

LUDWIK CHROMY

Katedra Chemii Fizycznej

NAPIĘCIA DIELEKTRYCZNE I POWIERZCHNIOWE SWOBODNEJ
POWIERZCHNI ROZTWORÓW WODNYCH NIEKTÓRYCH KWASÓW
ORGANICZNYCH

Streszczenie: Przeprowadzono pomiary zmian napięcia powierzchniowego i dielektrycznego na granicy faz powietrze / roztwory wodne szeregu kwasów organicznych, w zależności od stężenia jonów wodorowych. Stwierdzono istnienie zależności pomiędzy stałą dysocjacji a punktem infleksji krzywej wyrażającej zależność własności powierzchniowych od stężenia jonów wodorowych. Obliczono wartości stałych dysocjacji badanych kwasów.

Potwierdzono wpływ rodzaju i rozmieszczenia niektórych podstawników na zmiany napięcia powierzchniowego i dielektrycznego.

Wykonane pomiary potwierdzają istnienie pewnego paralelizmu pomiędzy napięciem powierzchniowym i dielektrycznym - jednakże ścisłe ujęcie tej zależności jest bardzo skomplikowane.

WSTĘP

Przeważną część zjawisk przebiegających czy to w świecie żywym, czy też w przyrodzie martwej, zachodzi na granicy faz. Przyjmując trzy stany skupienia możemy wyprowadzić pięć rodzajów możliwych powierzchni granicznych. Najczęściej spotykaną w naszych warunkach jest granica faz powietrze/roztwory wodne. Z szeregu zjawisk zachodzących, czy też mogących mieć miejsce na wspomnianej granicy faz, praca niniejsza obejmuje zaledwie

dwa: zjawisko napięcia powierzchniowego i tak zwanego potencjału dielektrycznego.

Zjawiska napięć powierzchniowych poznano i zajmowano się nimi dawno, natomiast dziedzina potencjałów dielektrycznych na granicy faz jest stosunkowo młoda.

Teorie tłumaczące powstawanie tego potencjału można podzielić na dwie krańcowe grupy. Przedstawicielami jednej są: A. FRUMKIN, GUYOT, RIDEAL. Według nich potencjał dielektryczny jest wynikiem adsorpcji jonów, czy też drobin. Główną rolę odgrywa tutaj moment dipolowy oraz wielkość zaadsorbowanej drobin. Dipole wodne natomiast nie mają większego wpływu (1).

W przeciwieństwie do Frumkina i innych B. KAMIŃSKI przypisuje dipolom wodnym zasadnicze znaczenie (2). Dipole te, zarówno z fazy wodnej, jak i gazowej tworzą podwójną warstwę elektryczną. Zmiany potencjału dielektrycznego są spowodowane zmianami ilości dipoli wodnych zorientowanych na granicy faz.

W zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii UJ w Krakowie pod kierunkiem B. Kamińskiego (3-11) przeprowadzono od 1934 r. szereg badań, które w znacznej mierze przyczyniły się do wyjaśnienia i pogłębienia znajomości zjawisk powierzchniowych, zachodzących na granicy faz roztwór wodny/powietrze. Obecna praca stanowi część tych prac i jest nawiązaniem do poprzedniej publikacji (12).

Celem niniejszej pracy jest:

- a) wykazanie zależności pomiędzy stałą dysocjacji a własnościami powierzchniowymi roztworów wodnych wybranych kwasów organicznych,
- b) wykazanie zależności pomiędzy własnościami powierzchniowymi a rodzajem i położeniem niektórych podstawników w wodnych roztworach kwasów organicznych.

W tym celu poddano pomiarom następujące kwasy organiczne:

1. Kwasy alifatyczne: undecylenowy, laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, oleinowy.
2. Kwasy aromatyczne: benzoesowy, o-, m-, p-nitro-benzoesowy, o-, m-, p-aminobenzoesowy, o-, m-, p-hydroksybenzoesowy, o-, m-, p-chlorobenzoesowy, o-, m-, p-bromobenzoesowy, migdałowy.
3. Glikokol, kwas fenylooctowy, kwas dwufenylooctowy.

Pomiary potencjału dielektrycznego wykonano metodą spływową (13), w temp. 18-20°C. Napięcie powierzchniowe mierzono metodą stalagmometryczną w temp. 25°C - w odniesieniu do napięcia powierzchniowego 0,1 M roztworu wodnego chlorku potasowego. Czas tworzenia się kropli 6 sek. pH mierzono kolorymetrycznie, stosując standardowe roztwory buforowe (14,15).

Wyniki pomiarów

Niektóre z powyższych kwasów jak: laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, oleinowy, m-, p-nitrobenzoesowy, o-, m-, p-aminobenzoesowy, m-, p-bromobenzoesowy nie wykazują zmian potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego, w tych stężeniach jakie można było uzyskać w związku z ich małą rozpuszczalnością.

Inne znowu, jak glikokol, kwas migdałowy są wprawdzie dobrze rozpuszczalne, ale z powodu ich małej aktywności powierzchniowej wymagałyby stosowania dużych stężeń, co z kolei utrudniałoby ustalenie się równowagi na granicy faz podczas pomiarów.

Wyniki pomiarów zamieszczono w poniżej podanych tablicach.

Tablica 1

Kwas benzoesowy

stężenie: 0,04 m			stężenie: 0,025 m		
p _H	l - σ	E.m V	p _H	l - σ	E.m V
3.7	0.1207	331.0	2.8	0.1174	327.6
4.0	0.10500	252.1	3.1	0.1154	313.8
4.2	0.0904	210.3	3.4	0.01136	238.1
4.5	0.0582	79.3	3.8	0.1004	182.8
4.9	0.0268	10.3	4.1	0.0664	118.5
5.5	0.0168	00.0	4.3	0.0382	58.6
6.7	0.0162	-10.3	4.5	0.0292	34.4
7.4	0.0162	-10.3	4.7	0.0228	17.2
8.6	0.0162	-10.3	5.1	0.0156	0.0
9.6	0.0162	-10.3	5.8	0.0118	-6.9
			6.3	0.0104	-10.3
			7.6	0.0104	-10.3
			9.6	0.0104	-10.3

stężenie: 0,015 m			stężenie: 0,01 m		
p _H	l - σ	E.m V	p _H	l - σ	E.m V
2.5	0.0636	170.4	2.5	0.0396	89.6
3.0	0.0606	165.8	2.9	0.0302	86.2
3.3	0.0520	144.8	3.1	0.0268	79.3
3.5	0.0492	124.2	3.3	0.0235	65.5
3.7	0.0396	100.0	3.5	0.0202	51.8
4.0	0.0281	61.6	3.7	0.0172	20.5
4.4	0.0172	20.5	4.1	0.0112	17.2
4.8	0.0108	0.0	4.5	0.0072	10.3
5.6	0.0050	-3.0	4.7	0.0052	3.4
6.0	0.0041	-3.0	5.1	0.0038	-3.4
6.9	0.0041	-6.0	6.1	0.0010	-6.9
8.0	0.0041	-6.0	6.7	0.0000	-6.9
8.7	0.0041	-6.0	8.1	0.0000	-6.9
			9.3	0.0000	-3.4

Tablica 2

Kwas o-hydroksybenzoesowy

Stężenie: 0,015 m			Stężenie: 0,01 m		
p_H	$1 - \sigma$	E_0 m V	p_H	$1 - \sigma$	E_0 m V
1.3	0.0711	131.6	1.2	0.0369	58.6
1.7	0.0685	127.7	1.6	0.0331	55.2
2.0	0.0562	118.5	1.9	0.0289	44.8
2.1	0.0516	106.9	2.1	0.0238	40.3
2.3	0.0441	79.3	2.2	0.0221	34.4
2.5	0.0349	55.2	2.5	0.0171	17.2
2.7	0.0287	34.4	2.7	0.0154	10.3
3.1	0.0179	-3.4	3.0	0.0121	3.4
3.5	0.0104	-13.8	3.7	0.0065	-6.9
4.5	0.0062	-13.8	4.3	0.0052	-10.3
5.4	0.0052	-10.3	5.1	0.0052	-10.3
6.2	0.0052	-10.3	6.0	0.0042	-6.9
7.7	0.0042	-10.3	7.4	0.0042	-6.9
9.1	0.0042	-10.3	8.6	0.0042	-6.9
			9.8	0.0042	-6.9

Tablica 3

Kwas m-hydroksybenzoesowy

Stężenie: 0,04 m			Stężenie: 0,025 m		
P _H	l - σ	E mV	P _H	l - σ	E mV
1.2	0.0437	- 44.7	1.5	0.0365	- 28.5
1.5	0.0454	- 39.5	2.0	0.0360	- 28.0
1.9	0.0454	- 39.5	2.9	0.0310	- 24.2
2.3	0.0454	- 36.8	3.5	0.0245	- 18.9
2.7	0.0428	- 36.8	3.9	0.0198	- 13.2
3.7	0.0305	- 28.9	4.5	0.0125	- 8.6
4.3	0.0214	- 23.6	5.2	0.0078	- 5.1
5.6	0.0132	- 13.2	5.7	0.0049	- 4.1
6.7	0.0076	- 13.2	6.5	0.0040	- 4.2
8.3	0.0076	- 13.2	7.6	0.0032	- 4.1
			8.2	0.0032	- 4.1

Tablica 4

Kwas p-hydroksybenzoesowy

Stężenie: 0,04 m			Stężenie: 0,025 m		
P _H	l - σ	E mV	P _H	l - σ	E mV
1.6	0.0260	- 55.3	1.5	0.0141	- 43.3
1.8	0.0260	- 52.6	1.9	0.0150	- 43.3
2.4	0.0269	- 52.6	2.1	0.0141	- 43.3
2.9	0.0260	- 52.6	2.6	0.0141	- 41.8
3.6	0.0251	- 50.0	3.7	0.0122	- 35.6
3.8	0.0232	- 44.7	4.2	0.0104	- 28.3
4.4	0.0169	- 32.1	5.1	0.0047	- 14.9
4.8	0.0122	- 23.7	5.6	0.0029	- 10.4
5.5	0.0076	- 15.8	6.5	0.0038	- 4.5
6.4	0.0057	- 10.5	7.5	0.0029	- 4.5
7.0	0.0047	- 7.1	8.4	0.0029	- 4.5
8.0	0.0047	- 7.1	9.2	0.0029	- 4.5
9.1	0.0047	- 7.4			

Tablica 5

Kwas o-chlorobenzoesowy

Stężenie: 0.01 m			Stężenie: 0,0075 m		
p_H	$1 - \sigma$	E mV	p_H	$1 - \sigma$	E mV
1.3	0.0437	87.1	1.3	0.0269	27.4
1.5	0.0437	87.1	1.7	0.0278	29.0
1.8	0.0428	80.7	2.0	0.0278	29.0
2.1	0.0376	67.7	2.2	0.0251	22.6
2.5	0.0296	35.5	2.5	0.0178	9.7
2.7	0.0242	12.9	2.9	0.0094	0.0
2.9	0.0205	6.5	3.3	0.0066	- 3.6
3.4	0.0104	- 1.8	4.2	0.0057	- 5.4
4.0	0.0076	- 7.1	5.3	0.0047	- 7.1
4.7	0.0066	- 7.1	6.3	0.0047	- 5.4
5.8	0.0066	-10.7	7.5	0.0047	- 7.1
6.8	0.0066	-10.7	8.6	0.0047	- 7.1
8.6	0.0057	-10.7			
9.1	0.0066	-10.7			

Tablica 6

Kwas o-bromobenzoesowy

Stężenie: 0,0075 m		
p_H	$1 - \sigma$	E mV
1.3	0.0296	32.6
1.8	0.0305	33.7
2,0	0.0305	28.1
2.2	0.0278	22.5
2.7	0.0187	3.4
3.0	0.0122	- 1.1
3.4	0.0085	- 6.7
4.1	0.0076	-10.1
4.7	0.0057	-10.1
5.5	0.0066	-11.2
6.2	0.0057	-12.2
7.5	0.0057	-11.2
8.4	0.0057	-11.2

Tablica 7

Kwas o-nitrobenzoesowy

Stężenie: 0,025 m		
p_H	$1 - \sigma$	E mV
1.1	0.0361	44.8
1.5	0.0336	41.3
1.6	0.0319	38.3
1.9	0.0225	27.5
2.1	0.0158	17.2
2.3	0.0129	3.4
2.7	0.0070	- 6.9
3.4	0.0052	- 6.9
4.5	0.0035	- 6.9
5.1	0.0035	- 6.9
7.4	0.0035	-10.3
8.2	0.0035	-10.3
9.8	0.0035	-10.3

Tablica 8

Kwas ftalowy

Stężenie: 0,025 m		
p _H	l - σ	E mV
1.5	0.0269	29.1
1.9	0.0269	29.1
2.2	0.0232	26.4
2.5	0.0214	15.3
2.8	0.0169	5.6
3.2	0.0122	- 6.6
3.7	0.0094	-10.5
4.3	0.0076	-13.2
4.8	0.0085	-13.2
5.2	0.0076	-11.8
5.5	0.0066	-10.5
5.9	0.0066	- 9.2
6.6	0.0047	- 7.9
7.4	0.0047	- 7.9
8.7	0.0047	- 7.9

Tablica 9

Kwas undecylenowy

Stężenie: 0,00033 m		
p _H	l - σ	E mV
3.9	0.4290	44.8
4.3	0.4050	41.3
4.5	0.3930	34.4
4.7	0.3690	17.2
4.9	0.3330	6.9
5.1	0.2430	-17.2
5.6	0.0750	-20.5
6.3	0.0390	-24.1
7.5	0.0380	-24.1
8.5	0.0380	-24.1
9.1	--	-24.1

Tablica 10

Kwas fenylactowy

Stężenie: 0,01 m			Stężenie: 0,004 m		
p _H	l - σ	E mV	p _H	l - σ	E mV
2.8	0.0465	82.7	2.8	0.0341	20.5
3.0	0.0415	79.3	3.2	0.0295	24.1
3.5	0.0271	58.6	3.6	0.0185	20.5
3.9	0.0197	44.8	3.7	0.0162	17.2
4.2	0.0156	24.1	3.9	0.0140	10.3
4.5	0.0130	6.9	4.4	0.0115	3.4
4.9	0.0112	0.0	4.6	0.0105	0.0
5.5	0.0095	- 6.9	4.9	0.0095	- 3.4
6.0	0.0090	-10.3	5.5	0.0076	- 3.4
6.7	0.0085	-10.3	6.5	0.0071	- 3.4
7.4	0.0080	- 6.9	7.2	0.0071	- 3.4
8.3	0.0080	- 6.9	8.0	0.0071	- 3.4
9.5	0.0080	- 6.9	9.6	0.0071	- 3.4

Tablica 11

Kwas dwufenylooctowy

Stężenie: 0,00075 m			Stężenie: 0,0005 m		
p_H	$1 - \sigma$	E mV	p_H	$1 - \sigma$	E mV
2.6	0.0781	185.5	3.1	0.0287	70.2
2.7	0.0773	185.5	3.3	0.0287	70.2
2.9	0.0773	183.9	3.5	0.0223	51.0
3.1	0.0764	169.4	3.6	0.0196	40.4
3.3	0.0750	148.4	3.7	0.0169	30.2
3.6	0.0506	108.1	4.1	0.0132	10.6
3.9	0.0287	59.6	4.5	0.0104	2.1
4.3	0.0178	21.3	5.2	0.0085	- 5.4
4.7	0.0113	2.1	5.4	0.0085	- 2.7
5.3	0.0113	- 5.4	6.3	0.0076	- 2.7
6.4	0.0085	- 8.1	7.1	0.0076	- 2.7
6.9	0.0085	- 8.1	9.1	0.0076	- 2.7
7.8	0.0085	- 5.4			

Na podstawie wyników przeprowadzonych pomiarów sporządzono wykresy. Wykresy od 1 - 11 przedstawiają zmiany własności powierzchniowych w zależności od stężenia jonów wodorowych. MV - oznacza wielkość potencjału dielektrycznego w mV; σ' - oznacza wartość $(1 - \sigma) \cdot 10^{-2}$.

Omówienie wyników

Jak podano na wstępie, jednym z założeń pracy było potwierdzenie zależności pomiędzy stałą dysocjacji a własnościami powierzchniowymi roztworów wodnych wybranych kwasów organicznych. Zależność ta była od dawna przedmiotem badań. Już w r. 1908 B. SZYSZKOWSKI (16) ogłasza pracę, w której wyraża pogląd, "że w podobny sposób jak przewodnictwo jest miarą ilości zdysocjowanych drobin, podobnie obniżenie napięcia powierzchniowego może służyć za miarę ilości niezdisocjowanych drobin danego kwasu". W 1932 r. i w dalszych latach, w Zakładzie Chemii Fizycznej UJ wykonano szereg pomiarów napięcia powierzchniowego i dielektrycznego w zależności czy to od koncentracji, czy też kwasoty badanego związku. W całym szeregu związków stwierdzono zależność własności kapilarnych od stałej dysocjacji. W 1937 r. zostaje wydana

praca, ujmująca tę zależność w sposób ścisły (17). Stosując prawo działania mas do słabych elektrolitów otrzymuje się następującą regułę dla kwasów: "Stała dysocjacji kwasu jest równa liczbowo tej koncentracji jonów wodorowych, w której krzywa wykazująca zależność potencjału dielektrycznego od wskaźnika p_H , wykazuje punkt przegięcia". Matematycznie można przedstawić to następująco:

$$\frac{(H^{\circ}) (A^{\circ})}{(HA)} = K_a$$

- (A[°]) - koncentracja anionu,
 (H[°]) - koncentracja jonów wodorowych,
 (HA) - koncentracja niezdysocjowanego kwasu.

Zakładając, że aktywność elektrokapilarna osiąga swój punkt infleksji gdy:

$$(HA) = (A^{\circ})$$

wtedy dla stężenia jonów wodorowych otrzymuje się wartość:

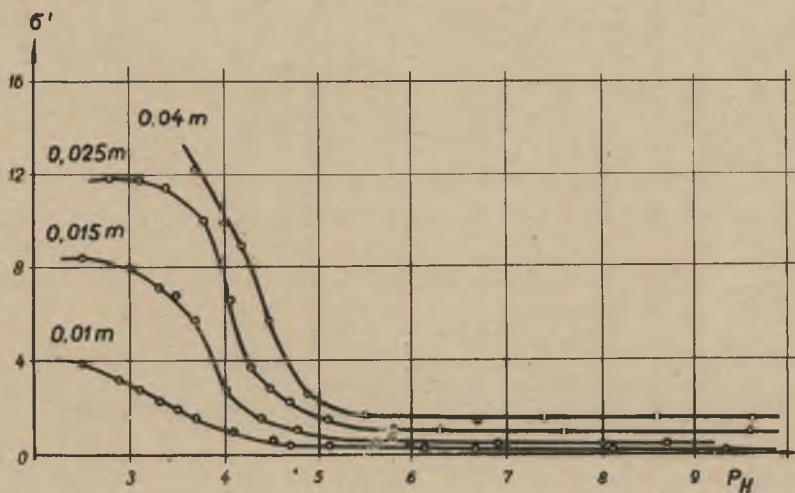
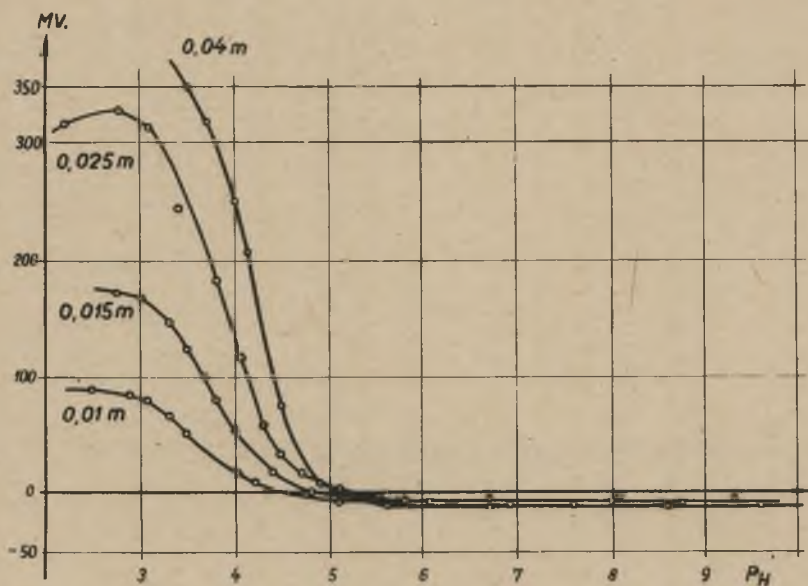
$$(H^{\circ}) = K_a$$

lub gdy

$$(H^{\circ}) = 10^{-p_H} = 10^{-p} K_a \quad \text{to:}$$

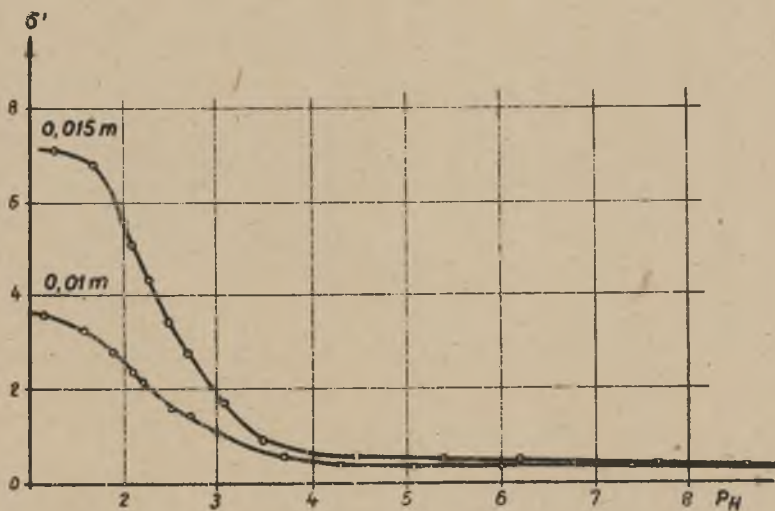
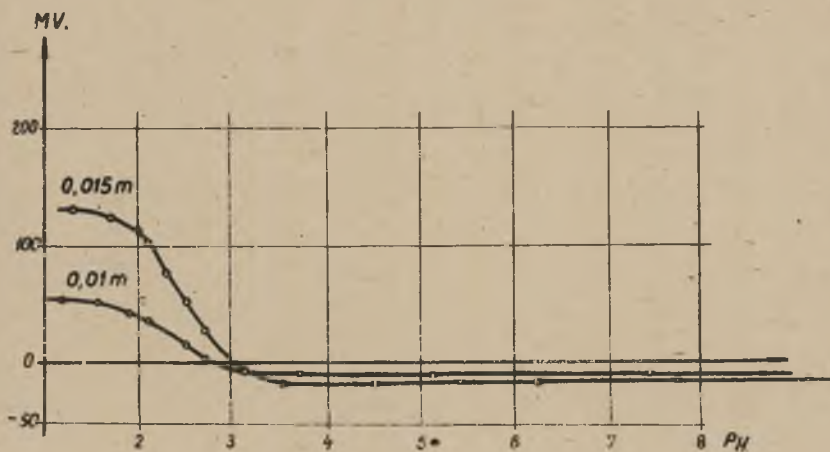
$$p_H = p_{K_a}$$

Analiza krzywych na wykresach od 1 do 11 pozwala stwierdzić, że poza zakresem $3 < p_H < 6$ zmiany p_H nie mają wpływu (lub tylko minimalny wpływ) na potencjał dielektryczny i napięcie powierzchniowe. Jest to zgodne z wynikami prac innych autorów (18). Natomiast w podanym obszarze p_H stwierdza się zasadniczą zależność zmian własności powierzchniowych od zmian stężenia jonów wodorowych. Nie jest to jednak wynikiem zmian p_H , lecz dysocjacją wywołaną przez te zmiany. Dysocjacja, stężenie jonów wodorowych oraz potencjał dielektryczny wykazują pomiędzy sobą ścisłą zależność, ujętą w wyżej wspomnianej regule. Obecne badania potwierdzają w pełni podaną w poprzednich pracach [3-11] regułę: stała dysocjacji kwasu jest równa liczbowo temu stężeniu jonów wodorowych, przy której krzywa wyrażająca własności powierzchniowe (napięcie powierzchniowe, potencjał dielektryczny) w zależności od p_H , wykazuje punkt przegięcia.



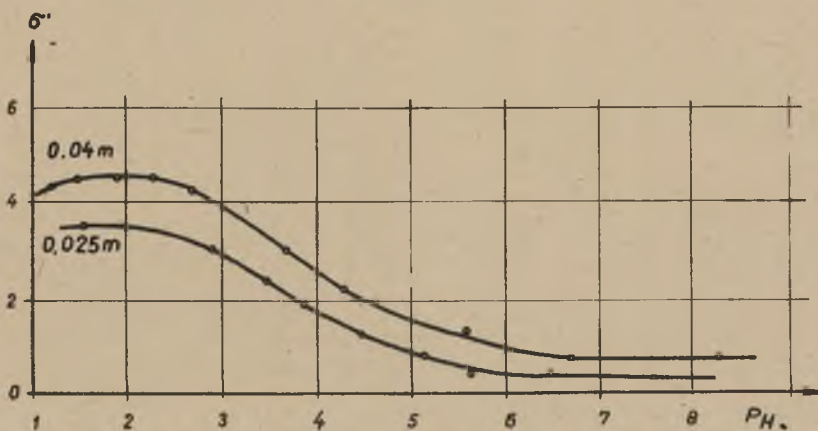
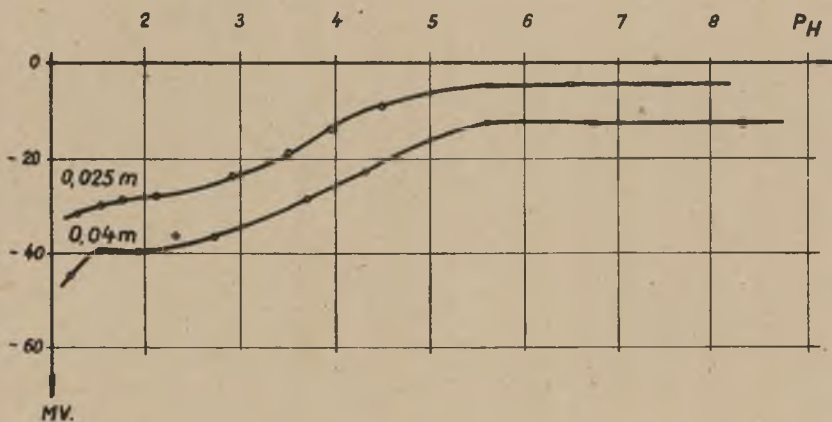
Wykres 1

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu benzoowego w stężeniach:
 0,04 m, 0,025 m, 0,015 m, 0,01 m



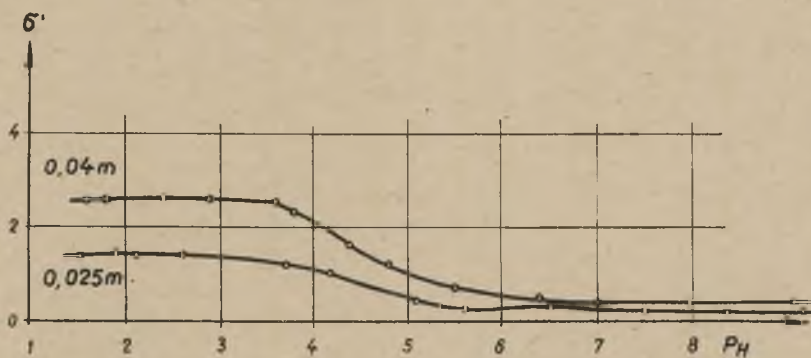
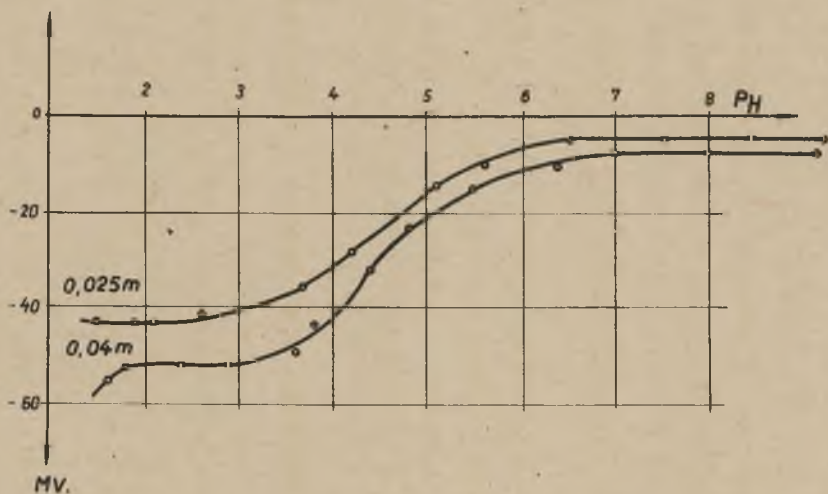
Wykres 2

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu o-hydroksybenzoesowego w stężeniach:
0,015 m, 0,01 m



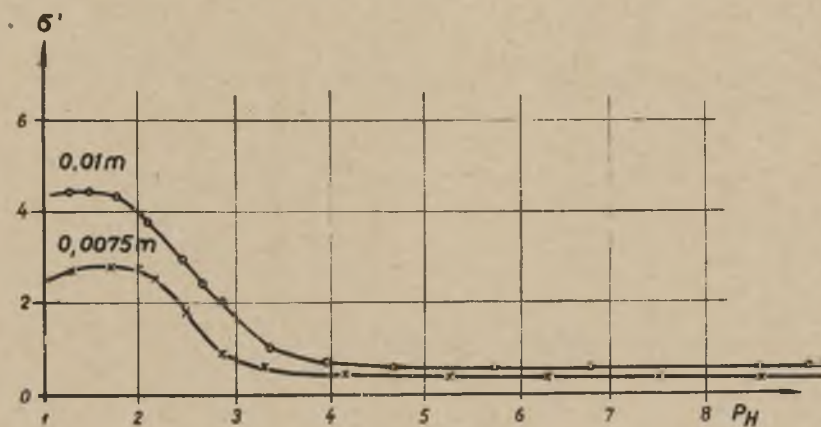
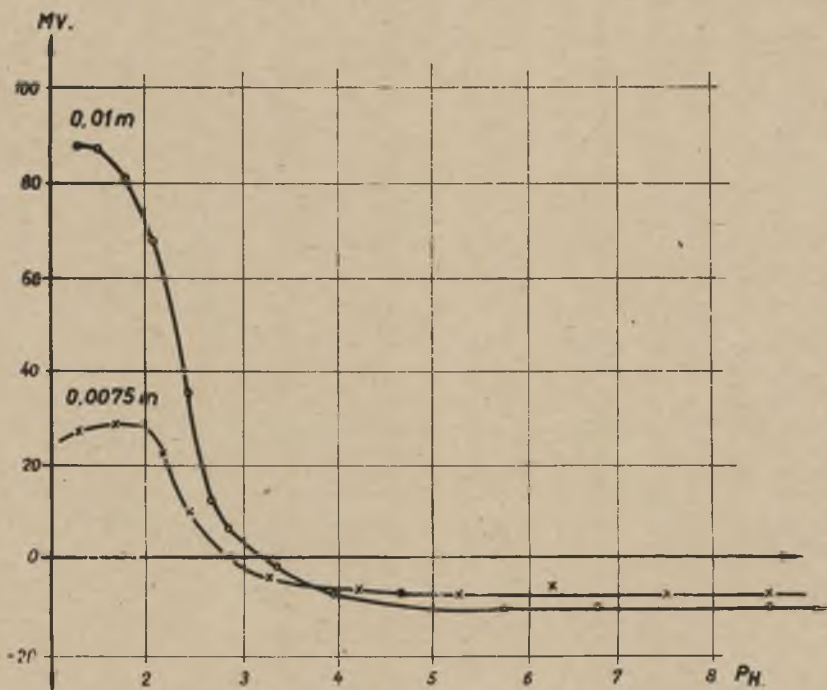
Wykres 3

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu m-hydroksybenzoowego w stężeniach: 0,04 m, 0,025 m



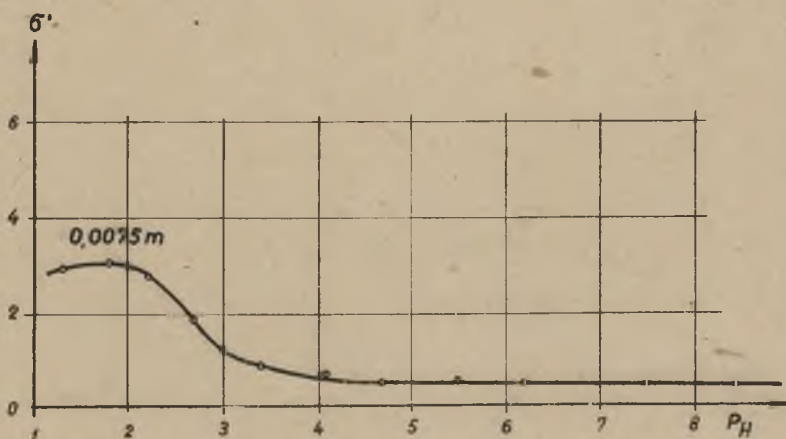
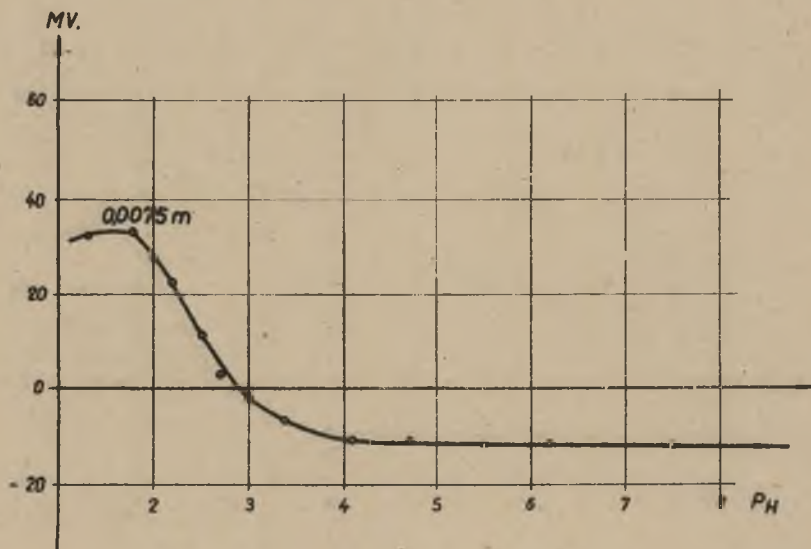
Wykres 4

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu p-hydroksybenzoesowego w stężeniach:
0,04 m, 0,025 m



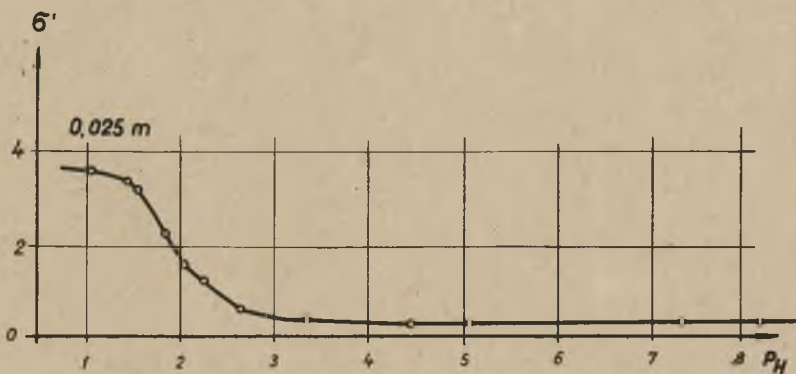
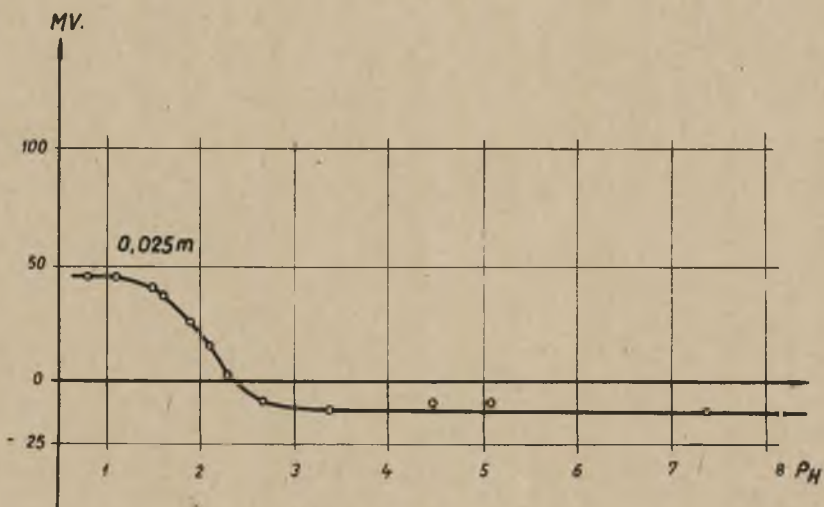
Wykres 5

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu o-chlorobenzoesowego w stężeniach: 0,01 m, 0,0075 m



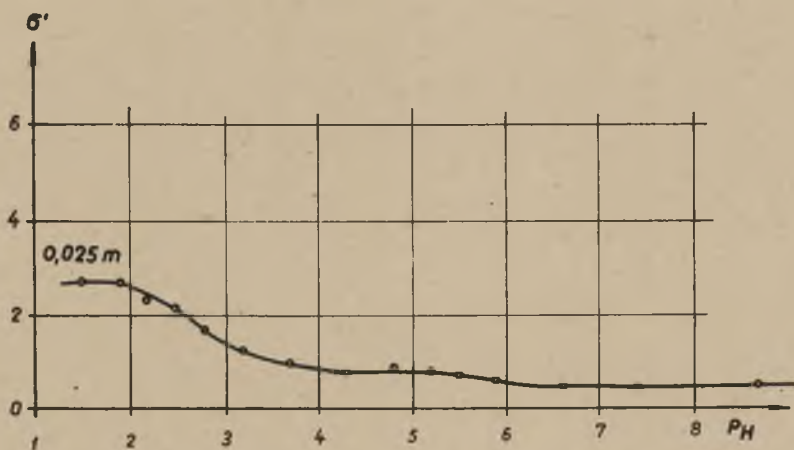
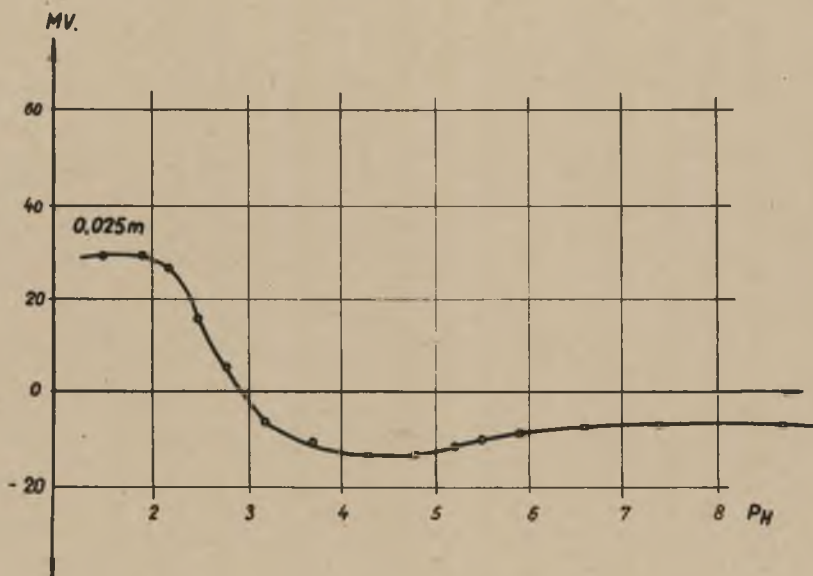
Wykres 6

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu o-bromobenzoowego o stężeniu: 0,0075 m



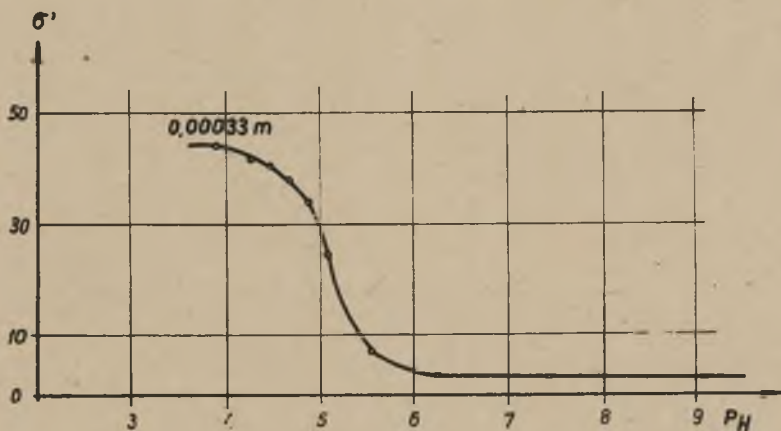
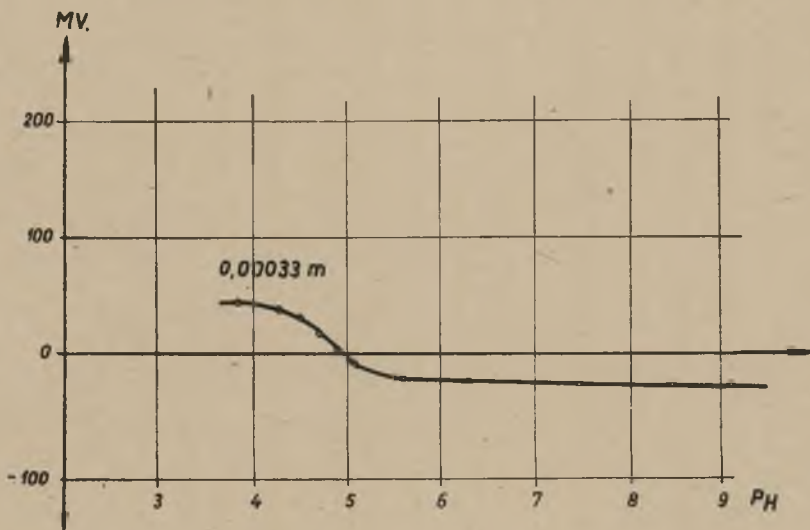
Wykres 7

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu o-nitrobenzoesowego o stężeniu:
0,025 m



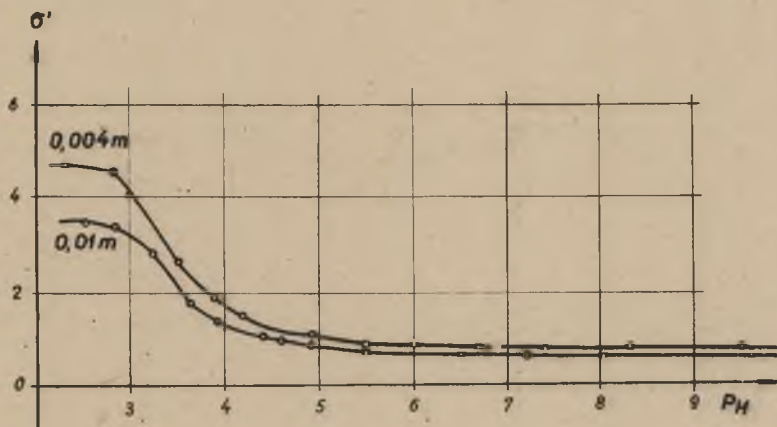
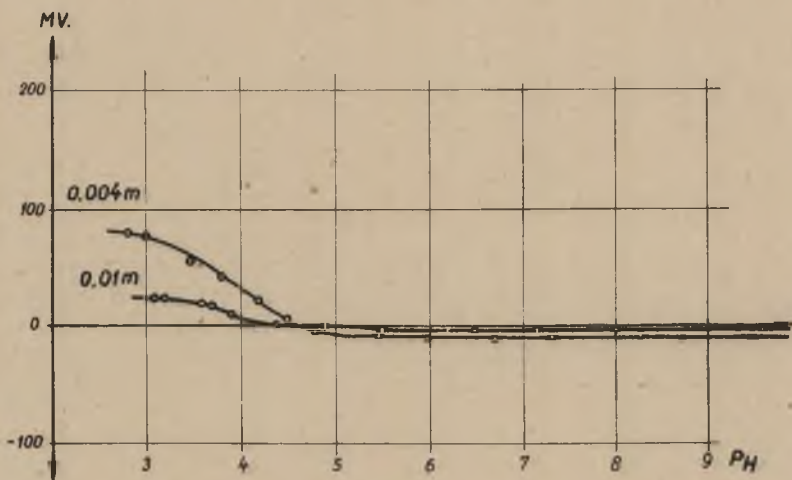
Wykres 8

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu ftalowego o stężeniu: 0,025 m



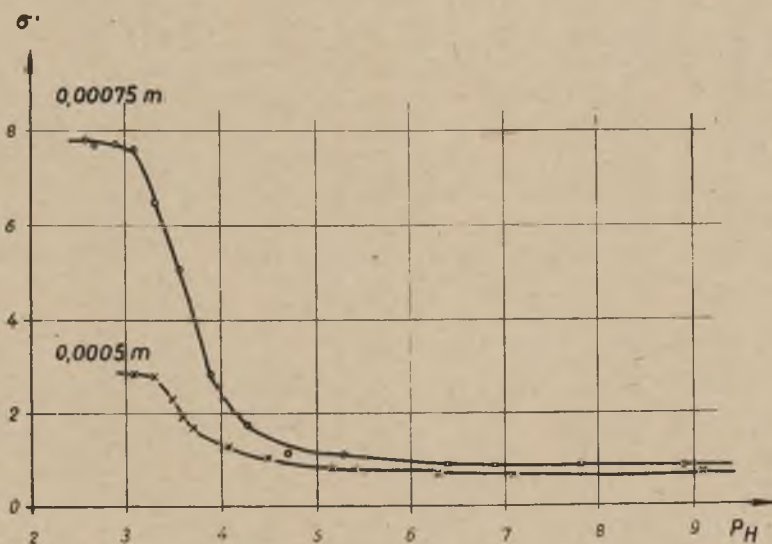
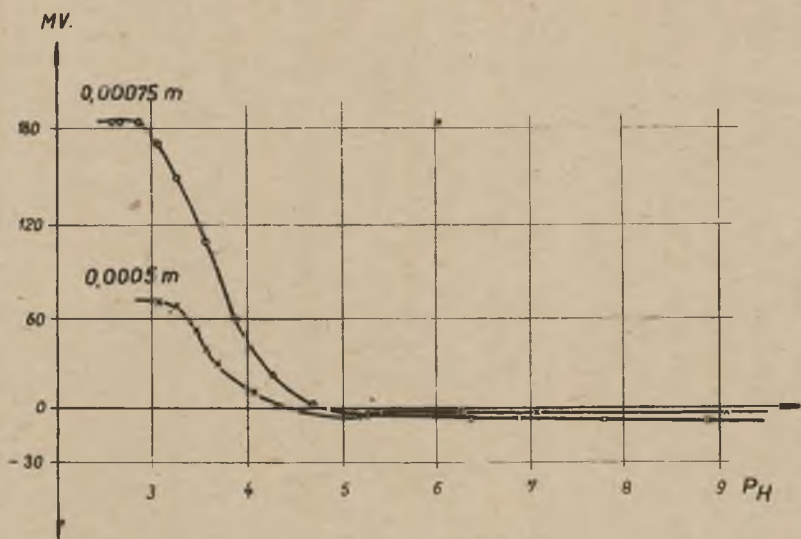
Wykres 9

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu undecylenowego o stężeniu:
0,00033 m



Wykres 10

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu fenylactowego w stężeniach:
0,01 m, 0,004 m



Wykres 11

Zmiany potencjału dielektrycznego i napięcia powierzchniowego dla kwasu dwufenylooctowego w stężeniach:
0,00075 m, 0,0005 m

Tablica 12

Zestawienie stałych dysocjacji

Nazwa kwasu	Stężenie	K_E	K_σ	K_T
Kwas benzo- esowy	0,025 m	$10^{-3,95}$	$10^{-4,1}$	$10^{-4,22}$
	0,015 m	$10^{-3,85}$	$10^{-3,85}$	$10^{-4,13}$
	0,01 m	$10^{-3,75}$	$10^{-3,6}$	
Kwas o-hydro ksybenzoeso- wy	0,015 m	$10^{-2,55}$	$10^{-2,6}$	$10^{-2,9}$
	0,01 m	$10^{-2,40}$	$10^{-2,4}$	
Kwas m-hydro ksybenzoeso- wy	0,04 m	$10^{-4,0}$	$10^{-4,0}$	$10^{-4,06}$
Kwas p-hydro ksybenzoeso- wy	0,04 m	$10^{-4,50}$	$10^{-4,50}$	$10^{-4,55}$
	0,025 m	$10^{-4,45}$	$10^{-4,48}$	
Kwas o-bro- mobenzoesowy	0,0075 m	$10^{-2,53}$	$10^{-2,75}$	$10^{-2,84}$
Kwas o-chlo- robenzoesowy	0,01 m	$10^{-2,48}$	$10^{-2,67}$	$10^{-2,88}$
	0,0075 m	$10^{-2,45}$	$10^{-2,58}$	
Kwas o-nitro benzoesowy	0,025 m	$10^{-2,1}$	$10^{-2,0}$	$10^{-2,18}$
Kwas ftalowy	0,025 m	$K_1=10^{-2,75}$	$K_1=10^{-2,75}$	$K_1=10^{-2,9}$
		$K_2=10^{-5,50}$	$K_2=10^{-5,50}$	$K_2=10^{-5,51}$
Kwas undecy- lenowy	0,00033 m	$10^{-4,9}$	$10^{-5,1}$	--
Kwas fenylo- octowy	0,01 m	$10^{-4,2}$	$10^{-4,0}$	$10^{-4,25}$
	0,004 m	$10^{-4,0}$	$10^{-3,9}$	
Kwas dwife- nylooctowy	0,00075 m	$10^{-3,75}$	$10^{-3,7}$	--
	0,0005 m	$10^{-3,65}$	$10^{-3,65}$	

K_E - wartości stałej dysocjacji, oznaczone ze zmian po-
tencjału dielektrycznego,

K_σ - wartości stałej dysocjacji, oznaczone ze zmian na-
pięcia powierzchniowego.

K_T - wartości stałej dysocjacji z tablic Landolt-Börn-
stein.

Tablica 12 zawiera zestawienie wartości stałych dysocjacji badanych kwasów. Różnice pomiędzy wartościami K_R , K_G i K_M wynoszą średnio do 0,2, licząc w logarytmach odwrotności tych stałych. Różnica taka jest dopuszczalna, zwłaszcza jeżeli weźmie się pod uwagę, że pomiary pH dokonuje się z dokładnością do 0,2 oraz różnicę metod oznaczania stałej dysocjacji. Jak wynika z danych tablicy 12, w miarę malejących stężeń wzrasta wartość stałej dysocjacji.

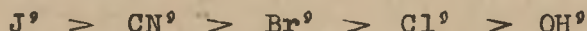
Z pomiarów przeprowadzanych przez innych badaczy za pomocą rozmaitych metod jak: przewodnictwa, hydrolizy, szybkości zmydlenia i innych wynika, że w granicach znacznych rozcieńczeń (do 1000 a nawet 5000 L) stała dysocjacji nie ulega żadnej znaczniejszej zmianie. Tę sprzeczność z wynikami innych doświadczeń tłumaczy się wpływem chlorku potasowego zarówno na zmiany dysocjacji badanych związków, jak również na zmiany p_H , co przy tej metodzie oznaczania stałej dysocjacji ma duże i zasadnicze znaczenie. Wpływ chlorku potasowego na przesunięcie jest tym większy, im większa jest drobina kwasu. Wytlumaczenie tego faktu leży częściowo w różnicy szybkości dyfuzji na granicy faz, występującej między chlorkiem potasowym, a badaną substancją. Przy małej drobinie kwasu (np. kwasie masłowym, czy walerianowym) stosunek szybkości dyfuzji kwasu i chlorku potasowego jest bliiski jedności, zatem wpływ K_2Cl będzie nieznaczny. Natomiast przy większej drobinie stosunek ten przesunie się na korzyść chlorku potasowego. Uwydatni się tym więcej, im rozcieńczenie badanego kwasu będzie większe przy niezmiennym stężeniu chlorku potasowego. Dodatek chlorku potasowego, silnego elektrolitu, ma niewątpliwie wpływ na stałą dielektryczną zarówno ośrodka, jak i substancji adsorbowanej. Ze zmianą stałej dielektrycznej łączy się bezwzględnie zdolność adsorpcji. Również i stała dysocjacji wydaje się być związana ze stałą dielektryczną. Jak widać z powyższego przedstawienia wpływ chlorku potasowego jest związany z takimi wielkościami jak stała dielektryczna, szybkość dyfuzji i zdolność buforowania. Całkowite wyjaśnienie tego wpływu będzie bardzo trudnym, a na podstawie dotychczasowych badań nie wydaje się możliwe.

Drugim zadaniem niniejszej pracy było zbadanie wpływu rodzaju i położenia niektórych podstawników na zmianę własności powierzchniowych.

Wprowadzenie grup polarnych jak: Br, Cl, OH, NO₂, COOH, powoduje wzrost napięcia powierzchniowego, a spadek potencjału dielektrycznego. A. Frumkin badając wpływ anionów na napięcie powierzchniowe stwierdził, że pokrywa się on z szeregiem lyofilowym anionów:



w ten sposób, że w miarę rosnącej hydrofilności wzrasta napięcie powierzchniowe [19]. Zdolność anionu do wpływania na własności powierzchniowe wynika również z zasad elektrostatyki [20]. Wiadomo, że jon ujemny, w przeciwieństwie do dodatniego, posiada asymetryczne rozłożenie pola elektrostatycznego. Jest to spowodowane tym, że środek sił elektrycznych nie pokrywa się ze środkiem masy. Należy więc spodziewać się, że na granicy dwu ośrodków o różnej stałej dielektrycznej aniony zorientują się w ten sposób, by jak najmniejsza ilość linii pola elektrycznego przechodziła przez ośrodek o mniejszej stałej dielektrycznej. Zdolność do takiej adsorpcji będzie tym większa, im słabsze będzie pole elektrostatyczne dookoła anionu, czyli przy tym samym ładunku, im większą objętość będzie posiadał anion. Zgodnie z powyższym rozumowaniem zdolność adsorpcyjna anionów oraz łączący się z nią wpływ na własności powierzchniowe, wyraża się następującym szeregiem:



Jak widać, szereg ten pokrywa się w zupełności z szeregiem lyofilowym anionów mimo, iż opiera się na zupełnie odmiennych założeniach. Przedstawiony powyżej wpływ anionów daje się zastosować nie tylko do anionów, występujących w stanie wolnym. Znajduje on również zastosowanie do związków, do których wprowadzono aniony jako tak zwane grupy polarne. Oznacza to również, że prawdopodobieństwo przebywania związku w fazie granicznej będzie coraz to mniejsze w miarę wprowadzania do niego grup polarnych w kolejności wyrażonej podanym wyżej szeregiem.

Przeprowadzone pomiary zestawiono w tablicy 13 z tym, że podano tylko maksymalne zmiany powierzchniowe w odnośnych stężeniach. Jeżeli chodzi o zmiany potencjału dielektrycznego to Br, Cl, OH, NO₂, COOH wykazują jednokierunkowość zmian, tzn. zmniejszają potencjał dielek-

Tablica 13

Zestawienie wpływu podstawników na własności powierzchniowe

	0,04 m	0,025m	0,015 m	0,01 m	0,0075m	0,005m	
Kwas benzoesowy	331,0 12,07	327,6 11,74	170,4 6,36	89,6 3,96	47,0 3,69	24,0 1,16	E mV (1-σ).10 ²
Kwas o-hydroksybenzo- esowy	--	--	131,6 7,11	58,6 3,69	-10,4 2,42	-	-- --
Kwas m-hydroksybenzo- esowy	-39,5 4,54	-27,4 2,51	-15,7 1,87	-9,2 1,58	-6,4 1,35	-	-- --
Kwas p-hydroksybenzo- esowy	-52,6 2,60	-43,3 1,41	-41,2 1,32	-38,5 1,25	-34,6 1,19	-	-- --
Kwas o-chlorobenzoesowy	--	--	--	87,1 4,37	29,0 2,78	11,5 1,96	-- --
Kwas o-bromobenzoesowy	--	--	--	--	33,7 3,05	13,98 1,23	-- --
Kwas o-nitrobenzoesowy	--	44,8 3,61	--	--	--	--	-- --
Kwas ftalowy	--	29,1 2,69	--	20,0 1,32	16,3 1,12	--	-- --

tryczny na granicy faz. Natomiast odnośnie napięcia powierzchniowego nie ma jednokierunkowości i podczas gdy Cl, Br zwiększają spadek napięcia powierzchniowego na granicy faz, to grupa OH, COOH powoduje wzrost napięcia powierzchniowego. Wprowadzenie do drobiny kwasu atomu bromu osłabia zmianę napięcia powierzchniowego wywołaną przez drobinę czystego kwasu w mniejszym stopniu od atomu chloru, obecność atomu chloru mniej od grupy hydroksylowej, a ta z kolei mniej od karboksylowej. Różnicę wpływu atomów bromu i chloru a grup OH i COOH na napięcie powierzchniowe można wytłumaczyć tym, że wprowadzenie Cl, Br powoduje skutek zwiększenia objętości drobiny taki wzrost zdolności adsorpcyjnej, że przewyższa ona wpływ, jaki te grupy wywierają na zmniejszenie adsorpcji. Równoczesne występowanie zmniejszenia zmian potencjału dielektrycznego jest zrozumiałe, jeżeli przyjmie się adsorpcję kierunkową, gdyż zorientowanie się pewnej liczby drobin ujemnym polem ku powierzchni musi spowodować zmniejszenie zmian dodatnich wywołanych przez grupy węglowe.

Zamierzone stwierdzenie wpływu położenia podstawników musiało się ograniczyć tylko do kwasów hydroksybenzoesowych, gdyż ze względu na małą rozpuszczalność nie można było zmierzyć zmian własności powierzchniowych dla izomerów kwasów chloro- i bromo-benzoesowych. W przypadku kwasów hydroksybenzoesowych zmiany powierzchniowe na granicy faz są największe dla położenia orto-, mniejsze dla meta, najmniejsze dla para. Wskazuje to, że w położeniu para obydwie grupy polarne (OH, COOH) działają niezależnie od siebie. W położeniu meta skutek częściowego nakrycia się pól elektrycznych ma miejsce wzmocnienie pola, zatem drobina zorientuje się przeciwną stroną ku powietrzu. W położeniu orto zachodzi największa koincydencja pól, dzięki czemu najsilniej uwydatni się wpływ pierścienia benzenowego. Można więc założyć, że zasadniczym powodem różnicy zachowania się izomerów jest zmiana momentu dipolowego.

Grupy apolarne w przeciwieństwie do polarnych powinny zwiększać potencjał dielektryczny, jak i zmiany napięcia powierzchniowego na granicy faz. Porównanie zmiany napięć kwasów octowego, fenylooctowego i dwufenylooctowego, podane w tablicy 14 potwierdza w pełni te założenia.

Zastąpienie atomu wodoru grupą fenyłową zwiększa w wysokim stopniu zmiany napięcia powierzchniowego i dielektrycznego. Jest to wynikiem dużej adsorpcji na granicy faz spowodowanej znacznym wzrostem wielkości drobiny i ustawieniem się drobiny grupą apolarną ku powietrzu.

Zarówno poprzednie prace, jak i obecne wyniki (odstępstwo przy kwasie undecylenowym i kwasach hydroksybenzoesowych) potwierdzają pogląd B. Kamieńskiego [21], że ściśle i całkowite podanie rodzaju i zakresu zależności pomiędzy własnościami kapilarnymi i elektrokapilarnymi na podstawie dotychczasowych badań jest niemożliwe. W zakresie małych stężeń istnieje między tymi dwiema własnościami pewien paralelizm - jednakże zależność między nimi jest bardzo skomplikowana.

Tablica 14

Wpływ grupy fenyłowej

Nazwa kwasu	Stężenie	$l - \sigma$	E mV
Kwas octowy	0,1 m	0,0140	31,0
Kwas fenylooctowy	0,01 m	0,0415	82,7
Kwas dwufenylooctowy	0,00075m	0,0781	185,5
	0,0005 m	0,0287	70,2

LITERATURA

- (1). K.Rideal: Introduction to Surface Chemistry, 238 (1926)
- (2). B.Kamieński: Roczniki Chemii, XIII, 510, (1937)
- (3). B.Kamieński, W.Gosławski: Bull.Acad.Pol.Sc.A.323 (1935)
- (4). W.Gosławski: Bull.Acad.Pol.Sc.A. 370 (1937)
- (5). B.Kamieński: Bull.Acad.Pol.Sc.A. 422 (1937)
- (6). B.Kamieński: Roczniki Chemii, 17, 497, (1937)
- (7). B.Kamieński: Roczniki Chemii, 10-12, 600 (1938)
- (8). B.Zapiór: Roczniki Chemii, 10-12, 889, (1938)
- (9). A.Waksmundzki: Roczniki Chemii, 10-12, 864 (1938)
- (10). J.Pytasz: Kom.VI Zjazdu PTChem., 140, (1959)
- (11). J.Pawełek: Kom.VI Zjazdu PTChem., 138, (1959)
- (12). L.Chromy: Roczniki Chemii, 10-12, 434, (1938)
- (13). B.Kamieński: Bull.Acad.Pol.Sc.A. 129 (1935)
- (14). I.M.Kolthoff: Der Gebrauch v.Farbindikatoren, (1926)
- (15). W.M.Clark: The Determination of Hydrogen Ions (1928)
- (16). B.Szyszkowski: Z.Phys.Chem., 64, 385 (1908)
- (17). B.Kamieński: Bull.Acad.Pol.Sc.A., 422, (1937)
- (18). B.Kamieński: Roczniki Chemii, XIII, 510 (1938)
- (19). A.Frumkin: Z.Phys.Chem., 123, 321 (1926)
- (20). B.Kamieński: Bull.Acad.Pol.Sc.A. 309, (1935)
- (21). B.Kamieński: Bull.Acad.Pol.Sc.A. 515 (1935)

Summary

Dielectric Potentials and Surface Tensions of the Free Surface of Solutions Aqueous of Some Organic Acids

The change of the dielectric potential and surface tension of some organic acids has been measured at different hydrogen ions concentration. It was confirmed that there exists a simple relation between the dissociation constant and the point of inversion of the potential and tension curves. The values of dissociation constants have been calculated.

The influence of the substitution of hydrogen atoms by chlor - brom - atoms or hydroxyl - carboxyl - nitro - groups has been investigated.

An intricate correlation between the surface tension and the dielectric potential was confirmed by the measurements.