaliczanych do elektrolitów koloidalnych, na zachowanie się tlenu a także badanie ich adsorpcji na powierzchni kropłowej elektrody rtęciowej w obecności i w nieobecności tlenu. Celem ostatniej części pracy było opracowanie polarograficznej metody oznaczania jednej z tych substancji a mianowicie dwubutylo-naftalenosulfonianu sodu (Nekalu BX).

Przedstawiona praca została wykonana w Zakładzie Naukowo-Badawczym Zakładów Chemicznych Oświęcim w związku z pewnymi badaniami dotyczącymi procesu produkcji kauczuku syntetycznego. Niniejszym autor dziękuje Dyrekcji Zakładów i Kierownictwu Zakładu Naukowo-Badawczego za umożliwienie mu wykonania jej.

PRZEGLĄD LITERATURY

Polarografia tlenu

Polarograficzne badania tlenu zapoczątkował w 1924 r. twórca polarografii Heyrovsky [5] i później kilka razy ponawiał je [6-8]. W ogóle polarograficznym zachowaniem się tlenu zajmowano się wielokrotnie; odpowiednie zestawienie literatury można znaleźć w ogólnych monografiach polarograficznych [2, 9-11].

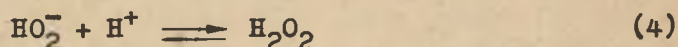
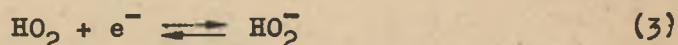
Tlen redukuje się na kropłowej elektrodzie rtęciowej dwustopniowo, przy czym każda z dwu fal ma charakter dyfuzyjny, odpowiada redukcji dwuelektronowej i jeżeli nie ma żadnych wpływów ubocznych najprawdopodobniej posiada jednakową wysokość [12-14]. Mechanizm redukcji tlenu na kropłowej elektro-

dzie rtęciowej badali najpierw Kolthoff i Miller [15] i stwierdzili, że obydwie fale mają charakter nieodwracalny; pogląd ten na dłuższy czas zdobył sobie powszechne uznanie. Później mechanizm ten badał Barockij ze współpracownikami [16, 17] i otrzymał następujące wyniki:

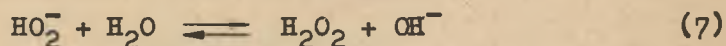
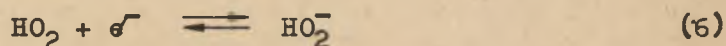
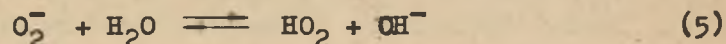
Redukcja tlenu tak w środowisku kwaśnym jak i zasadowym (a także obojętnym) w pierwszym stadium pierwszego stopnia redukcji przebiega według reakcji:



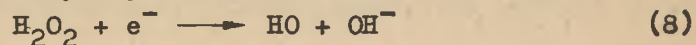
W roztworach kwaśnych proces ten przebiega powoli i nieodwracalnie, w roztworach zasadowych szybko i odwracalnie. Dalsze stadia pierwszego stopnia redukcji w roztworach kwaśnych są następujące:



w roztworach zasadowych (i obojętnych) przebiegają procesy:



Wszystkie stadia redukcji O_2^- do H_2O_2 przebiegają szybko i odwracalnie. Wobec tego pierwsza fala redukcji tlenu w środowisku zasadowym ma charakter odwracalny, w roztworach kwaśnych nieodwracalny. Potwierdziły to także późniejsze badania innych autorów [18-21]. Przed tym odwracalność pierwszego stopnia redukcji tlenu, ale na elektrodzie węglowej, obserwował Berla [22]. Według Barockiego i współpracowników [16, 17] mechanizm drugiego stopnia redukcji tlenu (identyczny z redukcją H_2O_2) uzależniony jest głównie od nieodwracalnego procesu przyłączenia elektronu do cząsteczki H_2O_2 , w wyniku czego powstaje jon i wolny rodnik hydroksylowy:



Chodkowski [23] obserwował w roztworach mocno zasadowych dwie fale redukcji nadtlenu wodoru, co wyjaśniał niezależną redukcją jonów HO_2^- i cząsteczek H_2O_2 . Później także Murdock i Ryselberghe [24] obserwowali dwie fale redukcji H_2O_2 . Kolthoff i Jordan [25] stosując elektrodę Au i Pt zauważyli, że produkt redukcji tlenu O_2^- , powstający w tych warunkach również według równania (1), może być przyczyną katalitycznej redukcji H_2O_2 przy potencjale przy którym normalnie nie ulega on redukcji.

Nadtlenek wodoru, jako produkt przejściowy jest termodynamicznie nietrwały i gromadzi się wobec znacznego nad napięcia jego redukcji na elektrodzie rtęciowej [26]. Jego tworzenie się podczas katodowej redukcji tlenu wykazał na wiele lat przed powstaniem polarografii, bo w 1882 r. Traube [27], a następnie Fischer i Priess [28]. W warunkach polarograficznej redukcji wykrył go Vojar [29] za pomocą zjawiska chemiluminescencji. Tworzenie się jonów OH^- wykazali najpierw Kemula i Michalski [30], następnie Kolthoff i Miller [15], a doświadczalnie zidentyfikowali je za pomocą fenolftaleiny Kemula i Grabowski [31, 32].

Tlen również badany był kilkakrotnie oscylopolarograficznie [8, 33, 34].

Potencjał półfali pierwszej (stromej) fali tlenu nie zależy od pH i dla większości roztworów o pH 1-10 wynosi $E_{1/2} = -0,05$ V (względem nasyconej elektrody kalomelowej); wyjątek stanowią buforowe roztwory kwaśnego ftalanu, w których wartość ta wynosi od $-0,1$ do $-0,15$ V. Druga fala jest bardzo spłaszczona i rozciąga się w zakresie od ok. $-0,5$ do ok. $-1,4$ V, w zależności od rodzaju roztworu podstawowego.

Tlen polarograficznie można oznaczać w roztworach kwaśnych, obojętnych i zasadowych, w środowisku wodnym i niewodnym. W tym celu mierzy się wysokość jego pierwszej fali lub obydwu fal. W oznaczeniu przeszkadza obecność jonów i cząsteczek ulegających depolaryzacji w zakresie potencjałów redukcji tlenu. Strnad [35] wykazał, że niektóre z jonów metali ciężkich mogą wywierać katalityczny wpływ na elektroredukcję tlenu.

W pewnych przypadkach - co brzmi paradoksalnie - tlen może hamować elektrodowe procesy utleniania; wykazała to Kabanowa [36] na przykładzie jonów żelazo-cjankowych, stosując elektrodę z Au. Na podstawie wartości prądu dyfuzyjnego tlenu można określić stężenie innych substancji w roztworze, np. stężenie tlenku [37].

Jordan i Bauer [38] wykorzystując tzw. współczynnik aktywności dyfuzji D_a z równania Stokesa-Einsteina

$$D_a \eta = \text{const} \quad (9)$$

na podstawie polarograficznego zachowania się tlenu, znaleźli związek pomiędzy dyfuzją tlenu, lepkością η i strukturą rozpuszczalnika.

Obserwacji pierwszej fali tlenowej (w rozcieńczonych roztworach podstawowych) przeszkadza tworzące się na niej maksimum, wywołane silnym wirami dookoła kapiących kropli rtęci. Najczęściej eliminuje się go przez stłumienie odpowiednią substancją powierzchniowo-aktywną. Obszerniejsze badania w tym kierunku jako pierwszy prowadził Basch [39]; niedawno przejrzystej klasyfikacji substancji stosowanych do takich celów dokonał Watanabe ze współpracownikami [40]. Efekt tłumienia maksimum tlenowego został wykorzystany do różnych celów, m.in. do oznaczania sacharozy, stopnia koagulacji koloidalnych zanieczyszczeń wody i stopnia jej czystości, do wykrywania wysokomolekularnych substancji w occie i do odróżniania kwasu octowego drzewnego od syntetycznego [cyt. za 2], a od niedawna do oznaczania masy cząsteczkowej polistyrenu, poliwinylotoluenu i polimetakrylanu metylu [41].

Podwójna warstwa elektryczna i zjawiska elektrokapilarne

Zetknięcie się rtęci z roztworem wywołuje zmiany w rozkładzie ładunków elektrycznych w warstwach przylegających do granicy faz rtęć/roztwór, w wyniku czego tworzy się podwójna warstwa elektryczna.

Budowa podwójnej warstwy elektrycznej jest złożona i jeszcze niedokładnie wyjaśniona, mimo że zagadnieniu temu poświęcono już bardzo wiele prac; zestawienie wielu z tych prac można znaleźć w niektórych podręcznikach [26, 42-45] i artykułach [46, 47]. W niniejszej pracy poruszone zostaną tylko niektóre aspekty tego zagadnienia.

Pojęcie podwójnej warstwy elektrycznej wprowadził w r. 1853 i 1879 Helmholtz [48, 49], a także w r. 1861 Quincke [50]. Budowa podwójnej warstwy elektrycznej według Helmholtza odpowiada płaskiemu kondensatorowi, którego dodatnią okładką stanowi powierzchnia metalu stykającego się z roztworem, a ujemną warstwa ujemnie naładowanych jonów.

W r. 1910 Gouy [51, 52] podważył pogląd Helmholtza stwierdzając, że ruchy termiczne rozrywają warstwę jonów, powodując w tym obszarze spadek ich stężenia do wartości charakterystycznej dla całego roztworu; wytwarza się przy tym równowaga pomiędzy oddziaływaniem elektrostatycznym ładunków na powierzchni metalu, a ruchami termicznymi jonów. Poglądy te uzupełnił i rozwinął Chapman [53], określając teoretyczny rozkład jonów (podobną metodą do zastosowanej później przez Debye'a i Hückela [54] w teorii elektrolitów mocnych). Obie teorie okazały się niezgodne z doświadczeniem [55].

Podstawą współczesnych poglądów na budowę podwójnej warstwy elektrycznej stanowi opublikowana w r. 1924 teoria Sterna [56]. Łączy ona podstawowe elementy teorii Helmholtza i Gouy-Chapmana. Stern rozpatruje podwójną warstwę elektryczną jako składającą się z dwu części. Jony bezpośrednio przylegające do powierzchni granicznej metal/roztwór tworzą warstwę odpowiadającą zwartej warstwie Helmholtza; charakteryzuje się ona dużym gradientem aktywności jonów i liniowym spadkiem potencjału. Drugą część stanowi rozmyta warstwa jonów o zmiennym zasięgu i

wolniejszym spadku ich aktywności i potencjału; odpowiada ona rozmytej warstwie Gouy-Chapmana. Poza tym Stern uwzględnił specyficzną adsorpcję jonów, zachodzącą na powierzchni granicznej. Pomiął on jednak odkrycie Gouy [57], który znalazł że spośród jonów nieorganicznych specyficzną adsorpcję na powierzchni metalu (szczególnie rtęci) ulegają przede wszystkim aniony. (Ogólne znaczenie tej zasady zostało później wielokrotnie potwierdzone, mimo wyjątkowego zachowania się niektórych anionów i kationów [58-62]). Zgodnie z tym podstawowe równanie Sterna ma postać następującą:

$$q = q_1 + q_2 \quad (10)$$

przy czym:

$$q = C(E_0 - E_1) \quad (11)$$

$$q_1 = FZ \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha} \exp \frac{\phi_1 - FE_1}{RT}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha} \exp \frac{\phi_1 + FE_1}{RT}} \right) \quad (12)$$

$$q_2 = \sqrt{\frac{DRT\alpha}{2\pi 18}} \left(\exp \frac{FE_1}{2RT} - \exp \frac{-FE_1}{2RT} \right) \quad (13)$$

gdzie:

- q - gęstość ładunku podwójnej warstwy elektrycznej na 1 cm^2 powierzchni granicznej,
- q_1 - gęstość ładunku w warstwie bezpośrednio przylegającej do powierzchni metalu na 1 cm^2 powierzchni granicznej,
- q_2 - jw., ale w warstwie rozmytej Gouy-Chapmana,
- C - ogólna pojemność podwójnej warstwy elektrycznej,
- E_0 - różnica potencjałów między wnętrzem roztworu i wnętrzem metalu,
- E_1 - potencjał na powierzchni przechodzącej przez środki zaadsorbowanych jonów,
- F - stała Faradaya,
- Z - liczba maksymalnie zaadsorbowanych moli jonów na powierzchni granicznej,
- T - temperatura bezwzględna,
- R - uniwersalna stała gazowa,
- ϕ_1, ϕ_2 - molowe potencjały adsorpcji anionów i kationów,

x - ułamek molowy elektrolitu w roztworze,

18 - masa drobinowa wody.

Specyficzną adsorpcją jonów na powierzchni rtęci dokładniej badał Graham [59, 63, 64]. Wykorzystując większą skłonność anionów nie tylko do specyficznego adsorbpcji ale też do desolvatacji, zaproponował on dalszy podział podwójnej warstwy elektrycznej przez wprowadzenie dwóch płaszczyzn: płaszczyzny przechodzącej przez środki zaadsorbowanych jonów (wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza) i płaszczyzny przechodzącej przez środki najbliższych położonych solwatowanych jonów (zewewnętrzna płaszczyzna Helmholtza, płaszczyzna Gouy), od której rozpoczyna się warstwa rozmyta.

Erszler [65] zastanawiając się nad budową podwójnej warstwy doszedł do wniosku, że warstwa zaadsorbowanych anionów posiada nieciągłą budowę a ładunek przeciwnego znaku rozmieszczony jest w przestrzeni w sposób ciągły; w modelu swym uwzględnił on oddziaływanie ładunków indukowanych. Izotermę dla nieciągłej podwójnej warstwy wyprowadzili niedawno Lewicz, Kirianow i Kryłow [66, 67]. Teorię warstwy adsorbpcyjnej opracował Graham [68, 69].

Zjawisko specyficznego adsorbpcji wywiera oczywiście wpływ na pojemność podwójnej warstwy elektrycznej i na napięcie powierzchniowe między rtęcią i roztworem. Ta zależność napięcia międzyfazowego od polaryzacji fazy metalicznej nosi nazwę efektu elektrokapilarnego. Graficzną ilustracją tej zależności jest krzywa elektrokapilarna, opisana równaniem Lippmanna [70]:

$$\frac{d\sigma}{dE} = -q \quad (14)$$

gdzie:

σ - napięcie międzyfazowe na granicy faz rtęć/roztwór,

E - przyłożona różnica potencjałów,

q - gęstość ładunku na elektrodzie.

Różniczkując równanie Lippmanna (14) otrzymuje się wyrażenie na różniczkową pojemność podwójnej warstwy elektrycznej:

$$\frac{d^2\sigma}{dE^2} = -\frac{dq}{dE} = -C' \quad (15)$$

Krzywa elektrokapilarna w nieobecności specyficznego adsorbpcji posiada kształt zbliżony do symetrycznej paraboli, której maksimum leży przy potencjale zera elektrokapilarnego; potencjał ten wynosi ok. -0,56 V względem nasyconej elektrody kalomelowej. Wstępująca (anodowa) gałąź krzywej odpowiada dodatniemu, a zstępująca (katodowa) ujemnemu ładunkowi rtęci. W wyniku specyficznego adsorbpcji anionów występuje jednocześnie

obniżenie i przesunięcie maksimum w kierunku bardziej ujemnych potencjałów. Przy dostatecznie dużej polaryzacji katodowej przeważa odpychanie elektrostatyczne nad siłami adsorbpcji i następuje proces desorbpcji [26]. Wyznaczanie potencjałów adsorbpcji zapoczątkował Frumkin [71-73], a później Kamiński zajmował się badaniem wpływu jonów wodorowych na potencjał adsorbpcji [74]. Za potencjał desorbpcji należy uważać taki potencjał przy którym następuje przeniesienie substancji zaadsorbowanej z powierzchni adsorbenta (rtęci) w głąb roztworu.

Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej zależy od rodzaju rozpuszczalnika i jej stałej dielektrycznej, od rodzaju i rozkładu jonów lub dipoli, od przyłożonego potencjału i stężenia elektrolitu; jeżeli rozcieńczenie elektrolitu jest odpowiednio duże i stałe, zależność ta wykazuje minimum w punkcie zera elektrokapilarnego; wzrost stężenia elektrolitu wywołuje zmniejszenie się grubości warstwy dyfuzyjnej i wzrost pojemności podwójnej warstwy jonowej [26].

Opierając się na znanym równaniu adsorbpcji Gibbsa, Graham [59, 63, 64], a także Parsons i Devanathan [75] opracowali teorię zjawisk elektrokapilarnych.

Już w r. 1906 Gouy [76, 77] wykrył, że specyficznego adsorbpcji na powierzchni rtęci ulegają także cząsteczki substancji organicznych. Zjawisko to może mieć miejsce tylko w określonych granicach potencjału (po obu stronach potencjału zerowego) i zależy od stężenia, wielkości i budowy drobin [78-82]. Obecność takiej substancji obniża pojemność podwójnej warstwy elektrycznej i przebieg krzywej elektrokapilarniej w tym samym przedziale potencjałów. Zmiany wywołane są wnikaniem do warstwy podwójnej, drobin o mniejszej stałej dielektrycznej niż drobin rozpuszczalnika i ich orientacją na granicy faz. Adsorbpcja staje się możliwa wtedy, gdy zmniejszenie się energii swobodnej układu na rzecz ciepła adsorbpcji będzie większe niż wzrost energii warstwy podwójnej, spowodowany wymianą w niej np. dipolarnych cząsteczek wody na cząsteczki organiczne o mniejszej stałej dielektrycznej. Wpływ obecnej w roztworze substancji organicznej na pojemność warstwy podwójnej ustaje po osiągnięciu odpowiednich wartości potencjału względem potencjału zerowego [26, 43, 83]. Proskurnin i Frumkin [84] zaobserwowali charakterystyczne maksima pojemności warstwy podwójnej na krańcach zakresu potencjału, w którym zachodzi adsorbpcja cząsteczek organicznych. Pojawienie się tych maksimów ma świadczyć o istnieniu utajonego naboju elektrycznego (analogicznego do utajonego ciepła przemian fazowych), zużywanego do ładowania powierzchni granicznej podczas desorbpcji bez zmiany potencjału.

Pierwszą teorią adsorbpcji cząsteczek organicznych na powierzchni rtęci opracował Frumkin [85], dalszą Butler [86], a także Lorenz i Mückel [87-90], którzy izotermę adsorbpcji wyprowadzili z pojemności warstwy podwójnej w zależności od potencjału adsorbpcji i desorbpcji; a oto równanie tej izotermy, przypominające izotermę Langmuira:

$$\frac{r}{r_m} = \theta = \frac{1}{1 + \frac{k_d}{k_a} \cdot \frac{1}{C_0}} \quad (16)$$

- Γ - zagęszczenie adsorbowanej substancji na powierzchni granicznej,
- Γ_m - jw., ale w stanie wysycenia,
- θ - stopień pokrycia powierzchni granicznej,
- C₀ - stężenie adsorbowanej substancji w roztworze elektrolitu,
- k_a, k_d - stałe adsorpcji i desorpcji, zależne od potencjału.

Lorenz i Möckel [87, 88] stwierdzili, że z impedancji warstwy podwójnej można wnosić o kinetyce adsorpcji.

Frumkin i Melik-Gajkazjan [91] dla prądu zmiennego o różnej częstotliwości wyprowadzili równanie określające zależność szybkości adsorpcji od zmian przykładanego napięcia, rozpatrując ogólną szybkość adsorpcji jako sumę szybkości dyfuzji i właściwej adsorpcji cząsteczek organicznych.

Podział i rola substancji powierzchniowo-aktywnych w polarografii

Substancje wykazujące zdolność do zagęszczania się na powierzchni granicznej fazy ciekłej i znacznego obniżenia jej napięcia powierzchniowego nazywają się substancjami powierzchniowo-aktywnymi. Takimi są związki organiczne o niesymetrycznej i polarnej budowie cząsteczki. (Niektóre związki o symetrycznej i niepolarnej strukturze drobin również obniżają napięcie międzyfazowe rtęć/roztwór, ale w niewielkim stopniu [92, 93]).

Substancje powierzchniowo-aktywne dzielą się na ogólne dwie grupy: jonowe i niejonowe; substancje jonowe dzielą się na kationo- i aniono-czynne [44, 94-97].

Wpływ substancji powierzchniowo-aktywnych na procesy elektrodowe przebiegające na powierzchni kropłowej elektrody rtęciowej, mimo wielokrotnych badań, nie został jeszcze należycie wyjaśniony. Poza tym należy zaznaczyć, że prawie wszystkie dotychczasowe badania dotyczą zachowania się jonów nieorganicznych. Odpowiedni przegląd literatury można znaleźć w niektórych artykułach [98-100] i podręcznikach [11, 25]. Uogólnienie wyników dotychczasowych badań znalazło swój wyraz w kilku hipotezach i teoriach wyjaśniających mechanizm wpływu związków powierzchniowo-aktywnych na prądy graniczne [101-105]. Np. według Heyrovsky'ego i Matyaša [101] warstwa adsorpcyjna nie wpływa na dyfuzję, ale utrudnia powstawanie i przebieg reakcji chemicznej - dysmutacji jonów. Łoszkariw i Kriukowa [102] uważają, że związki powierzchniowo-aktywne tworzą na powierzchni rtęci gęstą jednocząsteczkową warstwę, przez co powstaje przy tej powierzchni bariera potencjału powodująca odpychanie jonów; zdolność jonów do przenikania przez warstwę adsorpcyjną ma zależeć od ładunku i promieni jonów [103]. Izgaryszew i Gorbaczew [104] dopatrują się przyczyn nadnapięcia

wydzielania jonów w możliwości tworzenia przez nich kompleksów adsorpcyjnych z cząsteczkami substancji powierzchniowo-aktywnych.

Kemula i Weroński [92, 93, 105] w wyniku własnych badań doszli do wniosku, że przebieg reakcji elektrodowych na powierzchni rtęci w obecności substancji powierzchniowo-aktywnych jest złożony i że poglądy i teorie poprzedników nie mogą mieć znaczenia ogólnego, ponieważ obejmują tylko pewne szczególne przypadki. Wykazali oni, że tworzenie się zaadsorbowanej warstwy substancji powierzchniowo-aktywnej na granicy faz rtęć/roztwór elektrolitu, jej własności i wpływ na zachowanie się depolaryzatorów zależą od względnych wartości energii adsorpcji, kohezji składników obecnych w roztworze i od potencjału polaryzacji; kinetyka tworzenia się warstwy adsorpcyjnej również winna wywierać wpływ na procesy elektrodowe.

Jonowe substancje powierzchniowo-aktywne zdolne do agregowania się w micela określa się mianem elektrolitów koloidalnych. Są to związki, których drobiny zawierają zwykle (oprócz odpowiedniej grupy funkcjonalnej) 12-20 atomów węgla; w roztworach wodnych posiadają one wybitne własności pianotwórcze, zwilżające i emulgujące. Substancje te wykazują szczególną zależność niektórych własności fizycznych (np. przewodnictwa elektrycznego, napięcia powierzchniowego, własności osmotycznych i in.) od wartości krytycznego stężenia micelarnego. Tworzące się micela występują w układach o szybko ustalającej się równowadze termodynamicznej z ich prostymi jonami. Obecnie przeważa pogląd, że zjawiska powierzchniowe roztworów elektrolitów koloidalnych wywołane są oddziaływaniem niezasocjowanych jonów tzn., że micela nie biorą bezpośrednio udziału w tworzeniu się powierzchni lub zaadsorbowanego filmu. Mają one znaczny ładunek wypadkowy, ponieważ agregacji ulega jon o długim łańcuchu, jony zaś o przeciwnym znaku nie skupiają się w agregaty. Ten wypadkowy ładunek nie jest jednak tak wielki jak należałoby się spodziewać ze stopnia agregacji, ponieważ część jonów przeciwnego znaku zostaje zasocjowana na granicy "faz" micela/roztwór [44, 94-97]. Budowa miceli nie jest jeszcze dobrze poznana. Przez długi czas była ona tematem licznych polemik. Hartley [106] proponował kulisty kształt. McBain [107] uważał że micela mają budowę warstwową, Harkins [108] rozważał możliwość miceli cylindrycznej. Obecnie uważa się, że micela zbudowana jest z kilkudziesięciu jednostek monomeru, charakteryzuje się częściowo wydzieloną warstwą jonów o znaku przeciwnym i kształt ma zbliżony do kuli. Powstaje ona po przekroczeniu stężenia krytycznego, które ogólnie leży w zakresie 0,0003-0,03 n tj. 0,01-0,7%. Tworzenie się jej warunkowane jest też wysokością temperatury; poniżej tzw. temperatury Krafta raczej zachodzi wytrącanie się elektrolitu koloidalnego niż tworzenie się miceli.

Zgodnie z podziałem substancji powierzchniowo-aktywnych elektrolity koloidalne dzielą się na kationo- i aniono-czynne. Do tej drugiej grupy należą sole naturalnych kwasów tłuszczowych czyli mydła, a także odpowiednie substancje syntetyczne z grupy detergentów. Znajdują one liczne zastosowania i przybierają różne nazwy [44, 94-97]. Strukturę zaadsorbowanych

warstw elektrolitów koloidalnych anionoczynnych badali Eda i Tamamushi [109, 110]; znaleźli oni ścisłą zależność pomiędzy hydratacją kationów i ich zdolnością ekranowania na ładunek warstwy zaadsorbowanej, a także wskazali na istnienie znacznych sił spójności pomiędzy łańcuchem alkilowym elektrolitu koloidalnego a powierzchnią graniczną rtęć/roztwór.

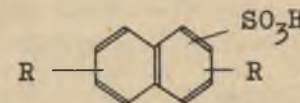
Hamowanie procesów elektrodowych i deformacje krzywych polarograficznych przez substancje powierzchniowo-aktywne znalazły praktyczne zastosowanie do polarograficznego oznaczania składników mieszaniny o podobnych potencjałach półfali; szczególnie wygodnie jest w ten sposób rozdzielić kation od anionu, redukując się przy tym samym potencjale [11, 111]. Collichman [112] oraz Meites i Meites [113] wykazali, że przez pomiar tłumienia maksimum np. odpowiedniego jonu metalicznego można oznaczyć krytyczne stężenie micelarne danej substancji powierzchniowo-aktywnej. Hubbard i Reynolds [114] stwierdzili, że oznaczenie takie można przeprowadzić na podstawie zależności potencjału półfali lub natężenia prądu dyfuzyjnego odpowiedniego jonu metalicznego od stężenia badanej substancji powierzchniowo-aktywnej.

Wpływ substancji powierzchniowo-aktywnych na polarograficzne zachowanie się tlenu i nadtlenu wodoru badano już kilkakrotnie. Już w r. 1932 Petraček [cyt. za 2] zastosował dodatek kamfory w celu polepszenia kształtu fali nadtlenu wodoru. Później w tym samym celu Semerano [115] użył elektrolitu koloidalnego Aerozolu OT (tzn. soli sodowej sulfobursztynianu dwuoktylowego). Brdička i Wiesner [116], a także Koltzoff i May [cyt. za 9] zauważyli, że pod wpływem niektórych substancji powierzchniowo-aktywnych fale tlenu ulegają przesunięciu. Kemula [117], a później także Kemula i Weroniński [93] wykazali, że niektóre substancje powierzchniowo-aktywne (jodeczyna, kamfora) nie tylko tłumią maksimum tlenowe, ale także wyraźnie zmieniają kształt krzywej polarograficznej tlenu; na przedstawionych przez nich krzywych fala odpowiadająca drugiemu stopniowi redukcji tlenu ma kształt bardzo stromy. Bonting i Aussen [118] zauważyli, że niektóre detergenty adsorbujące się na powierzchni rtęci przesuwają fale tlenu i maksimum krzywej elektrokapilarnej; do tych badań użyli następujących substancji powierzchniowo-aktywnych: jako substancję niejonową Tween-80 (ester kwasu olejowego i sorbitu sprzężony z polioksyetylenem), jako substancję anionoczynną Teepol (alkilosiarczan sodu) i jako substancję kationoczynną Desogen (siarczan metyldodecylo-trójmetyloamoniowy).

Spośród wszystkich substancji powierzchniowo-aktywnych największe znaczenie przemysłowe mają elektrolity koloidalne aniono-czynne. Np. w przemyśle syntetycznego kauczuku i tworzyw sztucznych wiele z nich znalazło zastosowanie w procesach polimeryzacji jako emulgatory [44, 97, 119, 120]. Badanie ich wpływu na polarograficzne zachowanie się tlenu było podstawowym celem pierwszej części niniejszej pracy. (Częściowe wyniki tych badań już opublikowano [121]).

Nekal BX i jego oznaczanie

Sole sodowe kwasów alkilonaftalenosulfonowych używane są w przemyśle pod różnymi nazwami np. nekali. Dwubutylo- lub dwuizobutylo-naftalenosulfonian sodu (a raczej mieszanina ich izomerów) znany bywa jako Nekal BX (lub Nekal S). Położenie grup alkilowych jak i sulfonowej u tych związków nie jest jeszcze dokładnie poznane.



Nekale są substancjami powierzchniowo-aktywnymi o charakterze aniono-czynnym. Ze względu na wybitne własności pianotwórcze, emulgujące i zwilżające stosuje się je w przemyśle włókienniczym i przemyśle tworzyw sztucznych (głównie jako emulgator podczas produkcji kauczuku syntetycznego) [94, 96, 120].

Nekal działa szkodliwie na żyjące organizmy tak roślinne jak i zwierzęce (szczególnie trująco oddziałuje on na białka i enzymy). Np. jego stężenie wynoszące 30-40 mg/l jest już bardzo szkodliwe dla ryb, a 50-70 mg/l jest dla nich stężeniem śmiertelnym [122].

Oznaczenie nekali w przemyśle prowadzi się najczęściej przez a) ekstrakcję ich roztworów [120, 123], b) w sposób pośredni jako reszta suchej pozostałości po odliczeniu od niej osobno oznaczonych związków nieorganicznych [124], c) fotometrycznie z zastosowaniem błękitu metylenowego [125-128]. Oznaczenie nekalu można też przeprowadzić na podstawie jego reakcji z chlorowodorkiem p-toluidyny; uwolniony HCl i niezwyty chlorowodorek odmiareczkowie się w obecności odpowiedniego wskaźnika lub konduktometrycznie [129]. Poza tym istnieje możliwość identyfikacji nekalu na podstawie jego reakcji z H_2SO_4 i HNO_3 [130], a także przy pomocy chromatografii bibułowej [131].

Do czasu opublikowania przedstawionej tu pracy [132, 133] nie było polarograficznych badań nekalu.

W r. 1954 Lewin i Szestow [134] opublikowali wyniki badań polarograficznych niektórych związków arylosulfonowych. Wśród tych związków badali oni kwas 1,3-benzenodwusulfonowy i kwas 1- a także 2-naftalenosulfonowy. Pierwszy z wymienionych był polarograficznie nieaktywny, a dwa następne charakteryzowały się jedną falą odpowiadającą redukcji przebiegającej w pierścieniach naftalenowych. Potencjał półfali zarówno dla kwasu 1- jak i 2-naftalenosulfonowego wynosił $E_{1/2} = -2,48$ V. Do tych badań stosowano jako roztwór podstawowy $(C_2H_5)_4NJ$ w 50% etanolu. Na podstawie uzyskanych wyników doszli oni do wniosku, że grupa $-SO_3H$ jest polarograficznie nieczynna.

W r. 1957 Szestow i Osipowa [135] przedstawili wyniki polarograficznego badania procesu sulfonowania benzenu, toluenu

i naftalenu. Wśród badanych substancji znajdowały się kwasy arylosulfonowe jedno, dwu, trój i czterofunkcyjne, nie zawierające grupy sulfonowej $-SO_2-$ zawsze aktywnej polarograficznie. Do badań stosowano jako roztwór podstawowy $(C_2H_5)_4NOH$ w wodzie. Kwasy benzeno- i tolueno-sulfonowe bez względu na ilość grup $-SO_3H$ były polarograficznie nieaktywne, nawet jeżeli jeden z wodorów pierścienia aromatycznego podstawiony był chlorem. Kwasy naftalenu jednosulfonowe charakteryzowały się jedną falą, przy czym dla kwasu 1-naftalenosulfonowego $E_{1/2} = -2,18 V$, a dla kwasu 2-naftalenosulfonowego $E_{1/2} = -2,26 V$.

Obecność w cząsteczce kwasu naftalenosulfonowego więcej aniżeli jednej grupy $-SO_3H$ najczęściej była przyczyną powstawania dodatkowych fal polarograficznych. Na tej podstawie autorzy wspomnianej pracy [134] wywnioskowali, że grupy $-SO_3H$ w kwasach naftalenosulfonowych ulegają w badanych warunkach redukcji polarograficznej.

Poza tym w r. 1963 ukazała się publikacja dotycząca polarograficznego badania kompleksów jakie tworzy błękit metylenowy z detergentami aniono-czynnymi [136].

Autor przedstawionej tu pracy postawił sobie za cel odpowiedniej części pracy, rozstrzygnąć czy grupa $-SO_3H$ w kwasie naftalenosulfonowym jest aktywna polarograficznie i opracować polarograficzną metodę oznaczania Nekalu BX.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki

Nekal BX $(C_4H_9)_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot SO_3Na$ - produkt techniczny oczyszczony przez kilkakrotne rozpuszczanie w alkoholu n-propylowym, sączenie i odparowanie rozpuszczalnika.

Alkiloarylosulfonian sodu o wzorze $C_{13-14}H_{27-29} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$ produkt techniczny.

Mersolan sodu $C_{15-18}H_{31-37} \cdot SO_3Na$, stearynian potasu $C_{17}H_{35}$.

.COOK, palmitynian potasu $C_{15}H_{31} \cdot COOK$, oleinian potasu $C_{17}H_{33}$.

.COOK, laurylosiarczan potasu $C_{12}H_{25}O \cdot SO_3K$, emulfor O i saponinę otrzymano jako produkty czyste z Laboratorium Tworzyw Sztucznych ZNB Zakładów Chemicznych Oświęcim.

Mydła kalafoniowe (potasowe), sporządzone z kalafonii surowej i różnie zmodyfikowanej otrzymano z Laboratorium Polimeryzacji Emulsyjnej ZNB Zakładów Chemicznych Oświęcim.

Żelatyna cz.

Woda utleniona 30% H_2O_2 cz.d.a.

p-Toluenosulfonian czterometyloamoniowy $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot N(CH_3)_4$ otrzymano w roztworze przez potencjometryczne zmiareczkowanie wodnego roztworu kwasu p-toluenosulfonowego (BDH-Anglia) przy pomocy wodorotlenku czterometyloamoniowego (BDH-Anglia). 2-Naftalenosulfonian czterometyloamoniowy $C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot N(CH_3)_4$ otrzymano w roztworze przez potencjometryczne zmiareczkowanie wodnego roztworu kwasu 2-naftalenosulfonowego (słabo rozpuszczalnego) przy pomocy wodorotlenku czterometyloamoniowego.

Kwas 2-naftalenosulfonowy sporządzono metodą Witta [137]. Jodek czterobutyloamoniowy (Fluka-Szwajcaria) - oczyszczono własną szybką metodą [138].

N,N-Dwumetyloformamid (BDH-Anglia) oczyszczano sposobem poprzednio opisanym [139]. Czterohydrofuran, oczyszczano podobnie jak N,N-dwumetyloformamid.

H_3BO_3 cz.d.a., H_3PO_4 85% ch.cz., CH_3COOH lodowaty, KOH cz.d.a., LiCl cz. przekrystalizowano dodatkowo z wody.

Poza tym używano drobne ilości innych odczynników. Tlen z badanych roztworów usuwano, gdy było to potrzebne (zaznaczono w opisie), azotem z butli, oczyszczonym przez przepuszczenie go przez płuczki z alkalicznym roztworem pirogalolu i roztworem $KMnO_4$ lub przez rurkę miedzianą (spiralnie wygiętą) długości ok. 100 cm wypełnioną opiłkami Cu i ogrzaną do $400^\circ C$; stosowano także elektrolityczny wodór lub nasycony roztwór Na_2SO_3 .

Aparatura i warunki pomiarów

Stosowano polarograf typu Heyrovsky'ego LP55A o czułości galvanometru $3,5 \cdot 10^{-9} A/mm$. Charakterystyka użytej kapilary: Czas trwania kropli w 0,1 n KOH lub 0,1 n LiCl lub w mieszaninie: 10 ml 0,1 n LiCl + 1,2 ml nasyc. Na_2SO_3 + 0,2 ml 2% roztworu Nekalu BX przy potencjale 0 V wynosił $t = 4,0$ sek; wydajność $m = 2,2$ mg Hg/sek, wysokość słupa Hg $h = 450$ mm. Do badań w 0,1 m roztworze $(C_4H_9)_4NJ$ w N,N-dwumetyloformamidzie lub w czterohydrofuranie stosowano inną kapilarę, której czas trwania kropli przy 0 V $t = 3,8$ sek., wydajność $m = 1,6$ mg Hg/sek., $h = 450$ mm.

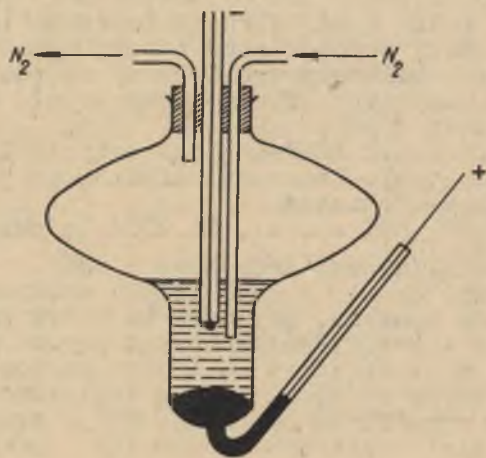
Do miareczkowań potencjometrycznych używano Titrographu TTT1 firmy Radiometer, stosując elektrodę kalomelową jako elektrodę odniesienia a elektrodę szklaną jako elektrodę wskaźnikową.

Do oznaczania napięcia powierzchniowego roztworów detergentów stosowano stalagmometr Traubego.

W przypadku potrzeby usuwania tlenu azotem lub wodorem z roztworów substancji pianotwórczych stosowano naczynko polarograficzne własnego pomysłu, przedstawione na rys. 1.

Do innych celów najczęściej używano naczynka Novaka [140]. Rejestrowano zwykle względem nasyconej elektrody kalomelowej; niektóre krzywe polarograficzne zdejmowano względem rtęci na dnie naczynka, ale wtedy potencjały korygowano o zmie-

rzony potencjał dna względem nasyconej elektrody kalomelowej. Odcięte rozmieszczano co 0,2 V; początek rejestracji od 0 V. Odchylenia od tego zaznaczono w opisach polarogramów. Temperatura pomiarów, zwykle $20 \pm 1^\circ\text{C}$.



Rys. 1. Naczynko polarograficzne do badania roztworów pianotwórczych

WYNIKI

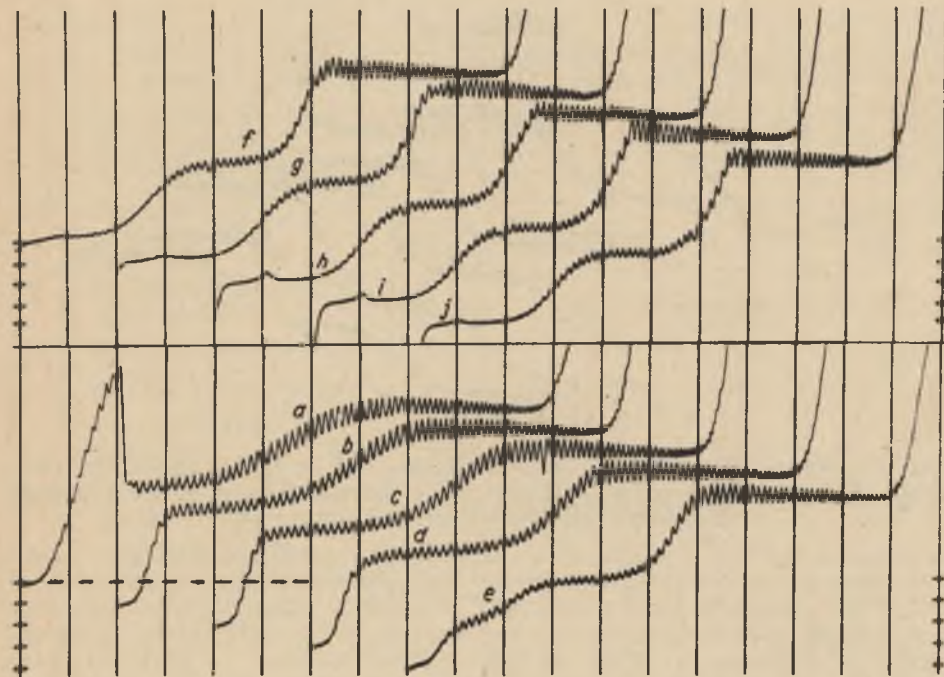
Badanie tlenu w obecności elektrolitów koloidalnych aniono-czynnych

W tej części badań z roztworów nie usuwano tlenu. Na wstępie obserwowano zachowanie się fal tlenu w roztworach buforowych Brittona-Robinsona, 0,1 n KOH i 0,1 n LiCl przy wzrastającym stężeniu elektrolitów koloidalnych.

Wyniki uzyskane dla mersolanu w 0,002 n KOH przedstawia rys. 2.

W miarę wzrostu stężenia dowolnej z badanych substancji powierzchniowo-aktywnych aniono-czynnych o charakterze elektrolitu koloidalnego fale tlenowe przesuwają się w kierunku potencjałów bardziej ujemnych; pierwsza fala o $E_{1/2}$ mniej ujemnym ulegała początkowo deformacji i tylko częściowo, przesunięciu, a fala odpowiadająca drugiemu stopniowi redukcji (druga fala tlenu) stawała się coraz bardziej stroma. Dla pew-

nych stężeń zjawiska te miały charakter graniczny. Podobne wyniki uzyskano dla wszystkich mydeł i detergentów aniono-czynnych. Dla stężeń bliskich granicznym uzyskano rezultaty widoczne na rys. 3 (w roztworach tych obecne były 0,01% żelatyny, co będzie wyjaśnione później).



Rys. 2. Wpływ mersolanu sodu na polarograficzną redukcję tlenu w 0,002 n KOH

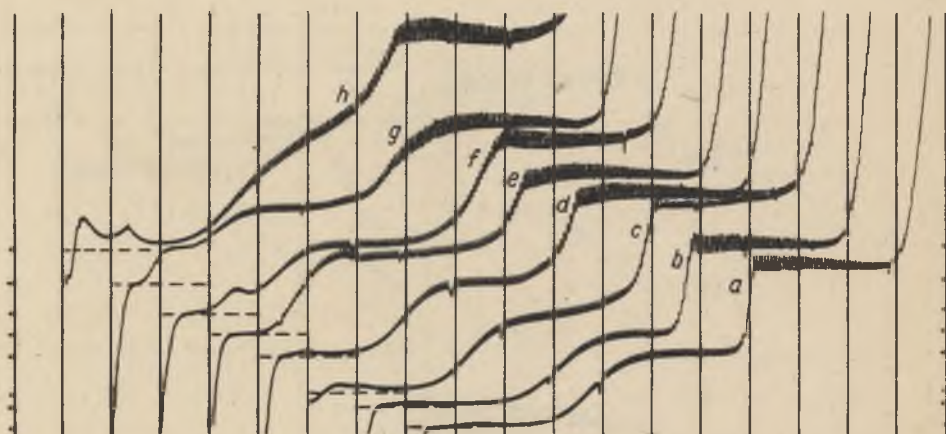
Krzywe: a - roztwór podstawowy, b - w obecności 0,0004%, c - 0,0012%, d - 0,0028%, e - 0,0073%, f - 0,015%, g - 0,052%, h - 0,124%, i - 0,288%, j - 0,530% mersolanu sodu. Linia przerywana = linia zerowa galvanometru dla krzywej a. Rejestrowano przy 1/50 czułości galvanometru

W zależności od rodzaju badanego elektrolitu koloidalnego suma wysokości obydwu fal tlenowych może być różna. W miarę wzrostu stężeń tych substancji zmienia się też stosunek obu fal. Dla stężeń prawie granicznych ilustruje to rys. 3 i tabela 1. Stosunek wysokości drugiej fali do pierwszej $\frac{I_2}{I_1}$ wyraża deformację wysokości obydwu fal tlenu i dlatego można nazwać go współczynnikiem deformacji.

W dalszych badaniach zajęto się głównie obserwacją drugiej fali redukcji tlenu; z powodu jej kształtu nazwano ją "spiętrzoną falą tlenu".



Graniczne potencjały półfali spiętrzonej fali tlenu, zmierzone w warunkach podanych dla rys. 3 dla wszystkich badanych powierzchniowo-aktywnych aniono-czynnych, zestawiono w tablicy 2.



Rys. 3. Polarogram tlenu w roztworze 0,1 n KOH w obecności różnych elektrolitów koloidalnych należących do związków powierzchniowo-aktywnych aniono-czynnych

Krzywe: a - 0,2% nekalu, b - 0,2% alkiloarylosulfonianu sodu, c - 0,2% mydła kalafoniowego, d - 0,2% mersolanu sodu, e - 0,014% palmitynianu potasu, f - 0,028% stearynianu potasu, g - 0,028% laurylosiarczanu potasu, 0,028% oleinianu potasu. Linie przerywane = linie zerowe galwanometru. Rejestrowano przy 1/50 czułości galwanometru

Zależność $E_{1/2}$ badanej fali od stężenia tych substancji ilustruje rys. 4. Gdy odcięte na polarogramach rozmieszczono co 0,10 V, pomiary spiętrzonej fali tlenowej bardzo rzadko dla tych samych warunków różniły się o $\pm 0,01$ V.

Dla porównania badano również wpływ na zachowanie się tlenu innych substancji powierzchniowo-aktywnych aniono-czynnych o mniejszej drobinie. M.in. badano benzenosulfonian sodu, 2-naftalenosulfonian sodu i krotonian sodu.

Obserwowane poprzednio zjawiska nie występują w tym przypadku wcale lub występują bardzo niewyraźnie. Podobny słaby wpływ wywierają również n-oktanol, jodek czterobutyloamoniowy lub benzen.

Natomiast wyraźny wpływ na zachowanie się tlenu zauważono dla substancji powierzchniowo-aktywnych niejonowych, ale zdolnych do występowania w roztworach wodnych w stanie koloidalnym. Substancje te przesuwają, ale nie spiętrzają wcale lub tylko w małym stopniu drugą falę tlenu. Tak zachowywały się emulfor O, saponina i żelatyna, co ilustruje rys. 5.

Tablica 1

Wysokość fal tlenu i ich stosunek (współczynnik deformacji fal-tlenowych), znalezione w 0,1 n KOH w obecności badanych mydeł i detergentów. (I+II) = suma wysokości fal, mierzona od linii zerowej galwanometru; II = wysokość odpowiadająca fali drugiego stopnia redukcji tlenu. Stężenia badanych substancji takie jak podano dla rys. 3

Lp.	Nazwa badanej substancji	Wysokość fal w μA			II
		(I+II)	II	(I+II)-II	(I+II)-II
1	Roztwór podstawowy (sam)	7,24	3,62	3,62	1,00
2	Stearynian potasu	7,21	4,25	2,96	1,44
3	Nekal BX	6,65	3,68	2,97	1,24
4	Alkiloarylosulfonian sodu	6,63	3,64	2,99	1,22
5	Mersolan sodu	6,65	3,50	3,15	1,11
6	Mydło kalafoniowe	7,82	3,97	3,85	1,03
7	Laurylosiarczan potasu	6,74	3,32	3,42	0,97
8	Palmitynian potasu	6,60	3,17	3,43	0,92
9	Oleinian potasu	8,98	3,06	5,92	0,52

Tablica 2

Graniczne $E_{1/2}$ spiętrzonej fali tlenowej (drugiego stopnia redukcji) wyznaczone doświadczalnie w obecności mydeł i detergentów w 0,1 n KOH

Lp.	Nazwa substancji	Znalezione doświadczalnie $E_{1/2}$ (V)
1	Nekal BX	- 1,38
2	Mydło kalafoniowe	- 1,36
3	Alkiloarylosulfonian sodu	- 1,34
4	Mersolan sodu	- 1,26
5	Oleinian potasu	- 1,30
6	Stearynian potasu	- 1,27
7	Palmitynian potasu	- 1,23
8	Laurylosiarczan potasu	- 1,13

Następnie dla badanych elektrolitów koloidalnych o charakterze substancji powierzchniowo-aktywnych oznaczono potencjały desorpcji metodą klasyczną, tj. metodą wyznaczania krzywej elektrokapilarnej [11, 43, 118]. W czasie pomiarów stosowano warunki podane przez Bontinga i Aussena [118], tzn. do roztworów elektrolitów zawierających badaną substancję powierzchniowo-aktywną wprowadzono 0,01% żelatyny.

Stwierdzono przy tym, że w przypadku nieobecności żelatyny podczas badania głównie mydeł (które gorzej tłumili maksimum tlenowe) na krzywej elektrokapilarnej występują zakłócenia uniemożliwiające poprawną interpretację, zgodnie z wynikami dawno już otrzymanymi przez Heyrovsky'ego i Simunka [3]. Oczywiście roztwory podstawowe służące do poprzednio przedstawionych oznaczeń $E_{1/2}$ drugiej fali redukcji tlenu zawierały również 0,01% żelatyny. Obecność żelatyny o tak niewielkim stężeniu była przyczyną bardzo nieznacznego rozmywania spiętrzonej fali tlenu, ale $E_{1/2}$ praktycznie nie ulegał zmianie.

Pomiar granicznych potencjałów desorpcji (dla stężeń podanych pod rys. 3) metodą krzywej elektrokapilarnej dla kilku z badanych substancji przedstawia rys. 6.

Uzyskane wartości potencjałów (średnie z 3 serii pomiarów) desorpcji metodą krzywych elektrokapilarnych dla wszystkich badanych substancji zestawiono w tabelicy 3.

Uzyskane metodą klasyczną wartości potencjałów desorpcji są zgodne (w granicach błędów doświadczalnego) z granicznymi wartościami $E_{1/2}$ spiętrzonej fali tlenu, uzyskanymi w tych samych warunkach, a przedstawionymi w tabelicy 2.

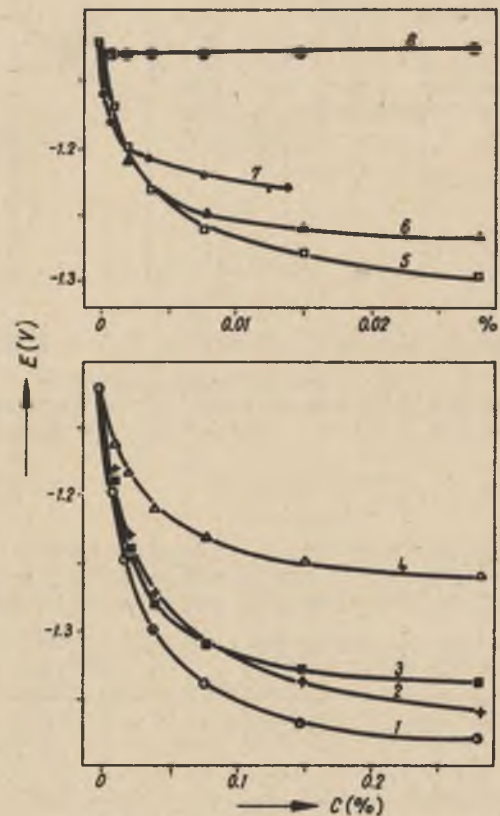
Na podstawie dalszych doświadczeń prowadzonych na odpowiednich roztworach wzorcowych stwierdzono, że dla ograniczonych zakresów stężeń można określić koncentrację badanych substancji za pomocą pewnych obliczeń na podstawie pomiaru ich potencjału adsorpcji (częściowo zasadę obliczeń podano w "Dyskusji wyników").

Dla nekalu znaleziono, że ten przedział stężeń wynosi 0,01–0,15%, a oznaczenie obarczone jest błędem $\pm 15\%$ (wzgl.). Przez wyznaczenie $E_{1/2}$ spiętrzonej fali tlenu oznaczono następnie potencjały desorpcji ok. 1% roztworów mydeł kalafoniowych w 0,1 n KOH; jednocześnie wyznaczono dla tych roztworów wartości napięcia powierzchniowego (metodą stalagmometryczną). Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 4.

Dwa ostatnie gatunki mydła (tablica 4) okazały się najlepszymi emulgatorami procesu polimeryzacji syntetycznego kauczuku butadienowo-styrenowego.

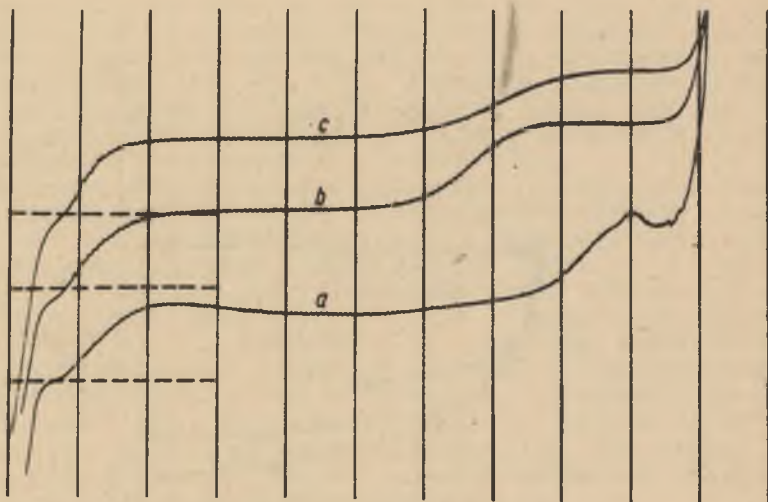
Na zakończenie tej części badań porównywano w obecności tych samych elektrolitów koloidalnych w 0,1 n LiCl zachowanie się tlenu i H_2O_2 . Część uzyskanych wyników reprezentuje rys. 7.

Poza tym doświadczalnie stwierdzono, że metanol, etanol lub N,N-dwumetyloformamid wprowadzone do roztworów badanych elektrolitów koloidalnych rozmywają spiętrzoną falę tlenu.



Rys. 4. Zależność potencjału półfali drugiego stopnia redukcji tlenu od stężenia badanych elektrolitów koloidalnych

Krzywe: 1 - nekal, 2 - mydło kalafoniowe, 3 - alkiloarylosulfonian sodu, 4 - mersolan sodu, 5 - oleinian potasu, 6 - stearynian potasu, 7 - palmitynian potasu, 8 - laurylosiarczan potasu. Badania przeprowadzono w 0,1 n KOH

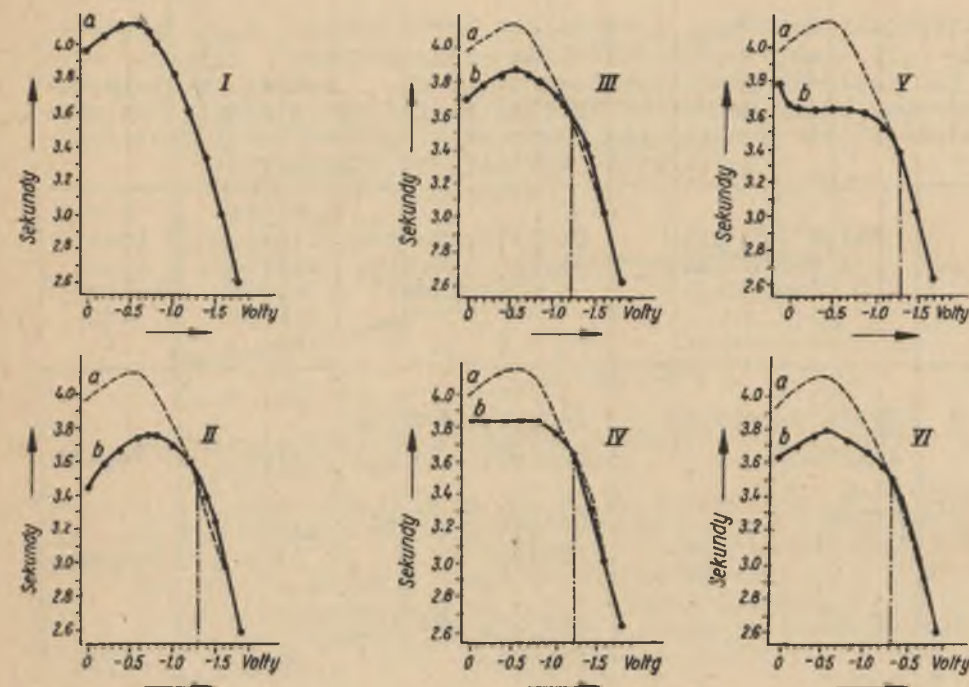


Rys. 5. Polarogram tlenu w roztworze 0,1 n KOH dla:
 a - 0,5% emulforu O, b - nasyconego roztworu saponiny, c -
 - 0,5% żelatyny. Rejestrowano przy 1/100 czułości galwanome-
 tru. Linie przerywane = linie zerowe galwanometru

Tablica 3

Graniczne potencjały desorpcji badanych mydeł i detergentów
 wyznaczone metodą krzywej elektrokapilarnej w roztworze 0,1 n
 KOH E_{des} oraz ich korelacja z odpowiednimi wartościami $E_{1/2}$
 spiętrzonej fali tlenu ($\frac{E_{des}}{E_{1/2}}$)

Lp.	Nazwa substancji	E_{des} (V)	$\frac{E_{des}}{E_{1/2}}$
1	Nekal BX	- 1,41	1,02
2	Mydło kalafoniowe	- 1,29	0,95
3	Alkiloarylosulfonian sodu	- 1,32	0,99
4	Mersolan sodu	- 1,24	0,98
5	Oleinian potasu	- 1,26	0,97
6	Stearynian potasu	- 1,22	0,96
7	Palmitynian potasu	- 1,23	1,00
8	Laurylosiarczan potasu	- 1,15	1,02



Rys. 6. Pomiar potencjałów desorpcji kilku elektrolitów ko-
 loidalnych, badanych metodą krzywej elektrokapilarnej

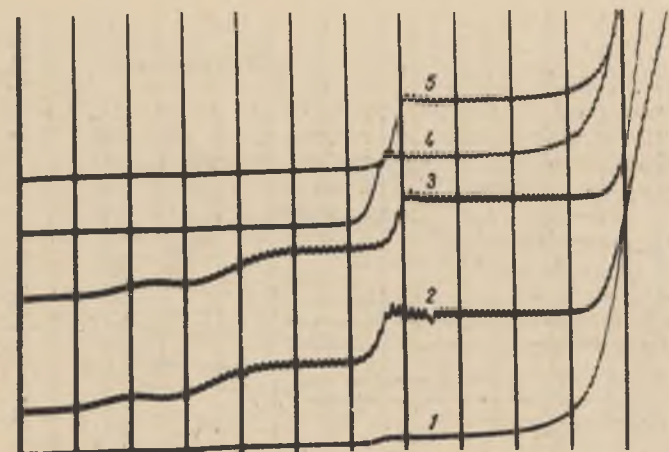
Krzywe: IIb, IIIb, IV, Vb, VIb, odnoszą się kolejno do: mydła
 kalafoniowego, mersolanu sodu, stearynianu potasu, nekalu i
 alkiloarylosulfonianu sodu o stężeniach takich samych jak po-
 dano dla rys. 3. Krzywe "a", to krzywe elektrokapilarne 0,1 n
 KOH zawierającego 0,01% żelatyny [118]. Na osi rzędnych umie-
 szczono czas trwania kropli, na osi odciętych potencjały. Punk-
 ty przecięcia się rzędnej (-.-) z osią odciętych odpowiadają
 potencjałom desorpcji

Tablica 4

Potencjały desorpcji (znajdzone przez pomiar $E_{1/2}$ spiętrzonej fali tlenu) 0,89% roztworów różnych mydeł kalafoniowych i ich napięcie powierzchniowe zmierzone metodą stalagmometryczną. Mydła ustawiono kolejno według wzrastającej ich przydatności jako emulgatorów w procesie polimeryzacji syntetycznego kauczuku butadienowo-styrenowego

Lp.	Nazwa lub symbol mydła kalafoniowego	Charakterystyka mydła (zwykle stosowana) ^{x)}	Napięcie powierzchniowe dyn/cm	Potencjał desorpcji V
1	Mydło z surowej kalafonii	E=23,0; LK=179; LZ=180; LJ=50,2	31,1	-1,42
2	KU 78	E=1,8; LK=154; LZ=172	31,1	-1,37
3	KU 37	E=14,3; LK=164; LZ=184	30,6	-1,36
4	KWC5	E=4,3; LK=168; LZ=182	29,8	-1,31
5	Mydło z kalafonii najskuteczniej uwodornionej	E=1; LK=154 LZ=160 LJ=10,0	28,9	-1,30

^{x)} E = absorpcja promieni o $\lambda = 240 \text{ m}\mu$ przez 1% roztwór o grubości warstwy 1 cm; LK = liczba kwasowa; LZ = liczba zmydlenia; LJ = liczba jodowa.



Rys. 7. Porównanie polarograficznego zachowania się tlenu i nadtlenu wodoru w obecności Nekalu BX

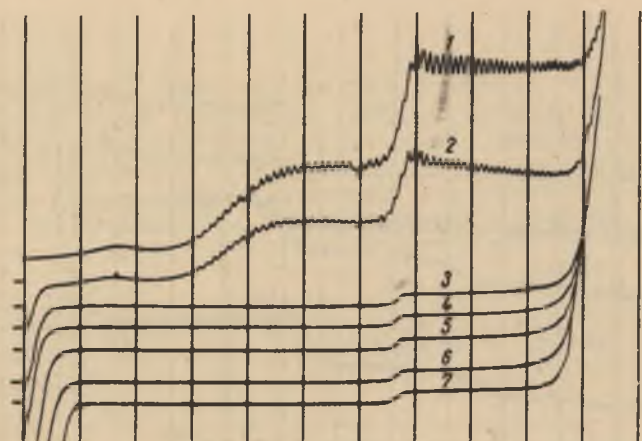
Krzywe: 1 - roztwór podstawowy tj. 10 ml 0,1 n LiCl zawierającego ok. 0,2% Nekalu BX po przepuszczeniu przez niego azotu przez 30 minut, 2 i 3 - jak poprzedni ale przed usunięciem tlenu, 4 i 5 - jak dla krzywej 1 ale po wprowadzeniu 0,001% H_2O_2 .
Krzywe: 1,2,4 - rejestrowano od 0 V względem nasyconej elektrody kalomelowej, krzywe: 3 i 5 od 0 V względem rtęci na dnie naczynia. 1/50 czułości galwanometru

Zachowanie się elektrolitów koloidalnych aniono-czynnych w nieobecności tlenu

Bezpośrednią przyczyną tej części badań był kształt krzywej 1 na rys. 7. W celu lepszego zorientowania się, na wstępie usuwano tlen za pomocą Na_2SO_3 z wodnego roztworu 0,1 n LiCl zawierającego ok. 0,2% Nekalu BX. Przedstawia to rys. 8.

Mała fala widoczna na rys. 8, mierzona nawet przy dużych czułościach galwanometru (np. 1/3) nie zmieniała swej wysokości przy dalszym wzroście stężenia Na_2SO_3 nawet po 2 godzinach, ani po dodatkowym przepuszczaniu przez badany roztwór (przez 1 godzinę) wodoru lub azotu. Ogrzewanie badanego roztworu przez 15 minut w temp. 100°C niczego także nie zmieniło. Występowanie tej fali w analogicznych warunkach obserwowano dla wszystkich badanych elektrolitów koloidalnych. Ilustruje to rys. 9.

Zaobserwowano, że żelatyna lub emulfor O nie wywołują tej małej fali. Występuje ona natomiast jako stosunkowo niska i rozmyta dla roztworów 2-naftalenosulfonianu sodu, n-butanolu i jodku czterobutyloamoniowego. Metanol, etanol lub N,N-dwumetyloformamid wprowadzone do roztworu wodnego zawierającego jakikolwiek z badanych elektrolitów koloidalnych rozmywają małą falę.



Rys. 8. Usuwanie tlenu z roztworu Nekalu BX, sporządzonego w 0,1 n roztworze LiCl

Krzywe: 1 - 10,0 ml 0,1 n LiCl + 2,0 ml 2,0% Nekalu BX, 2-7 po dodaniu kolejno 0,04 0,04 0,08 0,12 0,30 0,60 ml nasyczonego roztworu Na_2SO_3 . Czułość galwanometru: 1/50

W celu dokładniejszego scharakteryzowania małej fali mierzonej jej wysokość przy stężeniu granicznym (tj. takim powyżej którego wysokość małej fali już nie wzrasta) każdego z badanych elektrolitów koloidalnych, określono stosunek tej wysokości do wspólnej wysokości obydwu fal tlenowych (mierzonych przed jego usunięciem) i jej pochylenie. Uzyskane dane zestawiono w tabelicy 5.

Zjawisko występowania małej fali w obecności badanych mydeł i detergentów obserwowano tak w roztworach obojętnych jak zasadowych i kwaśnych, w roztworach niezbuforowanych (np. LiCl KOH, HCl) i buforowych (np. Brittona-Robinsona). Pochylenie jej jednak zależne było od składu roztworu.

Następnie badano wpływ stężenia elektrolitu koloidalnego na małą falę. Uzyskane wyniki dla Nekalu BX przedstawia rys. 10, a także tablica 6 i rys. 11 i 12.

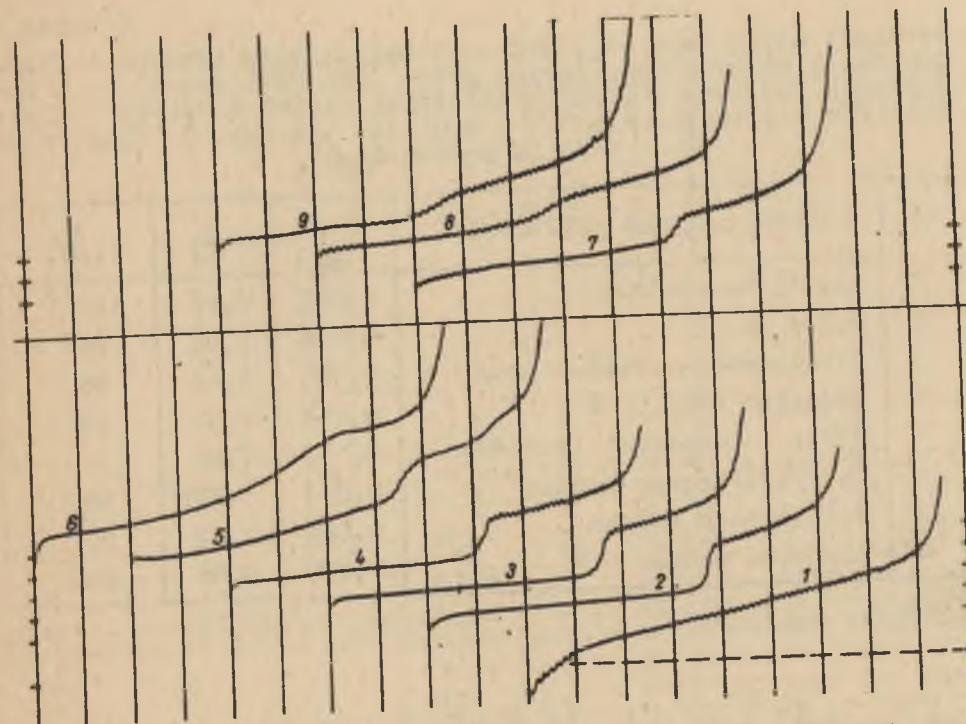
Roztwory, które odpowiadały krzywym 7 i 8 na rys. 10, były już mętne; obserwowano analogiczne zachowanie się mydła kalafoniowego.

W dalszych badaniach znaleziono, że wysokość małej fali jest wprost proporcjonalna do wysokości słupa rtęci; dla Nekalu BX przedstawia to rys. 13.

Zależność wysokości małej fali od temperatury dla roztworu Nekalu BX w 0,1 n LiCl przedstawiają dane zebrane w tabelicy 7.

Ze wzrostem temperatury $E_{1/2}$ małej fali przesuwają się w kierunku bardziej ujemnych potencjałów.

Podobne wyniki jak dla Nekalu BX uzyskano dla innych badanych elektrolitów koloidalnych aniono-czynnych.



Rys. 9. Polarogram roztworów elektrolitów koloidalnych przy ich stężeniach bliskich granicznemu w roztworach 0,1 n LiCl po usunięciu tlenu za pomocą Na_2SO_3

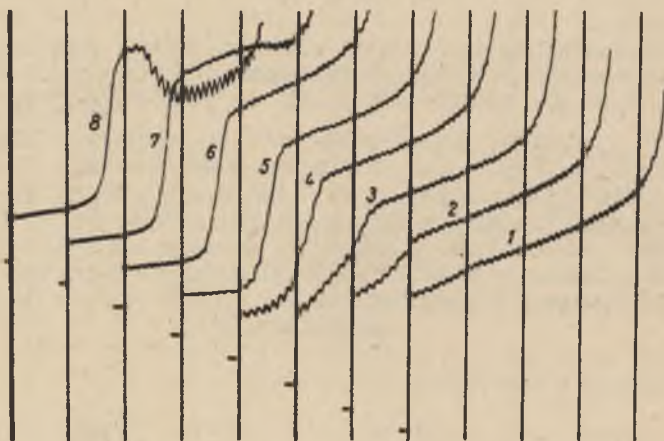
Krzywe: 1 - roztwór podstawowy tj. 10 ml 0,1 n LiCl + 1,2 ml nasyc. Na_2SO_3 , 2-9 - dla roztworu podstawowego zawierającego kolejno jedną z następujących substancji: 0,2% Nekalu BX, 0,2% alkiloarylosulfonianu sodu, 0,2% mersolanu sodu, 0,2% potasowego mydła kalafoniowego, 0,028% stearynianu potasu, 0,028% laurylosiarczanu potasu, 0,028% oleinianu potasu, 0,014% palmitynianu potasu. Rejestrowano od -0,18 V przy 1/5 czułości galwanometru

Tablica 5

Wysokość małej fali i_c , jej stosunek do sumy wysokości obydwu fal tlenowych (mierzonych przed jego usunięciem) p i pochYLENIE tej fali π , dla granicznych stężeń badanych elektrolitów koloidalnych w 0,1 n LiCl jak dla rys. 9. Tlen usuwano za pomocą Na_2SO_3

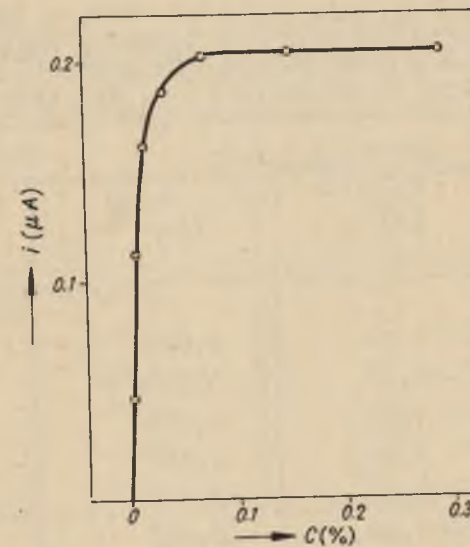
Lp.	Nazwa badanej substancji	i_c (μA)	p (%)	π (mV)
1	Stearynian potasu	0,206	2,86	180 ^{x)}
2	Nekal BX	0,194	2,92	24
3	Alkiloarylosulfonian sodu	0,163	2,46	28
4	Mersolan sodu	0,154	2,32	35
5	Mydło kalafoniowe (potasowe)	0,147	1,89	59
6	Laurylosiarczan potasu	0,094	1,39	40
7	Palmitynian potasu	0,084	1,27	95
8	Oleinian potasu	0,079	0,88	65

x) Wynik wątpliwy.

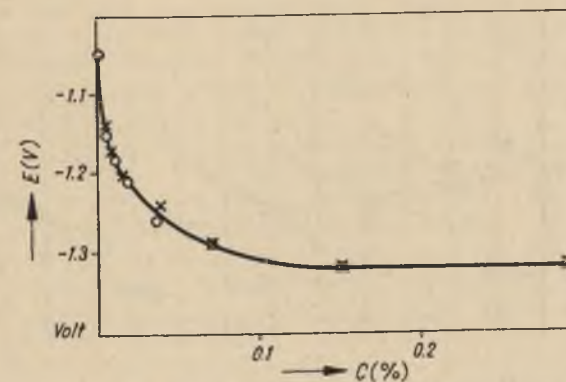


Rys. 10. Wpływ stężenia Nekalu BX na zachowanie się małej fali

Krzywe: 1 - roztwór podstawowy tj. 10 ml 0,1 n LiCl + 1,2 ml roztworu nasyc. Na_2SO_3 , 2-8 dla roztworów jak poprzednio zawierających kolejno 0,004 0,008 0,016 0,035 0,070 0,150 0,290% nekalu. Rejestrowano od -1,0 V, przy 1/3 czułości galwanometru



Rys. 11. Zależność wysokości małej fali od stężenia Nekalu BX obserwowana w 0,1 n LiCl po usunięciu tlenu strumieniem azotu

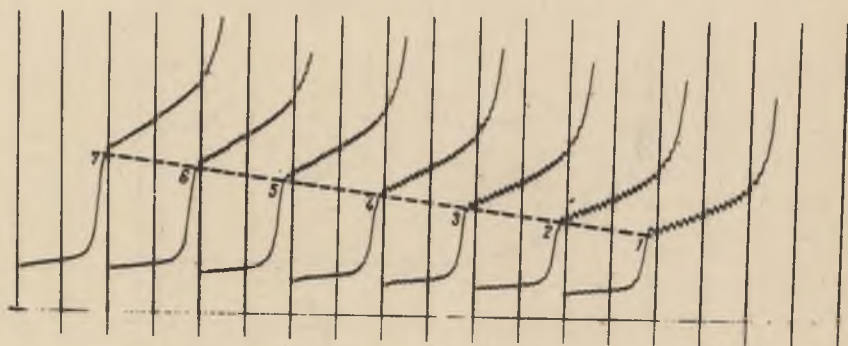


Rys. 12. Zależność $E_{1/2}$ fali drugiego stopnia redukcji tlenu (kółeczka O) i małej fali (krzyżyki x) uzyskanej po usunięciu tlenu strumieniem azotu, od stężenia Nekalu BX w 0,1 n LiCl

Tablica 6

Zależność $E_{1/2}$ małej fali, jej wysokości, a także $E_{1/2}$ fali drugiego stopnia redukcji tlenu od stężenia nekalu. Pomiar wykonywano w roztworze 0,1 n LiCl najpierw dla tlenu, a po jego usunięciu strumieniem azotu dla małej fali

Lp.	Stężenie nekalu %	Mała fala		$E_{1/2}$ fali II stopnia redukcji tlenu (V)
		$E_{1/2}$ (V)	i_c (μA)	
1	0	-	-	- 1,05
2	0,004	- 1,14	0,046	- 1,15
3	0,008	- 1,17	0,112	- 1,18
4	0,016	- 1,20	0,162	- 1,21
5	0,035	- 1,24	0,186	- 1,26
6	0,070	- 1,29	0,204	- 1,29
7	0,150	- 1,32	0,205	- 1,32
8	0,290	- 1,32	0,205	- 1,32



Rys. 13. Zależność wysokości małej fali od wysokości skupa rtęci

Skład badanego roztworu: 10 ml 0,1 n LiCl + 1,2 ml nasyconego roztworu Na_2SO_3 + 0,5 ml 2% roztworu Nekalu BX. Krzywe 1-7 - kolejno dla 330, 380, 430, 480, 530, 580, 630 mm Hg. Rejestrowano od -1,0 V, przy 1/3 czułości galvanometru

Tablica 7

Zależność wysokości (i_c) i współczynnika temperaturowego ($K_{temp.}$) małej fali od temperatury, obserwowane dla roztworu Nekalu BX jak dla rys. 13

Temperatura pomiaru $^{\circ}C$	i_c μA	$K_{temp.}$ w przedziale	
		0-50 $^{\circ}C$ $\frac{co}{10^8 C} \frac{10^8 C}{\% / ^{\circ}C}$	20-50 $^{\circ}C$ $\% / ^{\circ}C$
0	0,184	} 2,1	} 1,0
10	0,223		
20	0,255		
30	0,286		
40	0,310		
50	0,331		
		1,2	
		0,85	
		0,7	

Badanie i oznaczanie Nekalu BX

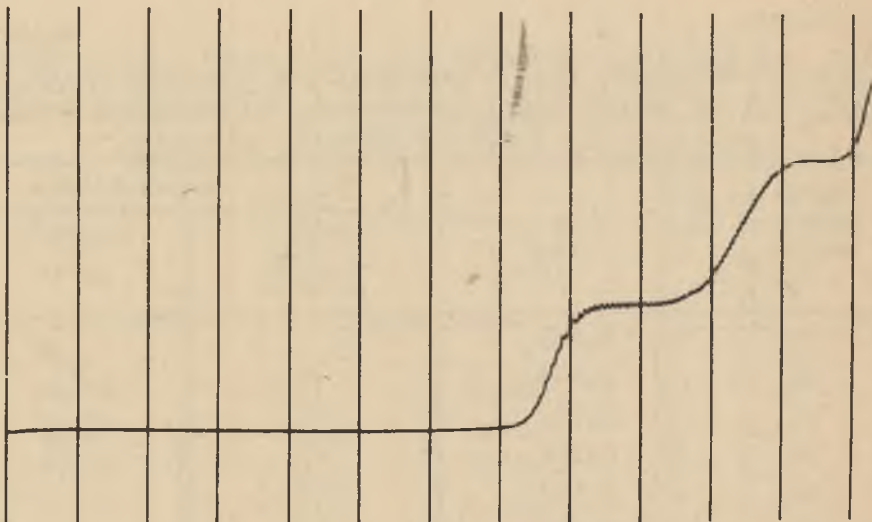
Spodziewając się aktywności polarograficznej Nekalu BX przy potencjałach poniżej - 2,0 V używano w tej części badań jako roztworu podstawowego 0,1 m $(C_4H_9)_4NJ$ w N,N-dwumetyloformamidzie.

Potencjał półfali dla pierwszej, bardziej dodatniej fali wynosił $E_{1/2} = - 2,04$ V i był zgodny z falą redukcji Na^+ , otrzymaną podczas badania Na_2SO_4 i NaCl (sole te nie rozpuszczają się w samym dwumetyloformamidzie, ale rozpuszczają się w jego mieszaninie z wodą).

Potencjał półfali drugiej, bardziej ujemnej, fali nekalu wynosił $E_{1/2} = - 2,58$ V. W tych samych warunkach znaleziono falę naftalenu o $E_{1/2} = - 2,52$ V, natomiast dla 2-naftaleno-sulfonianu sodowego zaobserwowano dwie fale o $E_{1/2} = - 2,04$ i - 2,52 V. Rezultaty tych badań ilustruje rys. 15.

Następnie próbowano rozstrzygnąć czy grupa $-SO_3-$ jest polarograficznie aktywna. Do tego celu nie można się było posłużyć solami nieorganicznymi kwasu p-toluenosulfonowego i kwasu 2-naftaleno-sulfonowego, ponieważ ewentualna fala redukcji $-SO_3-$ mogłaby się ukryć pod falą redukcji kationu. Najpierw więc zbadano zachowanie się wolnych kwasów sulfonowych. Część tych badań przedstawia rys. 16.

Badanie kwasu p-toluenosulfonowego w tych samych warunkach przyniosło zupełnie podobne rezultaty. Bardzo podobnie zachowywały się też kwasy nieorganiczne (HCl , H_2SO_4). Otrzymane w ten sposób wyniki nie dały żadnego rozwiązania badanego zagadnienia, ponieważ w tych warunkach nawet pierścienie naftale-



Rys. 14. Polarogram Nekalu BX oczyszczonego ze związków nieorganicznych. Rejestrowano po usunięciu tlenu strumieniem azotu od $-0,50$ V przy $1/100$ czułości galwanometru

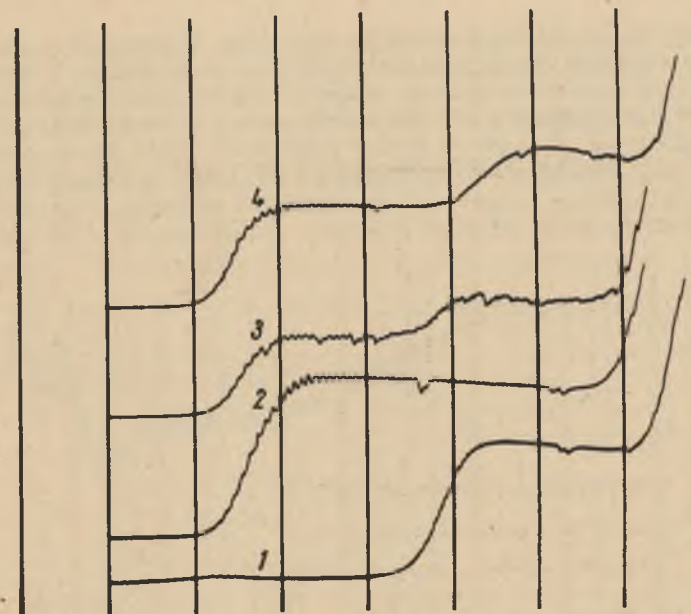
nowe nie objawiały swej polarograficznej poprzednio już zaobserwowanej (rys. 15) aktywności.

Zagadnienie ewentualnej aktywności grupy $-SO_3-$ udało się rozwiązać wprowadzając do roztworu podstawowego zupełnie objętną sól czteroalkiloamoniową kwasu p-toluenosulfonowego i kwasu 2-naftalenosulfonowego, ponieważ fale redukcji kationów tych soli nie zmieniają dostępnego do obserwacji polarograficznej zakresu potencjałów. Uzyskane rezultaty przedstawia rys. 17.

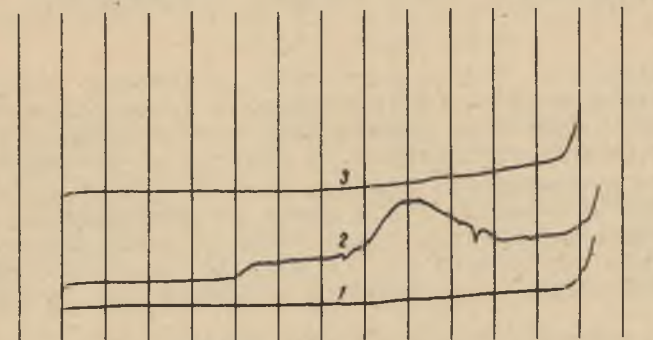
Jak wynika z rys. 17 grupa sulfonowa $-SO_3-$ w soli kwasu p-toluenosulfonowego i 2-naftalenosulfonowego jest polarograficznie nieaktywna. Fala widoczna na krzywej 3 (rys. 17) odpowiada redukcji zachodzącej w pierścieniach układu naftalenu, ma bowiem $E_{1/2} = -2,52$ V. Wydaje się, że kwas dwubutylnaftalenosulfonowy (jako odpowiednik Nekalu BX) zachowuje się podobnie.

Z danych tych wynika, że bardziej dodatnia fala Nekalu BX odnosi się do redukcji Na^+ pochodzącego z dysocjacji nekalu. Bardziej ujemna fala odpowiada redukcji zachodzącej w pierścieniach układu naftalenu.

Ta druga więc fala może służyć do oznaczania Nekalu BX mimo obecności innych, głównie nieorganicznych związków sodu. Ma ona charakter dyfuzyjny, ponieważ jej wysokość jest wprost proporcjonalna do kwadratowego pierwiastka z ciśnienia rtęci, a jej współczynnik temperaturowy wynosi $1,3\%$ na $1^\circ C$. Znaleziono także, że zależność wysokości tej fali nekalu od jego stężenia jest prostoliniowa.



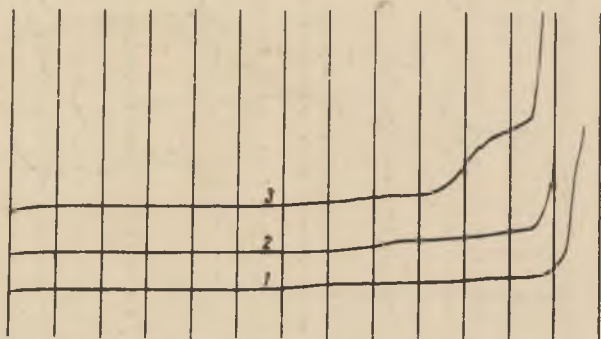
Rys. 15. Polarogram: 1 - naftalenu, 2 - NaCl (z dodatkiem wody), 3 - 2-naftalenosulfonianu sodu (nie dokładnie oczyszczonego od sodowych soli nieorganicznych), 4 - Nekalu BX (nie dokładnie oczyszczonego od sodowych soli nieorganicznych). Rejestrowano po usunięciu tlenu azotem od $-1,7$ V, przy $1/200$ czułości galwanometru



Rys. 16. Polarograficzne zachowanie się kwasu 2-naftalenosulfonowego

Krzywe: 1 - roztwór podstawowy tj. $2,0$ ml $0,1$ m $(C_4H_9)_4$ NJ w N,N-dwumetyloformamidzie, 2 - po wprowadzeniu do poprzedniego ok. $0,04$ ml $1,0\%$ roztworu kwasu 2-naftalenosulfonowego w wodzie, 3 - po wprowadzeniu do poprzedniego $0,10$ ml $0,1\%$ $(CH_3)_4$ NOH w wodzie. Rejestrowano po usunięciu tlenu strumieniem azotu, od $-0,5$ V przy $1/100$ czułości galwanometru

W dalszych badaniach okazało się, że oznaczanie nekalu z roztworów wodnych ograniczone jest rozkładem N,N - dwumetyloformamidu szczególnie pod wpływem obecnego w technicznym nekalu NaOH. Doświadczalnie stwierdzono, że wystarczy wprowadzić do 0,1 m $(C_4H_9)_4NJ$ w N,N-dwumetyloformamidzie około 4.10⁻⁴% NaOH, aby uniemożliwić obserwację bardziej ujemnej fali nekalu BX. Praktycznie ilość wprowadzonego wodnego roztworu ok. 1% technicznego nekalu BX nie powinna przekraczać 15% (obj.).



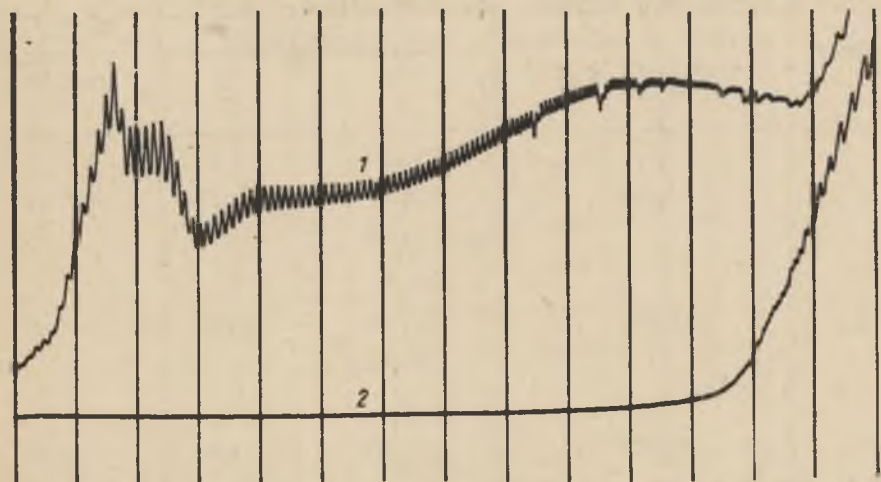
Rys. 17. Badanie polarograficznej aktywności grupy CO_3 -
Krzywe: 1 - roztwór podstawowy tj. 0,1 m $(C_4H_9)_4NJ$ w N,N-dwumetyloformamidzie, 2 - ok. 0,05% p-toluenosulfonianu czterometyloamoniowego, 3 - ok. 0,05% 2-naftalenosulfonianu czterometyloamoniowego. Rejestrowano po usunięciu tlenu azotem od -0,50 V przy 1/100 czułości galwanometru

W celu uniknięcia tego ograniczenia próbowano zastąpić N,N-dwumetyloformamid czterohydrofuranem. W literaturze nie znaleziono żadnej ilustracji pokazującej wygląd krzywej dla 0,1 m $(C_4H_9)_4NJ$ w czterohydrofuranie. W trakcie przygotowywania tego roztworu podstawowego okazało się, że jodek czterobutyloamoniowy nie rozpuszcza się w samym czterohydrofuranie. Aby umożliwić rozpuszczenie się odpowiedniej ilości tej soli należało najpierw wprowadzić ok. 3% wody do czterohydrofuranu. Polarogram tak uzyskanego roztworu podstawowego przedstawia rys. 18.

Badania zachowania nekalu BX przy użyciu 0,1 m roztworu $(C_4H_9)_4NJ$ w czterohydrofuranie wykazały, że ten roztwór jest gorszy ponieważ czterohydrofuran rozkłada się łatwiej od N,N-dwumetyloformamidu. Przedstawia to rys. 19.

Wobec tego zdecydowano się używać do oznaczania nekalu BX jako roztworu podstawowego 0,1 m $(C_4H_9)_4NJ$ w N,N-dwumetyloformamidzie.

Celem wypróbowania opracowanej metody porównano ją z metodą, opartą o oznaczenie suchej pozostałości [122]. Otrzymane rezultaty dla próbek technicznych roztworu nekalu przedstawia tablica 8. Ostatnie dwie próbki (IV i V) badano także przez dalsze kolejne 2 dni. Uzyskane średnie wyniki różniły się od danych tablicy 8 o $\pm 0,03\%$ zawartości nekalu BX.



Rys. 18. Polarogram roztworu 0,1 m $(C_4H_9)_4NJ$ w czterohydrofuranie zawierającym 3,0% wody

Krzywa: 1 - w obecności rozpuszczonego w roztworze tlenu, 2 - po usunięciu tlenu azotem. Rejestrowano od -0,60 V przy 1/200 czułości galwanometru

Analiza pojedynczej próbki metodą dotychczas stosowaną (w oparciu o oznaczenie suchej pozostałości) wymaga kilka godzin a metodą polarograficzną ok. 15 minut.

Poza tym stwierdzono, że pierwsza bardziej dodatnia fala nekalu BX (dla Na^+) ma również charakter dyfuzyjny, ale jest niższa od drugiej. Stosunek wysokości pierwszej fali do drugiej jest stały i wynosi I/II = 0,92. Jeżeli w roztworze poza nekalem BX znajdują się inne związki sodu, to wartość tego stosunku jest większa. Wzrost tego stosunku jest wprost proporcjonalny do wzrostu stężenia tych innych związków sodu. Z tego samego polarogramu więc, można obliczyć również zawartość innych związków sodu (raczej nieorganicznych) w przeliczeniu np. na Na_2SO_4 .

Opracowaną metodą polarograficzną można jeszcze oznaczyć ok. 0,01% nekalu BX zawartego w badanej próbce (tj. ok. 0,001% w roztworze badanym = roztwór podstawowy + badana próbka). Otrzymywane wyniki są powtarzalne w granicach $\pm 2\%$ względnych. Ta sama dokładność odnosi się do oznaczenia nieorganicznych soli sodu obok nekalu w badanej próbce.

Tablica 8

Analiza próbek roztworu technicznego Nekalu BX metodą opartą o oznaczanie suchej pozostałości i metodą polarograficzną. x_i - wyniki poszczególnych analiz, \bar{x} - średnia arytmetyczna 3 równoległych analiz tej samej próbki metodą polarograficzną

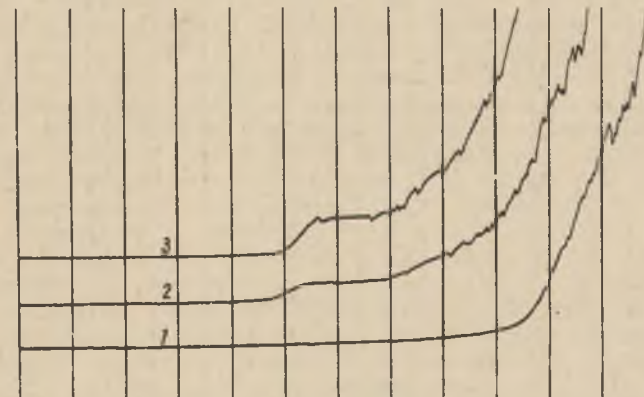
Nr próbki	Zawartość Nekalu BX, oznaczona metoda			Względna różnica wyników %
	Opartą o oznaczenie suchej pozostałości*) %	Polarograficzna		
		x_i %	\bar{x} %	
I	21,00	21,50	21,22	+ 1,0
		20,87		
		21,29		
II	28,81	28,36	28,35	- 1,6
		28,18		
		28,50		
III	25,10	24,05	24,32	- 2,7
		24,20		
		24,70		
IV	23,92	23,95	23,69	- 1,0
		23,60		
		23,52		
V	17,85	18,30	18,19	+ 1,9
		18,21		
		18,05		

*) Wyniki średnie, uzyskane z trzech równoległych oznaczeń.

Stężone roztwory Nekalu BX przed analizą należy rozcieńczyć wodą destylowaną najlepiej do stężenia ok. 1%. Roztwory zbyt rozcieńczone należy uprzednio zatężyć przez odparowanie lub ekstrakcję octanem etylu.

Przepis analityczny. Do naczynka polarograficznego wprowadzić 4,0 ml roztworu podstawowego tj. 0,1 m $(C_4H_9)_4NJ$ w dwumetyloformamidzie, a następnie 0,50 ml badanego roztworu Nekalu BX o stężeniu poniżej 1,0%. (Roztwory o stężeniu bliskim 0,01% Nekalu BX lub niższym należy przed tym zatężyć). Następnie należy usunąć tlen z badanego środowiska, najlepiej oczyszczonym azotem i przeprowadzić rejestrację (A) od -1,2 V

względem potencjału dna (tj. - 1,7 wzgl. nasyconej elektrody kalomelowej). Równolegle należy przeprowadzić rejestrację (B) dla wzorcowego roztworu nekalu, a także dla tego roztworu sporządzonego z użyciem roztworu Na_2SO_4 o znanym stężeniu, zamiast wody (rejestracja C).



Rys. 19. Polarograficzne badanie Nekalu BX przy użyciu jako roztworu podstawowego 0,1 m $(C_4H_9)_4NJ$ w czterohydrofuranie (z dodatkiem 3% wody)

Krzywe: 1 - roztwór podstawowy, 2 - 0,02% Nekalu BX i 8% wody, 3 - 0,04% Nekalu BX i 13% wody. Rejestrowano od -1,00 V, przy 1/200 czułości galwanometru po usunięciu tlenu azotem

Stężenie nekalu w badanym roztworze oblicza się prostą proporcją na podstawie wysokości fal o potencjałach bardziej ujemnych (z rejestracji A i B).

Stężenie innych związków sodu (raczej nieorganicznych) poza nekalem w przeliczeniu na Na_2SO_4 w badanym roztworze można obliczyć następująco:

Na podstawie wyników rejestracji: A i C oblicza się najpierw wartość stosunku wysokości fali o bardziej dodatnim $E_{1/2}$ do wysokości fali o bardziej ujemnym $E_{1/2}$: I/II. Znajdąc stężenie Na_2SO_4 w roztworze wzorcowym (rejestracja C) a, wartość stężenia X nieorganicznych soli sodu w przeliczeniu na Na_2SO_4 wynosi:

$$X = \frac{(I/II(A) - 0,92) a}{I/II(C) - 0,92} \%$$

I

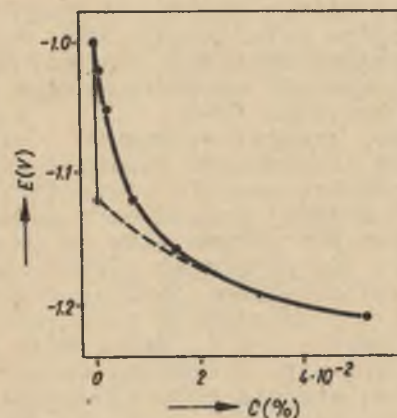
Obecność niektórych substancji powierzchniowo-aktywnych w roztworach wodnych elektrolitów jest przyczyną hamowania procesów elektrodowych tlenu na kropłowej elektrodzie rtęciowej. Działanie tych substancji uwidacznia się nie tylko zmianą napięcia powierzchniowego na granicy faz rtęć/roztwór, ale także w przesunięciu fal tlenowych. Maksimum krzywej elektrokapilarnej jednak nie we wszystkich badanych przypadkach przesuwają się w kierunku bardziej ujemnych potencjałów; szczególnie dyskusyjnym jest przypadek Nekalu BX, a także stearynianu potasu (rys. 6). Wpływ substancji powierzchniowo-aktywnej o charakterze elektrolitu koloidalnego aniono-czynnego na polarograficzną redukcję tlenu jest złożony. W przypadku bardzo małego stężenia wymienionego elektrolitu koloidalnego, gdy maksimum tlenowe zostaje zaledwie stłumione, pierwsza fala o bardziej dodatnim $E_{1/2}$ nie ulega zmianie, natomiast druga ulega stosunkowo gwałtownemu przesunięciu w kierunku potencjałów bardziej dodatnich. Po dalszym wzroście stężenia omawianej substancji powierzchniowo-aktywnej druga fala ulega stopniowemu przesunięciu w kierunku przeciwnym tj. w kierunku potencjałów bardziej ujemnych i jednocześnie staje się coraz bardziej stroma; przy jakimś granicznym stężeniu (różnym od stężenia odpowiadającego roztworowi nasyconemu) fala ta ulega maksymalnemu przesunięciu i staje się maksymalnie stroma. Pierwsza fala redukcji ulega deformacji i częściowemu, a potem całkowitemu przesunięciu dopiero od stężenia, przy którym położenie drugiej fali jest identyczne z początkowym; wówczas też staje się ona mniej stroma. Dla mersolanu dość wyraźnie ilustruje to rys. 2 i 20.

Stężenie, w którym najgwałtowniej zachodzą opisane zmiany w zachowaniu się pierwszej i drugiej fali tlenu odpowiada najgwałtowniejszym zmianom napięcia powierzchniowego badanego roztworu. Zgodnie z panującymi obecnie poglądami [44, 94 112-114] należy przypuszczać, że stężenie to jest identyczne z krytycznym stężeniem micelarnym badanego elektrolitu koloidalnego.

Pierwszy stopień redukcji tlenu na kropłowej elektrodzie rtęciowej przebiega po dodatniej stronie krzywej elektrokapilarnej. W obecności badanych elektrolitów koloidalnych, w miarę wzrostu ich stężenia, ta fala tlenu ulega przesunięciu w okolice zera elektrokapilarnej osiągając podobnie jak fala bardziej ujemna wartość graniczną (dla mersolanu widoczne to jest na rys. 2). Fala ta ze wzrostem stężenia badanych substancji powierzchniowo-aktywnych aniono-czynnych stawała się coraz to mniej stroma, co oznacza że odpowiadający jej proces elektrodowy został częściowo zahamowany.

Należy przypuszczać, że przyczyną takiego zachowania się pierwszej fali tlenu jest rosnąca grubość warstwy zaadsorbowanej ze wzrostem stężenia badanego elektrolitu koloidalnego,

w wyniku czego coraz bardziej utrudnione jest przenikanie cząsteczek tlenu do elektrody. Zachowanie się tlenu w tych warunkach niezgodne jest więc z sugerowanym przez Heyrovsky'ego i Matyja [101] mechanizmem zachowania się jonów.



Rys. 20. Zależność potencjału półfali drugiego stopnia redukcji tlenu od niewielkich stosunkowo stężeń mersolanu w 0,001n KOH (według rys. 2 dla wartości znalezionych dla krzywych a-g)

Specyficznej adsorpcji na granicy faz rtęć/roztwór ulegają przede wszystkim aniony i cząsteczki substancji organicznych. Zgodnie z tym pomiędzy powierzchnią graniczną a anionem elektrolitu koloidalnego aniono-czynnego występują znaczne siły wiążące [109, 110], co jest przyczyną utworzenia się szczególnie mocno przylegającej do powierzchni rtęci warstwy zaadsorbowanych anionów tego elektrolitu. Adsorbujące się aniony elektrolitu koloidalnego aniono-czynnego wypierają z powierzchni rtęci dipole wodne lub aniony nieorganiczne, a same ulegają orientacji skierowując się swą grupą funkcjonalną noszącą ładunek ujemny i zarazem mającą charakter hydrofilny, w kierunku roztworu [44], a łańcuchem alkilowym lub pierścieniem aromatycznym w kierunku rtęci; to jest jednocześnie przyczyną spadku pojemności warstwy podwójnej. Mechanizm ten jest zgodny z poglądami innych [85, 142, 143]. Ścisłe przylegająca do powierzchni rtęci ujemnie naładowana warstwa zaadsorbowanych anionów elektrolitu koloidalnego aniono-czynnego zahamowuje całkowicie w pewnym przedziale potencjałów proces elektrodowy odpowiadający drugiemu stopniowi redukcji tlenu.

W początkowej fazie wzrostu ujemnego potencjału kropłowej elektrody rtęciowej zaadsorbowana warstwa jako naładowana bardziej ujemnie od powierzchni rtęci jest przez nią przyciągana. W momencie gdy powierzchnia kropli osiąga wartość ujemnego ładunku równą ładunkowi warstwy zaadsorbowanej i jedno-

częście pokonane zostaną siły chemisorpcji, warstwa ta ulegnie gwałtownemu stosunkowo odepchnięciu (przy potencjale desorpcji). Na uwolnionej powierzchni elektrody zachodzi wtedy natomiast dotąd zahamowany proces elektrodowy, odpowiadający drugiemu stopniowi redukcji tlenu. Z tego powodu odpowiednia fala tlenowa (lub redukcji H_2O_2) na krzywej polarograficznej ma stosunkowo kształt bardzo stromy, szczególnie dla większych stężeń elektrolitu koloidalnego, gdy zaadsorbowana warstwa ma charakter wielomolekularny. Kapanie rtęci jest przyczyną małych zmian kompresji zaadsorbowanego filmu, jak to wykazali Laitinen i Marinaga [141].

Pominąwszy, niedość jeszcze dokładnie przebadany zakres bardzo niskich stężeń elektrolitu koloidalnego aniono-czynnego, w którym fala drugiego stopnia redukcji tlenu przesuwa się najpierw w kierunku bardziej dodatnich a potem przeciwnie w kierunku bardziej ujemnych potencjałów aż do osiągnięcia położenia początkowego, jej potencjał półfali przy dalszych stężeniach elektrolitu koloidalnego jest praktycznie równy potencjałowi desorpcji tej substancji powierzchniowo-aktywnej; świadczą o tym dane tablic 2 i 3. Można więc polarograficznie prościej i szybciej niż metodą krzywej elektrokapilarnej przez pomiar $E_{1/2}$ drugiego stopnia redukcji tlenu oznaczać potencjał desorpcji substancji powierzchniowo-aktywnych aniono-czynnych o charakterze elektrolitu koloidalnego.

Postulowany tu mechanizm redukcji drugiego stopnia tlenu w obecności substancji powierzchniowo-aktywnej jest zgodny z ogólnymi poglądami Frumkina [85], Łoszkariewa i Kriukowej [102, 103], a także Martirosjana i Kriukowej [144].

Krzywe przedstawione na rys. 4 jako krzywe potencjału desorpcji oznaczonego polarograficznie spełniają następujące równanie empiryczne:

$$E_{des} = \frac{c}{k_1 + k_2 c} + k_3 \quad (17)$$

gdzie:

E_{des} - potencjał desorpcji,
 c - stężenie substancji powierzchniowo-aktywnej aniono-czynnej o charakterze elektrolitu koloidalnego,

k_1, k_2, k_3 - stałe.

Wartość k_1 można znaleźć graficznie, jak to pokazano na rys. 21.

Ponieważ

$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha \quad (18)$$

gdzie:

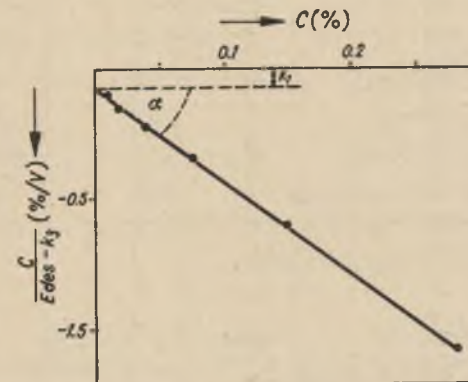
α - kąt nachylenia prostej,

wobec tego

$$k_2 = \frac{1}{E_{des} - k_3} - \frac{k_1}{c} \quad (19)$$

gdzie:

$\frac{c}{E_{des} - k_3} - k_1 = Y$ i $c = X$ są współrzędnymi dowolnego punktu prostej (rys. 21).



Rys. 21. Wyznaczanie współczynników równania (17) dla nekalu badanego w 0,1 n KOH (wg danych znalezionych dla krzywej 1 na rys. 4)

Stała k_3 dla wszystkich badanych elektrolitów koloidalnych w jednakowych warunkach ma jednakową wartość, a mianowicie równa się ona potencjałowi półfali drugiego stopnia redukcji tlenu mierzonego bez obecności substancji powierzchniowo-aktywnych w tym samym roztworze podstawowym. Dla 0,1 n KOH znaleziono, że $k_3 = -1,12$ V, dla 0,1 n LiCl $k_3 = -1,05$ V, a dla buforu Brittona - Robinsona o pH = 12 $k_3 = -1,10$ V. Wartości k_1 i k_2 wyznaczone dla wszystkich ośmiu elektrolitów koloidalnych w roztworze 0,1 n KOH zestawiono w tablicy 9. Posługując się równaniem (17) i danymi z tablicy 9, obliczono potencjały desorpcji dla wszystkich badanych elektrolitów koloidalnych w 0,1 n KOH, porównano je z danymi doświadczalnymi i zestawiono je w tablicy 10.

Tablica 9

Wartości stałych k_1 i k_2 dla badanych elektrolitów koloidalnych znalezione w 0,1 n KOH

Lp.	Nazwa badanej substancji	"Masa cząsteczkowa anionu" badanej substancji	k_1	k_2
1	Nekal BX	319	-0,075	-3,58
2	Mydło kalafoniowe	301 ^{*)}	-0,115	-3,78
3	Alkiloarylosulfonian sodu	339-357	-0,100	-4,09
4	Mersolan sodu	291-333	-0,190	-6,42
5	Oleinian potasu	281	-0,014	-5,32
6	Stearynian potasu	283	-0,011	-6,41
7	Palmitynian potasu	255	-0,013	-8,16
8	Laurylosiarczan potasu	265	-0,000	-100,00

^{*)} Dla anionu kwasu abietynowego.

Jak wynika z tablicy 10, można dla danego środowiska po wyznaczeniu stałych równania (17), na podstawie stężenia badanej substancji powierzchniowo-aktywnej aniono-czynnej obliczyć ze znaczną dokładnością ($\pm 0,01$ V) jej potencjał desorpcji. Na podstawie doświadczalnie wyznaczonego E_{des} można też obliczyć w sposób przybliżony stężenie badanego elektrolitu koloidalnego w roztworze.

W celu wzajemnego porównania różnych elektrolitów koloidalnych aniono-czynnych należy mierzyć polarograficznie potencjał desorpcji w jednakowych warunkach. Najkorzystniej jest w tym celu oznaczyć graniczny potencjał desorpcji $E_{1/2 gran}$ w warunkach granicznego stężenia c_{gran} badanej substancji, tj. przy takim stężeniu, przy którym fala drugiego stopnia redukcji tlenu jest już maksymalnie przesunięta. Można go również obliczyć przekształcając równanie (17) w postać

$$E_{1/2 gran} = \lim_{c \rightarrow c_{gran}} \frac{c}{k_1 + k_2 c} + k_3 \quad (20)$$

Jak to widoczne jest na rys. 4, c_{gran} dla Nekalu BX, mydeł kalafoniowych, alkiloarylosulfonianu i mersolanu nie przekra-

Tablica 10

Potencjały desorpcji (w woltach) wyznaczone doświadczalnie metodą polarograficzną (dla rys. 4) E_{desd} i obliczone z równania (17) przy użyciu stałych z tablicy 9 jako E_{deso} dla różnych stężeń c badanych elektrolitów koloidalnych, w 0,1 n KOH

Nazwa badanej substancji	c (%)	0,010	0,020	0,039	0,077	0,150	0,280
Nekal BX	E_{desd}	-1,20	-1,25	-1,30	-1,34	-1,37	-1,38
	E_{deso}	-1,21	-1,26	-1,30	-1,33	-1,37	-1,38
Mydło kalafoniowe	E_{desd}	-1,18	-1,23	-1,27	-1,31	-1,34	-1,36
	E_{deso}	-1,19	-1,22	-1,27	-1,31	-1,34	-1,36
Alkiloarylosulfonian sodu	E_{desd}	-1,19	-1,24	-1,28	-1,31	-1,33	-1,34
	E_{deso}	-1,19	-1,23	-1,27	-1,31	-1,33	-1,34
Mersolan sodu	E_{desd}	-1,16	-1,18	-1,21	-1,23	-1,25	-1,26
	E_{deso}	-1,16	-1,18	-1,21	-1,23	-1,25	-1,26
Oleinian potasu	c (%)	0,0010	0,0020	0,0039	0,0077	0,0150	0,0280
	E_{desd}	-1,17	-1,20	-1,23	-1,26	-1,28	-1,30
Stearynian potasu	E_{desd}	-1,17	-1,20	-1,23	-1,26	-1,29	-1,29
	E_{deso}	-1,17	-1,21	-1,23	-1,25	-1,26	-1,27
Laurylosiarczan potasu	E_{desd}	-1,18	-1,20	-1,23	-1,25	-1,26	-1,27
	E_{deso}	-1,13	-1,13	-1,13	-1,13	-1,13	-1,13
Palmitynian potasu	c (%)	0,0005	0,0010	0,0020	0,00385	0,0075	0,0140
	E_{desd}	-1,16	-1,18	-1,20	-1,21	-1,22	-1,23
	E_{deso}	-1,15	-1,17	-1,19	-1,21	-1,22	-1,23

cza 0,3%, dla oleinianu i laurylosiarczan 0,03%, a dla palmitynianu 0,015%. Graniczne potencjały desorpcji obliczone z wyrażenia (20) były zgodne z danymi doświadczalnymi tak w 0,1n KOH jak również w 0,1 n LiCl i roztworze buforowym Brittona-Robinsona o pH = 12.

Spośród badanych elektrolitów koloidalnych aniono-czynnych najbardziej ujemnymi potencjałami desorpcji charakteryzowały się związki, które obok łańcucha węglowego zawierały w cząsteczce układ aromatyczny (nekal, mydła kalafoniowe, alkiloarylosulfonian). W podobny sposób na potencjał desorpcji wpływała grupa sulfonowa. Zaznaczały również swój wpływ wiązania nienasycone obecne w drobinie badanego związku; łatwo to spostrzec porównując potencjały desorpcji mydła oleinowego i stearynowego. Tą ostatnią zależność potwierdzają też potencjały desorpcji mydeł kalafoniowych w różnym stopniu uwodornionych; te spośród nich które mają najmniej ujemny potencjał desorpcji nadają się najlepiej jako emulgatory w procesie polimeryzacji kauczuku syntetycznego.

Na podstawie wyznaczonych wartości współczynnika deformacji fal tlenu (tablica 1) można otrzymać inny obraz porównawczy dla badanych mydeł i detergentów, aniżeli dają nam wartości potencjałów desorpcji. Wprawdzie wartości tych współczynników obliczone dla różnych środowisk różniły się trochę między sobą, ale zawsze można było na podstawie otrzymanych wyników badane elektrolity koloidalne ustawić w ten sam szereg: oleinian < palmitynian < laurylosiarczan < abietynian (mydło kalafoniowe) < mersolan < alkiloarylosulfonian < nekal < stearynian.

Spiętrzenie drugiej fali redukcji tlenu, jak to wykazano doświadczalnie, nie charakteryzuje wyłącznie badanych elektrolitów koloidalnych należących do substancji powierzchniowo-aktywnych aniono-czynnych, ale dla tych substancji występuje ono ostrzej; dlatego nadaje się szczególnie do oznaczania ich potencjałów desorpcji.

Uwaga: Rok po opublikowaniu tej części pracy [121] tj. w r. 1964 Miller [145] ogłosił wyniki badań nad adsorpcją niektórych substancji powierzchniowo-aktywnych (kilku alkoholi o 4-8 C w drobinie i kwasu polimetakrylowego) na powierzchni granicznej rtęć/woda, oznaczając dla nich tzw. potencjał maksymalnej desorpcji z pomiarów pojemności różniczkowej podwójnej warstwy elektrycznej. Wykazał on graficznie, że potencjał ten leży bliżej maksimum krzywej elektrokapilarnej aniżeli potencjał maksymalnej pojemności.

W oparciu o izoterme Langmuira i jej modyfikację Frumkina wyprowadził on matematyczną zależność pomiędzy tym potencjałem desorpcji, energią adsorpcji i stężeniem substancji powierzchniowo-aktywnej. Potencjał maksymalnej desorpcji okazał się funkcją logarytmu stężenia, elektryczna część energii adsorpcji zaś funkcją ładunku powierzchni i lokalnych stałych dielektrycznych; nieelektryczna część energii adsorpcji zależy od długości łańcucha węglowodorowego w drobinie substancji powierzchniowo-aktywnej, a mianowicie z jego wzrostem o CH₂ ta część energii rośnie c wartość 1,5 kT.

Dla wszystkich badanych elektrolitów koloidalnych należących do grupy związków powierzchniowo-aktywnych aniono-czynnych obserwowano w roztworach elektrolitów o różnym składzie i pH, po usunięciu tlenu, falę katodową (nie będącą wynikiem procesu redukcji żadnej substancji), o stałej (dla danych warunków) i niewielkiej wysokości. Fali tej nie zauważono dla takich substancji wielkocząsteczkowych powierzchniowo-aktywnych niejonowych jak żelatyna i emulfor O. Natomiast zaobserwowano ją dla niektórych substancji powierzchniowo-aktywnych o małej stosunkowo cząsteczce i nie zaliczonych do elektrolitów koloidalnych jak np. n-butanol, n-oktanol, 2-naftalenosulfonian sodu i jodek czterobutyloamionowy. Wysokość małej fali nie zależała od sposobu usuwania tlenu z roztworu, jeżeli ten sposób należał do zwykle stosowanych (dodatek Na₂SO₃, strumień obojętnego gazu). Skład roztworu wpływał jednak na jej położenie.

Podobne zjawisko do małej fali, też w obecności substancji powierzchniowo-aktywnych, ale dla elektrody strumieniowej obserwowali Heyrovsky, Sorm i Forejt [146], a dokładnie badał je Valenta [147]. Autorzy ci określili to zjawisko jako skokową nieciągłość prądową, przy czym w ich warunkach zależna ona była od długości elektrody, szybkości i kierunku wypływania rtęci. Występowała tylko przy potencjałach leżących blisko maksimum krzywej elektrokapilarnej i wg Valenty przyczyną jego była mała adhezja roztworu do rtęci.

Substancje powierzchniowo-aktywne aniono-czyne (a raczej ich aniony) łącząc w sobie cechy anionów i cząsteczek organicznych szczególnie mocno adsorbują się na powierzchni rtęci w określonym zakresie potencjałów. Z tego powodu desorpcja zachodząca w wyniku odpychania elektrostatycznego przy odpowiednim potencjale desorpcji (leżącym zawsze po ujemnej stronie od zera elektrokapilarnego) ma stosunkowo gwałtowny przebieg. Jeżeli w roztworze nie ma tlenu lub innych cząsteczek redukujących się we wspomnianym zakresie potencjałów, na krzywej polarograficznej obserwuje się falę odzwierciedlającą te zmiany.

Jej E_{1/2} odpowiada dokładnie (średniemu) potencjałowi desorpcji badanej substancji powierzchniowo-aktywnej a jej wysokość jest miarą wzrostu pojemności podwójnej warstwy elektrycznej w czasie procesu desorpcji. Traktując wysokości tych fal jako zmianę prądu pojemnościowego i_c można obliczyć zmianę wspomnianej pojemności C_{des} z odpowiednio przystosowanego do tego celu równania Ilkoviča [148].

$$C_{des} = \frac{i_c}{0,85 \cdot E_z \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3}} \quad (21)$$

gdzie:

E_z - potencjał desorpcji (a raczej $E_{1/2}$ małej fali) mierzony względem potencjału zerowego,

t - czas trwania kropli,

m - wydajność kapilary.

Obliczone na podstawie wzoru (21) i danych tablicy 5 zmiany pojemności warstwy podwójnej w czasie desorpcji zestawiono wraz ze średnimi potencjałami desorpcji (a raczej wartościami $E_{1/2}$ małej fali) w tablicy 11.

Tablica 11

Średnie potencjały desorpcji E_z (tj. odpowiadające $E_{1/2}$ małej fali) mierzone względem potencjału zerowego i zmiany pojemności warstwy podwójnej w czasie procesu desorpcji C_{des} obliczone z danych rys. 9, tablicy 5 i za pomocą wzoru (21) dla badanych elektrolitów koloidalnych (w warunkach jak dla rys. 9)

Lp.	Nazwa substancji	E_z (V)	C_{des} ($\mu F/cm^2$)
1	Stearynian potasu	- 0,72	31,5
2	Nekal BX	- 0,78	27,4
3	Alkiloarylosulfonian sodu	- 0,76	23,5
4	Mersolan sodu	- 0,69	24,5
5	Mydło kalafoniowe (potasowe)	- 0,75	21,6
6	Laurylosiarczan potasu	- 0,71	14,4
7	Palmitynian potasu	- 0,54	15,6
8	Oleinian potasu	- 0,59	14,7

Wartości zmian pojemności warstwy podwójnej obliczone ze wzoru (21), a zestawione w tablicy 11 są zgodne w ogólnym znaczeniu z wartościami całkowitej pojemności warstwy podwójnej zwykle wyznaczanymi [26, 46, 63, 149].

W niektórych przypadkach (np. krzywe 5 i 6 na rys. 9 dla mydła kalafoniowego i stearynianu potasu) wartość prądu granicznego wraz z małą falą (prąd szczytkowy) obserwowana po usunięciu tlenu, była większa od prądu pojemnościowego zmierzzonego dla samego roztworu podstawowego. Przyczyny tego nie udało się wyjaśnić, być może była nią redukcja śladów zanieczyszczeń w badanym zakresie potencjałów.

Dla różnych elektrolitów koloidalnych mała fala wykazywała różne pochylenie (tablica 5). Na tej podstawie można dokonać

podziału badanych elektrolitów na dwie grupy. Do pierwszej z nich zaliczyć należy te, w obecności których powstająca mała fala charakteryzuje się pochyleniem $\pi < 50$ mV; na podstawie uzyskanych danych spośród 8 przebadanych substancji, do tej grupy należą 4 elektrolity koloidalne, akurat wszystkie o charakterze detergentów syntetycznych (zawierające w drobnie grupę funkcjonalną $-SO_3-$ lub $>SO_4$). Grupę drugą tworzą pozostałe elektrolity koloidalne, których mała fala charakteryzuje się pochyleniem $\pi > 50$ mV; do nich należą pozostałe 4 substancje należące do mydeł naturalnych (o drobinach charakteryzujących się grupami funkcjonalnymi - COO -).

Jak ilustruje to kształt małej fali dowolnej z badanych substancji, desorpcja zaadsorbowanych jej cząsteczek na powierzchni rtęci nie zachodzi przy jakimś ściśle określonym potencjale ale przebiega w pewnym zakresie potencjałów. Czym mała fala jest bardziej stroma tym mniejszy jest ten zakres potencjałów. Jej potencjał półfali dokładnie pokrywający się z $E_{1/2}$ fali drugiego stopnia redukcji tlenu (w tych samych warunkach), odpowiada więc średniemu potencjałowi desorpcji. Zależność $E_{1/2}$ małej fali od stężenia obecnego w roztworze elektrolitu koloidalnego aniono-czynnego wyrażają poprzednio wyprowadzone równania (17) i (20).

Mała fala powstająca w wyniku zmian prądu pojemnościowego i desorpcji zaadsorbowanych anionów elektrolitu koloidalnego (ewentualnie cząsteczek lub jonów innych substancji powierzchniowo-aktywnych) ma głównie charakter "fali pojemnościowej" ale także fali adsorpcyjnej. Temu obojętnemu charakterowi odpowiada przede wszystkim prostoliniowa zależność jej wysokości od wysokości słupa rtęci (rys. 13). Jej zależność od temperatury odpowiada cechom fali adsorpcyjnej; mianowicie współczynnik temperaturowy tej fali dla 20-50°C wynosi 1,0‰ na 1°C przy czym ze wzrostem temperatury maleje on. Szczególnie jednak charakter adsorpcyjny tej fali uwypukla się w zależności jej wysokości od stężenia badanych substancji powierzchniowo-aktywnych (rys. 11). Zależność tę można ująć równaniem empirycznym przypominającym równanie izotermy Langmuira:

$$i_c = \frac{c}{k_4 + k_5 c} \quad (22)$$

gdzie:

k_4, k_5 - stałe.

Równanie (22) daje wyniki zgodne z doświadczeniem. Graniczną wysokość fali i_{gran} dla danej substancji w określonych warunkach można obliczyć przekształcając równanie (22) w postać:

$$i_{gran} = \lim_{c \rightarrow c'_{gran}} \frac{c}{k_4 + k_5 c} \quad (23)$$

gdzie:

c'_{gran} - stężenie, przy którym nie zmienia się już wysokość obserwowanej fali,

$c'_{gran} < c_{gran}$, ponieważ na ogół dla wszystkich badanych elektrolitów koloidalnych małe fale wcześniej osiągały graniczną wysokość aniżeli graniczny potencjał półfali.

Podstawiając wyrażenie (22) do (21) otrzymuje się równanie określające zależność zmiany pojemności warstwy podwójnej w czasie desorpcji od stężenia elektrolitu koloidalnego anionoczynnego w roztworze:

$$C_{des} = \frac{c}{(k_4 + k_5 c) \cdot 0,85 \cdot E_z \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3}} \quad (24)$$

Badane substancje można ustawić w szereg według wzrastającej małej fali w sposób następujący: oleinian < palmitynian < laurylosiarczan < abietynian (mydło kalafoniowe) < merso-lan < alkiloarylosulfonian < nekal < stearynian. Kolejność wyrazów powyższego szeregu zgodna jest z kolejnością wyrazów w szeregu współczynników deformacji fal tlenowych wyprowadzonego poprzednio dla tych samych substancji powierzchniowo-aktywnych. Ciekawym jest, że w tej samej kolejności układają się ich zdolności do emulgowania przejawiające się w czasie procesu polimeryzacji chlorku winylu do polichlorku winylu.

W miarę wzrostu stężenia niektórych substancji powierzchniowo-aktywnych anionoczynnych w obecności Na_2SO_3 roztwór mętnieje, a nawet wytrąca się osad. Jest to przyczyną pojawienia się minimum na prądzie granicznym (rys. 10). Podobne zjawisko minimum na prądzie granicznym zaobserwowali już Kemula i Rakowska [150], ale dla innego układu i bez udziału substancji powierzchniowo-aktywnej.

III

Opracowano polarograficzną metodę oznaczania dwubutylonaftalenosulfonianu sodu (Nekalu BX) i nieorganicznych soli sodu obok siebie.

Nekal BX charakteryzuje się dwiema falami polarograficznymi o $E_{1/2} = -2,04$ V i $-2,58$ V. Obie mają charakter dyfuzyjny. Pierwsza o $E_{1/2}$ bardziej dodatnim posiada pochylenie 64 mV i odpowiada jednoelektronowej redukcji jonów Na^+ .

Druga fala mniej stroma o pochyleniu 115 mV, odpowiada redukcji zachodzącej w pierścieniach nadtalenowych. Obecność grup alkilowych jest przyczyną przesunięcia $E_{1/2}$ tej drugiej fali w stosunku do redukcji naftalenu o 0,006 V w kierunku potencjałów bardziej ujemnych i jednoczesnego rozmycia jej.

W badanych warunkach nie obserwuje się żadnego wpływu i aktywności grup sulfonowych $-SO_3-$, co jest zgodne z poprzednimi badaniami Lewina i Szestowa [133], a niezgodne z wnioskami Szestowa i Osipowej [134], wypracowanymi na podstawie badań w innych warunkach.

Stężenie Nekalu BX określa się na podstawie wysokości fali bardziej ujemnej, a stężenie nieorganicznych soli sodu na podstawie stosunku wysokości tych fal. Stosunek wysokości fali o $E_{1/2}$ bardziej dodatnim do drugiej fali dla stosunkowo czystego dwubutylonaftalenosulfonianu sodu wynosi: $I/II = 0,92$. Stosunek ten przyjmuje większą wartość w przypadku obecności innych związków sodu.

Przedstawioną tu metodą polarograficzną można oznaczyć jeszcze 0,01% Nekalu BX, a także 0,01% sodowych soli nieorganicznych w przeliczeniu na Na_2SO_4 . Osiągane wyniki różnią się przeciętnie o 2% względnych w stosunku do wyników osiągniętych metodą opartą o oznaczanie suchej pozostałości.

Ze względu na brak odpowiedniej próbki wzorcowej nie udało się ostatecznie ustalić w jakim stopniu przedstawiona w niniejszej pracy polarograficzna metoda oznaczania Nekalu BX w jego roztworach technicznych, obarczona jest błędem systematycznym. Powtarzalność wyników (dla tych samych próbek w ciągu trzech dni) i ich zgodność z wynikami otrzymanymi metodą opartą o oznaczanie suchej pozostałości (jest bardzo mało prawdopodobne aby dwie różne metody obarzone były jednakowym błędem systematycznym) pozwalają zaliczyć jej błędy przede wszystkim do błędów przypadkowych.

Do dokładniejszego scharakteryzowania metody polarograficznej za pomocą statystyki matematycznej [151-156] wykorzystano dane zawarte w tablicy 8.

Średnie odchylenie standardowe (średni błąd bezwzględny precyzji) dla serii n próbek, gdy dla każdej z nich wykonano k równoległych analiz można obliczyć z równania [153 156]

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2}{n(k-1)}} \quad (25)$$

gdzie:

x_i - jeden z trzech wyników uzyskanych równolegle dla danej próbki,

\bar{x} - średnia arytmetyczna z trzech równoległych analiz.

Reguła trzech sigm nie uwzględnia pomiarów równoległych [152, 154] niecelowym więc byłoby stosowanie jej w dyskutowanym przypadku do obliczania przedziału ufności. Przedział ufności obliczony w oparciu o funkcję Studenta [152, 153] również wydaje się być za przesadnie szeroki, ponieważ też zasadniczo nie uwzględnia wyników równoległych analiz:

$$\bar{x} \pm t \cdot \bar{s} \quad (26)$$

gdzie:

t - argument Studenta, którego wartość zależy od poziomu ufności i od ilości stopni swobody. Odpowiednie jego wartości czerpie się z tablic [151-163]; dla omawianego przypadku tj. dla 15 pomiarów (14 stopni swobody) na poziomie $p = 0,95$ $t = 2,145$.

Najpraktyczniejszą metodą do badania precyzji przeprowadzonych oznaczeń okazała się metoda klasyczna [154, 156], ponieważ uwzględnia ona równoległe pomiary. W tym wypadku przedział ufności (na poziomie 0,95) oblicza się z wyrażenia:

$$\bar{x} \pm \frac{2\bar{s}}{\sqrt{n}} \quad (27)$$

gdzie:

n - ilość równoległych analiz (tutaj $n = 3$).

Uzyskane dane zestawiono w tablicy 12. Wyznaczone obydwo metodami przedziały ufności znacznie się różnią i nie są zadowalające. Obliczony metodą klasyczną jest zbyt wąski, bo odrzuca aż 4 wyniki na ogólną ilość 15; obliczony metodą opartą o funkcję Studenta jest za szeroki, zbyt łatwo mieszczą się w nim wszystkie uzyskane wyniki. Właściwszym od nich wydaje się przedział ufności będący średnią arytmetyczną obydwu, a więc:

$$\bar{x} \pm \frac{0,22 + 0,54}{2} = \bar{x} \pm 0,38\% \text{ Nekalu BX}$$

Względny średni błąd precyzji [153] metody polarograficznej oznaczania Nekalu BX wynosi od 0,78 (dla $\bar{x} = 28,35\%$) do 1,21 (dla $\bar{x} = 18,19\%$) % względnych - co jest zupełnie wystarczające dla metody mającej służyć do analizy próbek technicznych.

W przedstawionej tu metodzie ilość wprowadzonego roztworu technicznego Nekalu BX do roztworu podstawowego musi być ograniczona, już bowiem obecność $4 \cdot 10^{-4}\%$ NaOH, obecnego zwykle w takich roztworach, uniemożliwia obserwację bardziej ujemnej fali Nekalu BX. Zamiast N,N-dwumetyloformamidu nie można użyć czterohydrofuranu, bo ten rozkłada się łatwiej.

Praktycznie nie należy wprowadzać do roztworu podstawowego tj. do 0,1 m $(C_4H_9)_4NJ$ w N,N-dwumetyloformamidzie, więcej niż 15% (obj.) wodnego roztworu technicznego Nekalu BX.

Niniejsza metoda może być z powodzeniem zastosowana do oznaczania innych odpowiednio podobnych związków organicznych, a przede wszystkim innego rodzaju nekalu.

Badanie precyzji polarograficznej metody oznaczania Nekalu BX w oparciu o dane tablicy 8. \bar{s} = średnie odchylenie standardowe. Przedziały ufności dla poziomu 0,95

Dokładność obliczenia*)	\bar{s} %	Metoda klasyczna		Metoda oparta o funkcję Studenta	
		Przedział ufności $\bar{x} \pm 1,15 \bar{s}$ %	Wyniki wyskakujące %	Przedział ufności $\bar{x} \pm 2,145 \bar{s}$	Wyniki wyskakujące %
1 przybliżenie	0,25	$\bar{x} \pm 0,29$	20,87	$\bar{x} \pm 0,54$	-
2 przybliżenie	0,23	$\bar{x} \pm 0,26$	24,70		
3 przybliżenie	0,20	$\bar{x} \pm 0,23$	23,95		
4 przybliżenie	0,19	$\bar{x} \pm 0,22$	-		

*) Kolejno odrzucano wyniki wyskakujące.

WNIOSKI

1. Wpływ substancji powierzchniowo-aktywnych na polarograficzne zachowanie się tlenu jest złożony. Fale tlenu w ich obecności ulegają przesunięciu i deformacji. Elektrolity koloidalne aniono-czynne wyróżniają się wyraźnym spiętrzeniem fali drugiego stopnia redukcji tlenu.

2. $E_{1/2}$ spiętrzonej fali drugiego stopnia redukcji tlenu, przesuniętej w kierunku bardziej ujemnych potencjałów, jest równy potencjałowi desorpcji obecnego w roztworze elektrolitu koloidalnego aniono-czynnego. Ten polarograficzny sposób pomiaru potencjału desorpcji jest znacznie wygodniejszy i dokładniejszy niż metoda klasyczna posługująca się krzywą elektrokapilarną.

3. Pomędzy potencjałem desorpcji, a stężeniem elektrolitu koloidalnego aniono-czynnego istnieje zależność określona równaniem empirycznym:

$$E_{des} = \frac{c}{k_1 + k_2 c} + k_3$$

gdzie:

k_1, k_2, k_3 - stałe charakterystyczne badanego układu.

4. Po usunięciu tlenu z badanego roztworu zawierającego elektrolit koloidalny aniono-czynny, przy potencjale desorpcji, pojawia się mała fala, której wysokość odpowiada zmianie (przyrostowi) pojemności podwójnej warstwy elektrycznej. Jej $E_{1/2}$ może również służyć do oznaczania potencjału desorpcji.

5. Pomiedzy stężeniem elektrolitu koloidalnego aniono-czynnego w badanym roztworze a zmianą pojemności podwójnej warstwy elektrycznej przy potencjale desorpcji istnieje zależność określona równaniem empirycznym:

$$C_{des} = \frac{c}{(k_4 + k_5 c) \cdot 0,85 \cdot E_z \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3}}$$

gdzie:

k_4, k_5 - stałe,

E_z - potencjał desorpcji mierzony względem potencjału zerowego,

m - wydajność kapilary,

t - czas trwania kropli.

6. Istnieje zależność pomiedzy budową wewnętrzną cząstek elektrolitu koloidalnego, a ich granicznymi potencjałami desorpcji i pochyleniem małej fali.

7. Wydaje się mieć praktyczne znaczenie kolejność członów szeregu ułożonego ze współczynników deformacji (lub granicznych wysokości małej fali) badanych elektrolitów koloidalnych aniono-czynnych.

8. Grupy sulfonowe - SO_3H w kwasach naftalenosulfonowych są polarograficznie nieaktywne.

9. Nekal BX charakteryzuje się dwoma falami polarograficznymi. Pierwsza z tych fal o bardziej dodatnim $E_{1/2}$ powstaje w wyniku redukcji jonów Na^+ i może służyć do ich oznaczania. Druga fala jest wynikiem redukcji zachodzącej w pierścieniach naftalenowych i dobrze nadaje się do oznaczeń Nekalu BX w jego roztworach technicznych.

LITERATURA

- [1] Heyrovský J.: Chem. Listy **16**, 256 (1922).
- [2] Heyrovský J.: Polarographie. Springer Verlag. Wien 1941, s.1, 288, 438.
- [3] Heyrovský J., Šimunek R.: Bull. Intern. Acad. Sci. de Boheme **28**, 28 (1927).
- [4] Heyrovský J., Šimunek R.: Phil. Mag. **7**, 951 (1929).
- [5] Heyrovský J.: Trans. Faraday Soc. **19**, 785 (1924).
- [6] Heyrovský J.: Čas. Čes. Lekarn. **7**, 242 (1927).
- [7] Heyrovský J.: Arh. Hem. i Farm. **5**, 163 (1931).
- [8] Heyrovský J.: Proc. 1 st. national Conference anal. chemists. Prague 1952, s.300.
- [9] Kolthoff I.M., Lingane J.J.: Polarography. Interscience Publishers. New York, London 1952. Tom 1, s.262; tom 2, s.552.
- [10] Milner G.W.C.: The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes. Longmans, Green and Co. London, New York, Toronto 1958, s.302.
- [11] Крикова Т.А., Свияжкова С.И., Арефьева Т.В.: Полярографический анализ. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. Москва 1959. с.36, 52, 102, 388, 573, 617, 648.
- [12] Cornelissen R., Gierst L.: J. Electroanal. Chem. **3**, 219 (1962).
- [13] Kolthoff I.M., Izutsu K.: J. Electroanal. Chem. **7**, 85 (1964).
- [14] Kolthoff I.M., Izutsu K.: J. Am. Chem. Soc. **86**, 1275 (1964).
- [15] Kolthoff I.M., Miller C.S.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 1013 (1941).
- [16] Бароцкий Т.А., Мотов Д.Л.: ДАН СССР **71**, 501 (1950).
- [17] Яблокова И.С., Бароцкий В.С.: ДАН СССР **85**, 599 (1952).
- [18] Koryta J.: Chem. Listy, **46**, 593 (1952).
- [19] Jacobian S.: Austral. J. Chem. **6**, 211 (1953).
- [20] Kern D.M.H.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1455 (1954).
- [21] Griffiths V.S., Jackman M.I.: Talanta **9**, 871 (1962).
- [22] Berla W.G.: J. Electrochem. Soc. **83**, 253 (1943).
- [23] Chodkowski J.: Roczniki chem. **27**, 309 (1953).
- [24] Murdock G.A., Rysselberghe P.: Proc. 6th Meeting Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet. 1955, s.543.

- [25] Kolthoff I.M., Jordan J.: J. Am. Chem. Soc. 74, 4801 (1952).
- [26] Chodkowski J.: Wstęp do polarografii teoretycznej. PWN Łódź, Warszawa 1958, s.11, 28, 36, 112, 156, 166.
- [27] Traube M.: Ber. 15, 2434 (1882).
- [28] Fischer F., Priess O.: Ber. 46, 698 (1913).
- [29] Vojir V.: Chem. Listy 48, 520 (1954).
- [30] Kemula W., Michalski M.: Roczniki Chem. 16, 535 (1936).
- [31] Kemula W., Grabowski Z.R.: Collection Czechoslov. Chem. Communs 15, 1085 (1950).
- [32] Kemula W., Grabowski Z.R.: Roczniki Chem. 25, 350 (1951).
- [33] Bieber R., Trumpler G.: Helv. Chim. Acta 30, 971 (1947).
- [34] Behr B., Chodkowski J.: Roczniki Chem. 26, 650 (1952).
- [35] Strnad F.: Collection Czechoslov. Chem. Communs 11, 391 (1939).
- [36] Кабанова О.А.: ВАН 16, 135 (1965).
- [37] Эльгорт В.М., Карякина И.В.: Изв. Высш. Учебн. Пиз. Технол. 1963, 149.
- [38] Jordan J., Bauer W.E.: J. Am. Chem. Soc. 81, 3915 (1959).
- [39] Rasch J.: Collection Czechoslov. Chem. Communs, 1, 560 (1929).
- [40] Watanabe H., Miyazawa S., Yamamoto K., Nakamori S.: Bunseki Kagaku 10, 284 (1961); Chem. Abs. 58, 13449 (1963).
- [41] Безуглий В.Д., Салийчук В.К.: Высокомолек. Соед. 6, 605 (1964).
- [42] Brdička R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. Drugie poprawione wydanie. Berlin 1961, s.793.
- [43] Jakuszewski B.: Współczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej. PWN. Warszawa 1962, s.181.
- [44] Adamson A.W.: Chemia fizyczna powierzchni. PWN. Warszawa 1963, s.151, 310.
- [45] Боркис Дж.: Некоторые проблемы современной электрохимии. Москва 1958. 125.
- [46] Valenta P.: Chem. Zvesti 8, 767 (1954).
- [47] Дамаскин Б.Б.: Усп. Хим. 30, 220 (1961).
- [48] Helmholtz H.L.F.: Ann. Physik (2) 89, 211 (1853).
- [49] Helmholtz H.L.F.: Ann. Physik (3) 7, 337 (1879).
- [50] Quincke G.: Pogg. Ann. 113, 513 (1861).
- [51] Gouy G.: J. phys. radium 9, 457 (1910).

- [52] Gouy G.: Compt. rend. 149, 654 (1910).
- [53] Chapman D.L.: Phil. Mag. 25, 475 (1913).
- [54] Debye P., Hückel E.: Physik. Z. 24, 185 (1923).
- [55] Frumkin A.N.: Phil. Mag. 40, 384 (1920).
- [56] Stern O.: Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).
- [57] Gouy G.: C.R. hebđ. seances Acad. Sci. 146, 612 (1908).
- [58] Graham D.C.: J. Am. Chem. Soc. 74, 4422 (1952).
- [59] Graham D.C.: Z. Elektrochem. 59, 773 (1955).
- [60] Шифман Л.М.: ДАН СССР 63, 709 (1948).
- [61] Фрумкин А.Н., Дамаскин Б.Б., Николаева-Федорович Н.В.: ДАН СССР 115, 751 (1967).
- [62] Дамаскин Б.Б., Николаева-Федорович Н.В., Фрумкин А.Н.: ДАН СССР 121, 129 (1958).
- [63] Graham D.C.: Chem. Revs. 41, 441 (1947).
- [64] Graham D.C., Soderberg V.A.: J. Chem. Phys. 22, 449 (1954).
- [65] Эршлер Б.В.: ЖФХ 20, 679 (1946).
- [66] Левич В.Г., Кирьянов В.А., Крылов В.С.: ДАН СССР 135, 1425 (1960).
- [67] Левич Г., Крылов В.: ДАН СССР 142, 123 (1962).
- [68] Graham D.C.: J. Am. Chem. Soc. 80, 4201 (1958).
- [69] Graham D.C.: Z. Elektrochem. 62, 264 (1958).
- [70] Lippmann G.: Ann. Chim. phys. 5, 494 (1875).
- [71] Frumkin A.N.: Z. physik. Chem. 111, 205 (1924).
- [72] Frumkin A.N.: Z. physik. Chem. 116, 503 (1925).
- [73] Frumkin A.N., Donde A., Kubvarskaya R.: Z. physik. Chem. 123, 321 (1926).
- [74] Kamieński B.: Bull. Acad. Polon., ser. A 1937, 422.
- [75] Parsons R., Devanathan M.: Trans. Faraday Soc. 49, 404 (1953).
- [76] Gouy G.: Ann. chim. et phys. 8, 291 (1906).
- [77] Gouy G.: Ann. chim. et phys. 9, 75 (1906).
- [78] Герович М.А.: ДАН СССР 96, 543 (1954).
- [79] Герович М.А., Ольман О.Г.: ЖФХ 28, 19 (1954).
- [80] Герович М.А.: ДАН СССР 105, 278 (1954).
- [81] Palczewska W., Wróblowa H.: Roczniki Chem. 32, 1233 (1958).
- [82] Palczewska W., Wróblowa H.: Roczniki Chem. 33, 167 (1959).

- [83] Glasstone S.: Podstawy elektrochemii. PWN. Warszawa 1956, s.647.
- [84] Proskurnin M.A., Frumkin A.N.: Trans. Faraday Soc. 31, 110 (1935).
- [85] Frumkin A.N.: Z. Physik 35, 792 (1926).
- [86] Butler J.A.V.: Proc. Roy. Soc. (London) A 122, 399 (1929).
- [87] Lorenz W., Möckel F.: Z. Elektrochem. 60, 507 (1956).
- [88] Lorenz W., Möckel F.: Z. Elektrochem. 60, 939 (1956).
- [89] Lorenz W., Möckel F., Müller W.: Z. phys. Chem. (Frankfurt) 25, 145 (1960).
- [90] Lorenz W., Möckel F., Müller W.: Z. phys. Chem. (Frankfurt) 25, 161 (1960).
- [91] Фрумкин А.Н., Мелик-Гайказян В.И.: ДАН СССР 77, 855 (1951).
- [92] Kemula W., Weroński E.: Roczniki Chem. 30, 1275 (1956).
- [93] Kemula W., Weroński E.: Roczniki Chem. 34, 1023 (1960).
- [94] Schwartz A.M., Perry J.W.: Surface Active Agents, their Chemistry and Technology. Tom 1, New York, London 1949, s.11, 13, 289; tom 2, New York, London 1958, s.422, 541.
- [95] Rosen M.J., Goldsmith H.A.: Systematic Analysis of Surface Active Agents. New York, London 1960, s.1.
- [96] Szmidtgal E.: Środki piorące. PWT. Warszawa 1955, s.7, 41, 92.
- [97] Wolff B.: Syntetyczne środki piorące. Warszawa 1954, s. 13, 23, 31.
- [98] Zuman P.: Chem. Zvesti 8, 789 (1954).
- [99] Weber J., Koutecky J., Koryta J.: Z. Elektrochem. 63, 583 (1959).
- [100] Kůta J., Smoler I.: Z. Elektrochem. 64, 285 (1960).
- [101] Heyrovský J., Matyáš M.: Collection Czechoslov. Chem. Commun 16, 455 (1951).
- [102] Ложкарев М.А., Кржкова А.А.: ДАН СССР 72, 919 (1950).
- [103] Ложкарев М.А., Кржкова А.А.: ВХХ 6, 166 (1951).
- [104] Изгарышев Н.А., Горбачев С.В.: Курс теоретической электрохимии. Москва 1951. с.342, 346.
- [105] Kemula W., Weroński E.: Prace Konf. Polarogr. Warszawa 1956, s.219.
- [106] Hartley G.S.: Kolloid Z. 88, 22 (1939).
- [107] McBain M.E.L.: Trans. Faraday Soc. 31, 153 (1935).
- [108] Harkins W.D.: J. Chem. Phys. 16, 156 (1948).

- [109] Eda K.: Nippon Kagaku Zasshi 80, 343 (1959); Chem.Abs. 54, 16107 (1960).
- [110] Eda K., Tamamushi B.: Vorträge Originalfassung Intern. Congr. Grenzflächenaktive Stoffe 3. Tom 2. Cologne 1960 s.291.
- [111] Ложкарев М.А., Кржкова А.А.: ДАН СССР 62, 97 (1948).
- [112] Colichman E.L.: J. Am. Chem. Soc. 72, 4036 (1950).
- [113] Meites L., Meites T.: J. Am. Chem. Soc. 73, 177 (1951).
- [114] Hubbard M.M., Reynolds C.A.: J. Am. Chem. Soc. 76, 4300 (1954).
- [115] Semerano G.: Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 247 (1943).
- [116] Brdička R., Wiesner K.: Naturwiss. 31, 247 (1943).
- [117] Kemula W.: Spraw. Tow. Nauk. Warsz., Wyd. III, 41, 13 (1948).
- [118] Bonting S.J., Aussen B.S.: Rec. Trav. Chim. 73, 455 (1954).
- [119] Foerst W.: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Wyd.III. Tom 9. München, Berlin 1957, s.305.
- [120] Barron H.: Nowoczesne kauczuki syntetyczne. Warszawa 1952, s.135, 140.
- [121] Paściak J.: Roczniki Chem. 37, 1233 (1963).
- [122] Godzik S.: Praca nieopublikowana. Zakłady Chemiczne Oświęcim (1960).
- [123] Praca zbiorowa: Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym. Tom 6. Analiza produktów organicznych. Barwniki, farby, lakiery, włókna sztuczne i syntetyczne, gumy i tworzywa sztuczne. PWT. Warszawa 1958, s.501.
- [124] Zakłady Chemiczne Oświęcim: Norma zakładowa. Produkty syntezy chemicznej. ZN-60. Projekt 2-1. Min. Przem.Chem. 1960.
- [125] Jones I.H.: J. Ass. Of. Agr. Chem. 28, 398 (1945).
- [126] Evans H.C.: J. Soc. Chem. Ind. 69, 576 (1950).
- [127] Degens Jr. P.N., Evans H.C., Kommer J.D., Winsor P.A.: J. Appl. Chem. (London) 3, 54 (1953).
- [128] Исакова И.А., Рахманина А.М.; Орлова З.Н.: Каучук и резина 21, 48 (1962).
- [129] Niewiadomski H., Zwierzykowski W., Płaszynski M.: Chemia anal. 4, 995 (1956).
- [130] Wurzschnitt B.: Angew. Chem. 62, 40 (1950).
- [131] Blandin J., Desalme R.: Bull. mens. ITERG 8, 69 (1954). Chem. Abs. 48, 6146 (1954).
- [132] Paściak J.: Chemia anal. 8, 247 (1963).

- [133] Paściak J.: Abhandl. Deutsch. Akad. Wissenschaft., Kl. Chem., Geol. u. Biol. 1964, 182.
- [134] Лавин Э.С., Шестов А.П.: ДАН СССР 96, 999 (1954).
- [135] Шестов А.П., Осипова Н.А.: ЖОХ 27, 2790 (1957).
- [136] Buchanan G.S., Griffith J.C.: J. Electroanal. Chem. 5, 204 (1963).
- [137] Witt O.N.: Ber. 48, 743 (1915).
- [138] Paściak J.: Chemia anal. 5, 477 (1960).
- [139] Paściak J.: Chemia anal. 5, 657 (1960).
- [140] Heyrovský J., Zuman P.: Wstęp do polarografii praktycznej. PWN. Warszawa 1959, s.43.
- [141] Laitinen A.H., Merinaga K.: U.S. Dept. Com. Office Tech. Serv., PB Rept. 171, 918, 22 pp (1960); Chem. Abs. 58, 8642 fg (1963).
- [142] Мелик-Гайкааян В.И.: ЖОХ 26, 560 (1952).
- [143] Devanathan M.A.V.: Proc. Roy. Soc. A 267, 256 (1962).
- [144] Мартirosян А.П., Крякова Т.А.: ЖОХ 27, 851 (1953).
- [145] Miller I.R.: Electrochim. Acta 9, 1453 (1964).
- [146] Heyrovský J., Šorm F., Forejt J.: Collection Czechoslov. Chem. Communs 12, 11 (1947).
- [147] Valenta P.: Collection Czechoslov. Chem. Communs 16, 239 (1951).
- [148] Ilkovič D.: Collection Czechoslov. Chem. Communs 8, 170 (1936).
- [149] Barker G.C., Faircloth R.L.: Advances in Polarography Proceedings of the Second International Congress Held at Cambridge 1959. Pergamon Press. Tom 1. Oxford, London, New York, Paris 1960, s.313.
- [150] Kemula W., Rakowska E.: Z. physik. Chem. 1958, 33.
- [151] Romanowski W.I.: Podstawowe zagadnienia teorii błędów. PWN. Warszawa 1955.
- [152] Rokosz A.: Nowa technika 10, 61 (1957).
- [153] Praca zbiorowa: Spektrofotometria absorpcyjna. PWN. Warszawa 1962, s.221.
- [154] Pines I.: Chemia anal. 5, 149 (1960).
- [155] Pines I.: Normalizacja 29, 61 (1961).
- [156] Pines I.: Normalizacja 29, 115 (1961).

POLAROGRAFICZNE BADANIE NIEKTÓRYCH ELEKTROLITÓW KOLOIDALNYCH I TLENU W ICH OBECNOŚCI

Streszczenie

Badano zachowanie się ośmiu elektrolitów koloidalnych aniono-
-czynnych w obecności i w nieobecności tlenu. Wykazano, że $E_{1/2}$ bardziej ujemnej fali tlenu i $E_{1/2}$ wykrytej małej fali, występującej po usunięciu tlenu, są zgodne z potencjałami desorpcji badanych substancji. Na podstawie uzyskanych danych znaleziono równanie empiryczne określające zależność między stężeniem elektrolitu koloidalnego, a jego potencjałem desorpcji.

Następnie wykazano również, że wysokość małej fali odpowiada zmianie pojemności podwójnej warstwy elektrycznej przy potencjale desorpcji. W oparciu o dane doświadczalne dokonano modyfikacji równania Ilkoviča w celu określenia zależności zmiany pojemności podwójnej warstwy elektrycznej od stężenia elektrolitu koloidalnego.

Poza tym wprowadzono pojęcie współczynnika deformacji fal tlenowych i zauważono zgodność kolejności uszeregowanych jego wartości z kolejnością szeregu, zbudowanego z wartości wysokości małej fali tych substancji; wskazano na praktyczną przydatność tego szeregu. Zaobserwowano zależność między wewnętrzną budową cząsteczek badanych substancji, a granicznymi potencjałami desorpcji i pochyleniem małej fali.

W części analitycznej doświadczalnie wykazano, że grupy sulfonowe $-SO_3H$ w kwasach naftalenosulfonowych są polarograficznie nieaktywne, a w oparciu o polarograficzną redukcję pierścieni naftalenowych opracowano metodę ilościowego oznaczania jednego z badanych elektrolitów koloidalnych, mianowicie Nekalu BX.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КОЛЛОИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И КИСЛОРОДА В ИХ ПРИСУТСТВИИ

Резюме

Исследовано поведение восьми коллоидных анионо-активных электролитов в присутствии и в отсутствии кислорода. Было показано, что $E_{1/2}$ более отрицательной волны кислорода и $E_{1/2}$ найденной малой волны, выступающей после удаления кислорода, согласуются с потенциалами десорбции исследуемых веществ. На основе эмпирическое уравнение определяющее зависимость между концентрацией коллоидного электролита, и его потенциалом десорбции.

Далее было показано, что высота малой волны соответствует изменению ёмкости двойного электрического слоя при потенциале десорбции. На основании экспериментальных данных модифицировано уравнение Ильковича для определения зависимости изменения ёмкости двойного электрического слоя от концентрации коллоидного электролита.

Кроме того введено понятие коэффициента деформации кислородных волн и установлено согласие очередных его величин с очередностью ряда, состоящего из величин высоты малой волны этих веществ; показано практическое значение этого ряда. Найдено зависимость между внутренним строением молекул исследуемых веществ, а предельными потенциалами десорпции и наклоном малой волны.

В аналитической части, экспериментально найдено, что сульфатные группы $-SO_3H$ в нафталенсульфатных кислотах являются полярографически неактивными, а используя полярографическое восстановление нафталеновых колец разработано количественный метод определения одного из исследуемых коллоидных электролитов, а именно накали.

POLAROGRAPHIC STUDY OF SOME COLLOIDAL ELECTROLYTES AND OXYGEN IN THEIR PRESENCE

Summary

The behaviour of eight anionic active colloidal electrolytes in the presence and absence of oxygen was studied. It was demonstrated, that $E_{1/2}$ of more negative wave and $E_{1/2}$ of detected smaller wave, appearing after removal of oxygen, are in agreement with the desorption potentials of investigated substances. Basing on the achieved data the empirical equation, determining the dependence of colloidal electrolyte concentration on its desorption potential, has been found.

Further on it was also indicated that the height of small wave corresponds to the capacity change of double electrical layer at the desorption potential. On the basis of experimental data the Ilković equation was modified in order to determine the dependence of the capacity change of double electrical layer on the colloidal electrolyte concentration.

Besides the concept of the coefficient of oxygen wave deformation was introduced and the coincidence of the sequence of its ranged values with the series sequence made of the values of the small wave height of these substances was observed; the practical usefulness of these series has been pointed out. The dependence of the inner molecular structure of investigated substances on the limit desorption potentials and small wave slope has been observed.

In the analytical part it has been experimentally indicated, that sulphate groups $-SO_3H$ in naphthalenesulphate acids are polarographically inactive, and on the basis of the polarographic reduction of naphthalene chains the method of quantitative determination of one of the investigated colloidal electrolytes, Nekal BX, has been worked out.

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICZTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

- Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—
- Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25
- Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20
- Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80
- Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—
- Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15
- Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—
- Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30
- Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—
- Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80
- Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40
- Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50
- Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70
- Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—
- Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40
- Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30
- Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50
- Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65
- Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40
- Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10
- Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65
- Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50
- Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50
- Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40
- Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,90
- Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50
- Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20
- Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—



BG Politechniki Śląskiej
nr inw.: 104 - 59



Cz.Ab R-59