

Oznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy.¹⁾

(Metody, przyrządy, wykonanie oznaczeń).

Istotę pojęcia: „napięcie powierzchniowe” — traktujemy w pracy niniejszej jako dostatecznie czytelnikowi znaną¹⁾. Przypominamy tylko, że wymierzamy napięcie powierzchniowe w jednostkach siły, przypadającej na jednostkę długości, zwykle w dynach na centymetr ($\text{dyn/cm.} = \text{dyn. cm.}^{-1}$).

W dalszym ciągu pracy niniejszej będziemy mieli na uwadze wyłącznie napięcia powierzchniowe cieczy na granicy zetknięcia się cieczy z jej nasyconą parą lub z powietrzem. W praktyce mierzymy zwykle napięcie cieczy na granicy zetknięcia się jej z powietrzem; napięcie to nie różni się prawie od napięcia w zetknięciu z nasyconą parą cieczy.

Zdaniem piszących te słowa wprowadzenie oznaczeń napięcia powierzchniowego do pracowni cukrowniczych, zarówno naukowych jako też fabrycznych, może przynieść cukrownictwu pewną korzyść praktyczną. Pozwoli ono przedewszystkiem nieco głębiej i wielostronniej ująć sprawę wartości przerabianego produktu, dziś określaną prawie wyłącznie przez oznaczanie t. zw. czystości. Obecność w roztworze nawet nieznacznej ilości pewnej grupy niecukrów, należących do ciał powierzchniowo czynnych, znacznie zmienia (zmniejsza) wielkość napięcia powierzchniowego. Do ciał powierzchniowo czynnych należy większość koloidów, zawartych w sokach i produktach cukrowni i rafineryj. Obecność tych koloidów wpływa niekorzystnie na procesy technologiczne, jakim poddajemy

*) Gaz. Cukr. 62, 1928 r., str. 405 i dal.

¹⁾ Wytlumaczenie zjawiska napięcia powierzchniowego znaleźć można w każdym obszerniejszym podręczniku fizyki lub chemii fizycznej. Obszerniejszych wiadomości o roztworach t. zw. „powierzchniowo czynnych” szukać należy w podręcznikach, traktujących o chemii koloidów. Krótkie wiadomości w tych sprawach podane były przez K. Smoleńskiego w artykule: „Przyczynki do poznania roli koloidów w cukrownictwie buraczanem”. Część I, Gaz. Cukr., t. 59, s. 1268 (1926 r.) i „Prace” niniejsze, III.

nasze produkty, np. na krystalizację. Z pomiarów napięcia możemy w pewnych przypadkach (np. dla produktów o wysokiej czystości) lepiej, niż z oznaczeń czystości, sądzić o przydatności produktu do otrzymania cukru wysokiej jakości (np. rafinady), lub też wnioskować o celowości i skuteczności zabiegów, zastosowanych w celu oczyszczenia danego produktu. Np. według wykonanych przez nas dotychczas badań, ocena według napięcia powierzchniowego cukrów, używanych przez rafinerję jako materiał surowy, daje lepsze wskazówki co do ich przydatności do rafinowania, niż oznaczanie czystości, które przy badaniu cukrów wysokiej jakości (np. cukrów białych) wogóle zawodzi. Dla oceny efektu oczyszczającego przy cedzeniu produktów rafinerskich przez tkaniny i węgle odbarwiające oznaczanie napięcia powierzchniowego daje wyraźne wskazówki (np. wzrost napięcia o 10—20%), podczas kiedy wzrost czystości jest niekiedy trudny do skonstatowania. Cały szereg ważnych dla cukrownika spraw, dziś niedostatecznie oświetlonych, takich jak np. krystalizacja, utrudniona saturacja, pienienie się soków przy saturacji lub w wyparce, zarastanie powierzchni ogrzewalnych osadami, ciężkie gotowanie się cukrzyc i t. p. uda się zapewne przez dalsze badania związać ze zjawiskiem napięcia powierzchniowego.

Możliwość wprowadzenia do pracowni fabrycznej pewnych pomiarów zależy w znacznej mierze od znalezienia lub wyboru metod i przyrządów, łatwych do zastosowania, pewnych w użyciu i nie nazbyt kosztownych. O takich właśnie metodach i przyrządach mamy zamiar głównie mówić w artykule niniejszym.

I. GŁÓWNE METODY.

Z wielu metod, które w różnym czasie i przez różnych badaczy stosowane były do oznaczania napięcia powierzchniowego w pracowniach fizycznych i fizyko-chemicznych, opiszemy te tylko, które znaleźć mogą dostęp do pracowni technologicznych i do laboratoriów fabrycznych. Metod tych jest trzy: 1) oznaczanie wysokości wznoszenia się cieczy w rurkach włoskowatych, 2) mierzenie ciężaru kropli cieczy lub liczby kropel, odpowiadającej pewnej objętości cieczy, wypływającej z rurki włoskowatej i 3) mierzenie bezpośrednie siły, rozrywającej błonkę cieczy.

1. Wznoszenie się cieczy w rurkach włoskowatych.

Metoda ta oparta jest na znanym zjawisku wznoszenia się cieczy, zwilżających szkło (wogóle materiał, z którego zrobiona jest rurka), w rurkach o małej średnicy (t. zw. „kapilarnych”, czyli włoskowatych) na pewną wysokość ponad poziomem cieczy w szerokim naczyniu (Rys. 1). Przyczyną wznoszenia się cieczy jest właśnie istnienie siły napięcia powierzchniowego cieczy.

Po ustaleniu się poziomu cieczy w rurce włoskowatej mamy w równowadze dwie siły, z których jedna f_1 ciągnie słupek cieczy pionowo do dołu, jest to siła ciężkości (ciężar słupka cieczy), druga zaś f_2 wciąga słupek cieczy pionowo do góry, jest to siła napięcia powierzchniowego.

Jeżeli promień wewnętrzny rurki włoskowatej oznaczmy przez r cm., wysokość wzniesienia cieczy przez h cm., a ciężar właściwy cieczy przez d , i siłę f_1 wyrazimy w dynach, to mamy:

$$f_1 = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot d \cdot g;$$

g —przyspiesz. siły ciężkości. (981 cm sec.^{-2})

Siła zaś f_2 , działająca na obwodzie przekroju rurki, jest siłą napięcia powierzchniowego cieczy σ , działającą na długości obwodu, równej $2\pi r$, czyli:

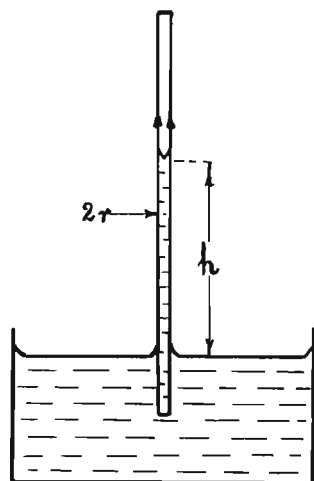
$$f_2 = 2\pi r \sigma.$$

Ponieważ: $f_1 = f_2$, więc

$$2\pi r \sigma = \pi r^2 h d g,$$

skąd:

$$\sigma = \frac{1}{2} r h d g. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$



Rys. 1. Wznoszenie się cieczy w rurkach włoskowatych.

Wzór ten wyprowadzony został w przypuszczeniu, że badana ciecz całkowicie zwilża materiał rurki (szkło), gdyż wtedy tylko siła napięcia powierzchniowego skierowana jest ściśle pionowo do góry. Do cieczy całkowicie zwilżających szkło (zupełnie czyste) należą: czysta woda, większość wodnych roztworów, wiele cieczy organicznych.

Nie zamierzamy tu wchodzić w szczegóły wykonania tej metody, gdyż z różnych względów nie nadaje się ona dostatecznie dla pracowni fabrycznych i zastosowania w nich naogół nie znajduje. Wspomnieliśmy tu o niej, jako o metodzie, którą wykonane były pierwsze pomiary napięcia powierzchniowego, i która doniedawna powszechnie była używana w pracowniach fizyko-chemicznych.

2. Mierzenie ciężaru kropli lub liczby kropeł.

Jeżeli ciecz powoli, kropla po kropli, wypływa z pionowo ustawionej rurki (szklanej) o nieznacznym promieniu wewnętrznym r , to oderwanie się kropli następuje wtedy, kiedy jej ciężar przewyżczy siłę napięcia powierzchniowego, a zależność między ciężarem kropli f_1 i napięciem powierzchniowym σ w przybliżeniu wyraża się wzorem:

$$f_1 = 2\pi \cdot k \cdot r \cdot \sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Jeżeli współczynnik k jest znany, wtedy przez zważenie pewnej liczby n kropeł i zmierzenie promienia r , moglibyśmy znaleźć σ .

Metoda ta nie nadaje się do dokładnych absolutnych pomiarów σ z powodu niepewnej wartości współczynnika k , nadaje się natomiast dobrze do przybliżonego oznaczenia względego napięcia danej cieczy w porównaniu z inną cieczą, np. z wodą. W tym celu oznacza się przeciętny ciężar kropli wody f_1 i kropli badanej cieczy f_2 , przy wypływie z tej samej rurki włoskowatej.

Jeżeli σ_1 oznacza napięcie powierzchniowe wody, zaś σ_2 — badanej cieczy, to

$$\sigma_2 = \frac{f_2}{f_1} \sigma_1.$$

Przyjmując σ_1 za 100 znajdziemy σ_w badanej cieczy w $\%$ -tach napięcia wody:

$$\sigma_w = \frac{100 f_2}{f_1} \dots \dots \dots (3)$$

Zamiast ważenia kropli można zastosować oznaczanie liczby kropeł, odpowiadającej wypływowi tej samej objętości: wody i cieczy. Jeżeli $V \text{ cm}^3$ wody, wypływającej z rurki, da N_1 kropeł, zaś taka sama objętość badanej cieczy o ciężarze właściwym d da N_2 kropeł, to ciężar jednej kropli wody wyniesie: $f_1 = \frac{V}{N_1}$ a jednej kropli badanej cieczy:

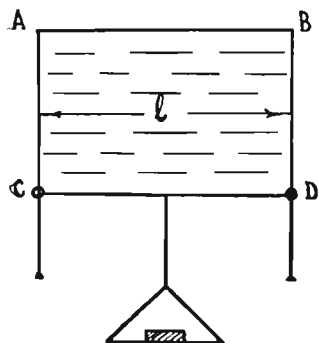
$$f_2 = \frac{V \times d}{N_2}, \text{ skąd:}$$

$$\sigma_w = \frac{100 f_2}{f_1} = \frac{100 V d}{N_2} : \frac{V}{N_1} = \frac{100 d N_1}{N_2} \dots \dots \dots (4)$$

Do wykonania pomiaru według tej metody („liczenia liczby kropeł”) dobrze nadaje się stalagmometr I. T r a u b e ' g o (opis przyrządu patrz niżej). Metoda ta doniedawna znajdowała często zastosowanie w pracowniach biologicznych, a niekiedy i w laboratoriach fabrycznych.

3. Mierzenie siły rozrywającej błonkę cieczy.

Istotę metody uwyraźnia schemat rys. 2. Prostokąt $ABCD$, utworzony np. z cienkiego drutu platynowego, posiada bok CD ruchomy, tak że punkty C i D mogą ślizgać się w dół i w górę po drutach AC i BD , nie zmieniając swej równoległości do boku AB . Wyobraźmy sobie, żeśmy zapelnili prostokąt $ABDC$ błonką badanej cieczy. Na obydwu powierzchniach bocznych błonki zaczynają teraz działać siły napięcia powierzchniowego, które starają się zmniejszyć swobodną powierzchnię błonki, skurczyć ją, a przez to przyciągają ruchomy bok CD ku bokowi AB . Siła tego przyciągania f_2 , przy szerokości błonki równej $CD=l \text{ cm}$, i napięciu powierzchniowem σ wyniesie:



$$f_2 = 2 \sigma l \text{ dyn}, \dots \dots \dots (5)$$

Rys. 2. Mierzenie siły rozrywającej błonkę cieczy.

gdyż napięcie działa z obydwu stron błonki, z każdej z siłą: σl .

Jeżeli prostokąt z błonką umieścimy w płaszczyźnie pionowej i na szalkę będziemy stopniowo nakładali ciężarki, to przy pewnem obciążeniu Agr nastąpi zrównanie siły napięcia powierzchniowego z siłą ciężkości i rozerwanie błonki. Wtedy:

$$Ag = 2 \sigma l.$$

Skąd:
$$\sigma = \frac{A \cdot g}{2l} \text{ dyn/cm; } g = 981 \text{ cm. sec}^{-2} \quad (6)$$

[A oznacza tu, oczywiście, łączny ciężar: drutu CD, szalki i odważników].

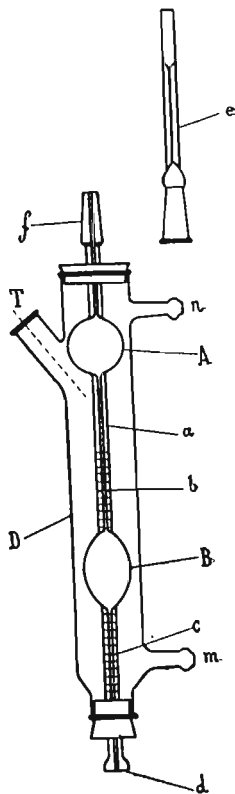
Opisana tu metoda jest względnie łatwą w wykonaniu, dzięki zaś udoskonaleńcom, które ostatnio zostały wprowadzone do przyrządów, służących do wykonania tej metody, jest ona zarazem dostatecznie dokładną, tak, że zaczyna znajdować zastosowanie zarówno w pracowniach fizykochemicznych jako też fabrycznych. Z przyrządów do jej wykonania największem wzięciem cieszy się *tensiometr* (napięciomierz) du Noüy, który niżej szczegółowo będzie opisany.

II. PRZYRZĄDY I WYKONANIE OZNACZEŃ.

Z przyrządów, służących do oznaczania napięcia powierzchniowego cieczy, opiszemy tu tylko dwa: 1) stalagmometr I. Traube'go (metoda „liczenia kropeł”) i 2) tensiometr du Noüy (metoda „rozerwania błonki”).

1. Stalagmometr I. Traube'go (Rys. 3).

składa się z ustawianej pionowo rurki szklanej *a* (o średnicy wewnętrznej około 2 mm), zakończonej u dołu wylotem *d*. W celu otrzymania prawidłowo ukształtowanych i równych kropeł wylot *d* jest starannie oszlifowany w płaszczyźnie ściśle prostopadłej do rurki *a*. Ponieważ ciecz wypływa z rurki w postaci prawidłowych kropeł wtedy tylko, kiedy szybkość wypływu jest nieznaczna, górny koniec rurki *a* ukształtowany jest w postaci szlifowanego korka stożkowego *f*, na który nakłada się wąską kapilarę *e*, hamującą wchodzenie powietrza do rurki *a* i przez to zmniejszającą szybkość wypływu cieczy. Do przyrządu dołączone są cztery takie kapilary o różnej długości (25, 50, 100 i 200 mm). Zależnie od lepkości cieczy albo obchodzimy się zupełnie bez kapilary (w przypadku cieczy bardzo lepkiej) albo nasadzamy jedną z nich, tem dłuższą im mniej lepka jest ciecz. Rurka *a* zaopatrzona jest w dwa rozszerzenia w postaci kulek: górnej *A* i dolnej *B*. Powyżej i poniżej kulki *B* naznaczone są na rurce podstawowe kreski mierne: *b* i *c*. Zawarta między temi kreskami objętość cieczy jest podstawową stałą objętością cieczy, wypływającą przy pomiarze. Ponieważ jednak moment oderwania się pierwszej i ostatniej z liczonych kropeł może nie odpowiadać przejściu meniska cieczy przez kreski *b* i *c*, więc powyżej i poniżej każdej z tych kresek znajduje się szereg (po pięć) dodatkowych kresek, tak wycechowanych, że objętość cieczy w rurce między dwiema z tych podziałek odpowiada 0,1 kropli. Podziałki te pozwa-



Rys. 3. Stalagmometr Traube'go.

cieczy w rurce między dwiema z tych podziałek odpowiada 0,1 kropli. Podziałki te pozwa-

lają dokładniej obliczyć liczbę kropeł. Przy myciu i płókanu przyrządu na górny koniec nasadza się zamiast kapilary szeroką i krótką rurkę szklaną o średnicy wewnętrznej ok. 5 mm. Rurka *a* umieszczona jest w płaszczu szklanym *D*, z rurkami bocznymi *m* i *n* do przepuszczania wody (ewent. innej cieczy) o stałej temperaturze; *T* — jest otworem do umieszczenia termometru.

Wykonanie oznaczeń. Przedewszystkiem stalagmometr winien być *wycechowany* dla wody, t. j. winna być oznaczona liczba kropeł wody, odpowiadająca wypływowi objętości między kreską *b* i *c*. Przed cechowaniem jak i przed każdym oznaczeniem przyrząd winien być bardzo starannie wymyty. Chodzi tu o wielką czystość wnętrza rurki *a* wraz z kulkami oraz wylotu *d*. Szczególniejsza uwaga winna być zwrócona na usunięcie drobnych nawet śladów substancyj tłuszczowych. W tym celu nastawiwszy na korek *f* szklaną rurkę, złączoną z rurką kauczukową, wsysa się ostrożnie (z podstawionego naczynka, do którego zanurza się wylot *d*) ciecz przemywającą aż do wysokości górnej części kulki *A*, zatrzymuje się ją przez czas jakiś w rurce, poczem wypuszcza się. Czynność tę należy powtórzyć parokrotnie. Jako ciecz przemywającą dobrze nadaje się t. zw. mieszanina chromowa¹⁾; można ją stosować zimną lub ogrzaną, w ostatnim przypadku działa szybciej. Po spuszczeniu mieszaniny chromowej przemywa się rurkę w ten sam sposób wielokrotnie czystą wodą destylowaną.²⁾

Teraz przystępujemy do cechowania. Cały przyrząd zamocowujemy w statywie tak, ażeby rurka *a* zajęła ściśle pionową pozycję. Zapełniamy płaszcz *D* wodą o pożądanej temperaturze, zwykle $t = 20^{\circ}\text{C}$. Nasadzamy na górny koniec *f* odpowiednią kapilarę (najlepiej 200 mm-ową). Podstawiamy pod wylot *d* naczynko z wodą destylowaną i wsysamy ostrożnie wodę aż do częściowego zapełnienia kulki *A*. Zdejmujemy kauczukową rurkę; rozpoczyna się wypływ cieczy. Umieściwszy oko na wysokości kreski *b*, zaczynamy liczenie kropeł od momentu, kiedy kropla oderwie się przy przejściu meniska nieco powyżej lub nieco poniżej kreski *b*. Notujemy położenie meniska cieczy (podziałkę powyżej lub poniżej *b*), w momencie oderwania się tej kropli; liczenie zaś rozpoczyna się („pierwsza kropla”) od kropli, następującej po oderwanej w chwili zanotowania położenia meniska.

Liczenie kończymy w chwili przejścia meniska cieczy nieco powyżej lub poniżej dolnej kreski *c*. Do znalezionej liczby całkowitych kropeł wprowadzamy poprawkę na części kropli jak następuje. Liczba dziesiątych części kropli, leżących powyżej kreski *b*, zostaje odjęta, leżących poniżej — dodana. Liczba dziesiątych części kropli, leżących powyżej kreski *c*, zostaje dodana, leżących poniżej — odjęta.

Liczenie liczby wypływających kropeł należy powtórzyć parokrotnie, np. trzykrotnie, przyczem znalezione liczby winny się mało od siebie różnić. Według naszego doświadczenia przy pewnej wprawie można osiągnąć zgodność do 0,1—0,3 kropli (dla płynów o niskiej lepkości).

¹⁾ 10 cm³ nasyconego roztworu dwuchromianu potasowego, zmieszane z 990 cm³ kwasu siarkowego stężonego.

²⁾ Woda destylowana, używana do przemywania, a tem bardziej woda użyta do cechowania, winna być bardzo czysta i nie zawierać nawet śladów tłuszczu (smaru).

Przykład. Temperatura... 17,5°C.

	I pomiar	II pomiar	III pomiar
Początek liczenia	0,5 powyżej <i>b</i>	0,4 poniżej <i>b</i>	0,2 powyżej <i>b</i>
Liczba zliczonych kropeł .	55	54	55
Koniec liczenia	0,3 powyżej <i>c</i>	0,2 powyżej <i>c</i>	0,1 poniżej <i>c</i>
Ostateczna liczba kropeł .	$55 - 0,5 + 0,3 = 54,8$	$54 + 0,4 + 0,2 = 54,6$	$55 - 0,2 - 0,1 = 54,7$

Przeciętna liczba kropeł wody: $N_w = 54,7$ (w 17,5°C).

W zasadzie stalagmometr mógłby być wycechowany raz na zawsze. Zalecać jednak należy dla kontroli powtarzanie cechowania przed każdą serją pomiarów.

Oznaczenie napięcia powierzchniowego badanej cieczy. Po wycechowaniu wodą przyrząd może być bezpośrednio bez uprzedniego suszenia użyty do właściwego oznaczenia, jeżeli badaną cieczą jest roztwór wodny lub ciecz dobrze w wodzie rozpuszczalna. Jeżeli natomiast badamy ciecz w wodzie nierozpuszczalną (np. olej) to przyrząd należy uprzednio starannie wysuszyć.

Pomiar wykonywa się w taki sam sposób jak cechowanie wodą, zamieniając tylko w razie potrzeby (dla cieczy lepkich) długą kapilarę krótszą. Przed rozpoczęciem pomiaru należy rurkę α kilkakrotnie przemyć badaną cieczą. Do obliczenia σ potrzebne jest też oznaczenie ciężaru właściwego badanej cieczy w temperaturze pomiaru w stosunku do wody w temperaturze cechowania.

Względne w stosunku do wody napięcie powierzchniowe cieczy oblicza się ze wzoru:

$$\sigma_w = \frac{100 N_w d}{N} \quad (7)$$

We wzorze tym: N_w oznacza liczbę kropeł wody, N liczbę kropeł badanej cieczy, d ciężar właściwy cieczy.

Przykład. Napięcie powierzchniowe 30%-go roztworu rafinady.

Bx roztworu w 17,5° — 30,2%
 $d_{17,5/17,5} = 1,1306$
 $N = 61,0; N_w = 54,7$

$$\sigma_w = \frac{100 \times 54,7 \times 1,1306}{61,0} = 101,4.$$

Parę uwag ogólnych. 1) Oznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy (niezależnie od metody i przyrządu) wymaga zachowania wielkiej czystości w całej robocie, poczynając od zbierania (czy pobierania)

próbki cieczy aż do wykonania pomiaru. Używane naczynia szklane, a szczególnie naczynko do pomiaru, należy dobrze wymyć, najlepiej ostatecznie mieszaniną chromową, poczem dobrze spłókać wodą destylowaną. W żadnym razie nie wolno wycierać naczyń ścierką czy ręcznikiem, jak to się zwykle praktykuje w pracowniach fabrycznych.

Naczynko do pomiaru należy uprzednio wysuszyć lub zmyć parokrotnie badaną cieczą. Należy unikać działania na badaną ciecz kurzu, pyłu, dymu (np. z papierosów).

2) Wpływ temperatury na napięcie powierzchniowe zaznacza się w zmniejszeniu napięcia ze wzrostem temperatury. Wpływ temperatury jest zresztą niezbyt znaczny, szczególnie dla wody i wodnych rozтворów: współczynnik temperatury wynosi dla wody ok. 0,002, t. j. 0,15 dyny na 1°C . Różnica temperatury pomiaru o 5° zmieni więc napięcie powierzchniowe o 1% jego wartości. Przy pomiarach więc fabrycznych, szczególnie przy zastosowaniu stalagmometru, dopuszczalne są wahania temperatury o $3\text{--}4^{\circ}\text{C}$.

Stalagmometr jest, jak już mówiliśmy w rozdziale I, przyrządem nie nadającym się do dokładnych pomiarów dla różnorodnych cieczy, natomiast w zastosowaniu do cieczy zbliżonych do siebie, takich jak wodne rozтворy produktów cukrowniczych, może się nadawać do pomiarów w zglednych. W użyciu jest nieco kłopotliwy, zarówno przy myciu, jak i przy wykonywaniu pomiaru. Liczenie kropel wymaga dużo uwagi i pedantyzmu, a przy większej liczbie pomiarów jest bardzo nużące. Zaletą przyrządu jest jego względna taniość¹⁾.

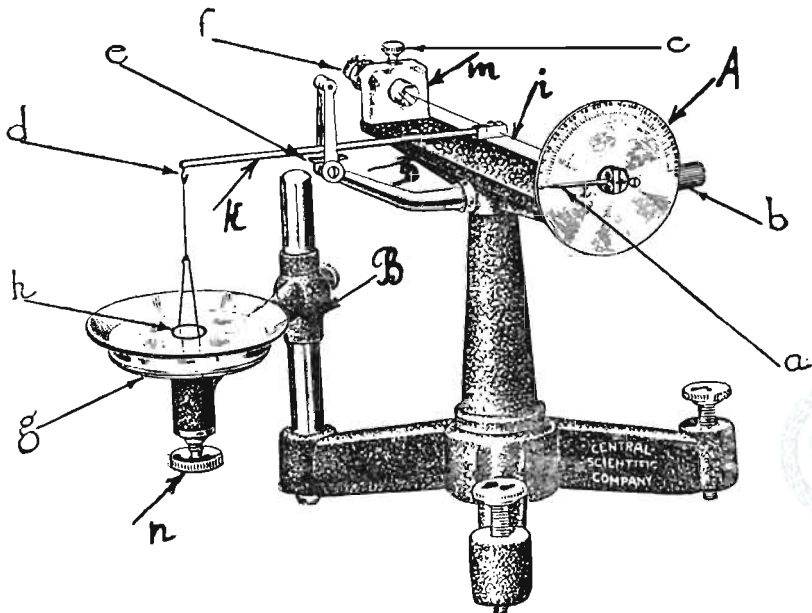
2. Tensiometr du Noüy (Rys. 4).

Stosowany przez nas w C. L. C. przez ostatnie lat kilka, jako przyrząd do oznaczania napięcia powierzchniowego, tensiometr du Noüy oparty jest na zasadzie mierzenia siły, potrzebnej do rozerwania błonki cieczy o znanej długości. Siłą rozrywającą błonkę jest siła skręcenia drutu. Siła ta (w pewnych granicach) może być uważana za wprost proporcjonalną do kąta skręcenia drutu. Błonkę cieczy otrzymuje się przez zetknięcie z cieczą kółeczka (strzemionka) z cienkiego drucika platynowo-irydowego i następne podnoszenie kółeczka razem z przywartą cieczą do góry. Błonka ma więc postać cieniutkiego pierścienia walcowego o średnicy równej średnicy kółeczka.

Podstawę przyrządu stanowi masywny statyw, wsparty na trzech nóżkach, z których dwie zakończone są śrubami, służącymi do ustawienia przyrządu (stoliczka g i płyty D) w płaszczyźnie poziomej. Druk i (jest to cienka stalowa struna fortepianowa) umocowany jest jednym końcem w tylnej ścianie m w taki sposób, że może być w razie potrzeby zapomocą śrubek f naciągany lub skręcany (dla ustawienia dźwigni k w zerowym położeniu). Śróbka c służy do utrzymania końca drutu w stanie nierucho-

¹⁾ Stalagmometr Traube'go (nowy typ, Nr. katalogu 7234) nabyć można np. u firmy C. Gerhardt, Bonn a. Rhein, cena 26 marek niemieckich.

mym. Drugi koniec (przedni) druta złączony jest z kółkiem ślimakowym (niewidocznym na rysunku, jest ono zasłonięte cyferblatem A). Przez kręcenie śrubki *b* wraz ze złączonym z nią ślimaczkiem ulega kręceniu kółko ślimakowe, a wraz z tem drut ulega skręceniu lub rozkręcaniu. Kąt skręcenia odczytuje się na skali, wyrytej na cyferblacie A, przy pomocy wskazówki *a*, osadzonej na osi kółka ślimakowego. Do środka druta *i* umocowana jest leciutka dźwignia *k*, zaopatrzona na końcu w haczyk *d*, do którego przywiesza się strzemionko platynowo-irydowe z kółeczkiem *h*. Stoliczek *g* ustawiany jest na potrzebnej wysokości: zgrubsza przez podnoszenie lub opuszczenie ramienia *B*, ostatecznie zaś przez działanie śruby *n*.



Rys. 4. Tensiometr Du Noüy.

Wykonanie pomiaru. Po ustawieniu przyrządu sprawdza się przede wszystkim, czy dźwignia *k* zajmuje prawidłowe (t. zw. „zerowe”) położenie po nastawieniu wskazówki *a* na zero skali. Prawidłowe położenie dźwigni poznaje się z tego, że po zawieszeniu czystego suchego strzemionka *h* dolna krawędź dźwigni powinna prawie dotykać płaszczyzny sioidełka *e*, ściślej: znajdować się od niego w odległości równej grubości cienkiego papieru. Gdyby dźwignia uchylała się wyraźnie od tego położenia, należy, przy zerowej pozycji wskazówki *a*, kręcić ostrożnie śrubką *f*, po obluźnieniu śrubki *c*, póty póki dźwignia nie zajmie prawidłowego położenia, poczem śrubkę *c* należy mocno docisnąć i raz jeszcze sprawdzić położenie dźwigni.

Badaną ciecz nalewa się do płaskiego naczynka (szklanego, porcelanowego, kwarcowego), które ustawia się na stoliczku. Wskazówkę nastawia się na zero, poczem działając śrubką *n* powoli zbliża się powierzchnię cieczy na kółeczka *h*, póty póki nie nastąpi między nimi zczepienie, wywołane przez adhezję. Teraz powoli, działając śrubką *b*, skręca się drut;

siła skręcenia podnosi do góry dźwignię, a wraz z nią kółeczko i zczepiony z niem słupek cieczy. W pewnym momencie następuje oderwanie kółeczka od cieczy a właściwie zerwanie błonki cieczy. Kąt skręcenia drutu (α), wskazany w tym momencie na skali, odpowiada sile f , dostatecznej do rozerwania błonki cieczy o długości równej obwodowi kółka.

Ażeby według znalezionej kąta α oznaczyć napięcie powierzchniowe σ badanej cieczy, należy uprzednio wycechować (skalibrować) skalę przyrządu. Wycechowanie to można wykonać dwojako: 1) albo wyważyć w gramach siłę, równoważną przeciętnej sile skręcenia drutu na kąt $\alpha = 1^\circ$, 2) albo znaleźć kąt skręcenia, odpowiadający napięciu powierzchniowemu czystej indywidualnej cieczy, o dobrze znanej, oznaczonej innymi bardziej dokładnymi metodami, wielkości σ ; jako ciecz taką najlepiej jest użyć wodę.

Przy wykonaniu I-ej metody cechowania postępowanie jest następujące. Po dokładnem ustawieniu dźwigni h w pozycji t. zw. „zerowej” skręca się wskazówkę skali na pewien ściśle określony kąt, np. $\alpha_1 = 50^\circ$; na kółeczko h strzemionka nakłada się zwierzchu niewielki kawałek papieru, uprzednio dokładnie (ze ścisłością do 1—2 mg) zważony, a na ten w zwykły, jak przy ważeniu, sposób kładzie się odważniki analityczną, aż do osiągnięcia równowagi, t. j. do powrotu dźwigni do pozycji zerowej. Jeżeli ciężar odważników wyniósł a_1 gr, wtedy siła f_1 , równa sile skręcenia drutu na kąt α_1 , wynosi:

$$f_1 = a_1 g = 981 a_1 \text{ dyn.}$$

W podobny sposób znajdujemy, że kątowi α_2 (np. 75°) odpowiada siła $f_2 = a_2 g$ dyn, i t. d.

Obliczamy z każdego z tych pomiarów siłę f_0 , odpowiadającą skręceniu na 1° , np.:

$$f_0' = \frac{f_1}{\alpha_1} = \frac{a_1 g}{\alpha_1} \text{ dyn.}$$

$$f_0'' = \frac{f_2}{\alpha_2} = \frac{a_2 g}{\alpha_2} \text{ dyn. i t. d.}$$

i z tych danych znajdujemy przeciętną wartość siły f_0 w dynach. Siła f , odpowiadająca kątowi α , wyniesie:

$$f = f_0 \alpha \text{ dyn.} \dots \dots \dots (8)$$

Z tej siły obliczamy napięcie powierzchniowe σ (dyn/cm), dzieląc ją przez długość rozerwanej błonki l (cm) pomnożoną przez 2, gdyż rozerwaniu ulega zewnętrzna i wewnętrzna powierzchnia błonki. A więc

$$\sigma = \frac{f}{2l} = \frac{f_0 \alpha}{2l} \dots \dots \dots (9)$$

Długość błonki l równa się obwodowi kółeczka platynowego o promieniu r , w przyrządzie du Noüy $l = 4 \text{ cm}$.

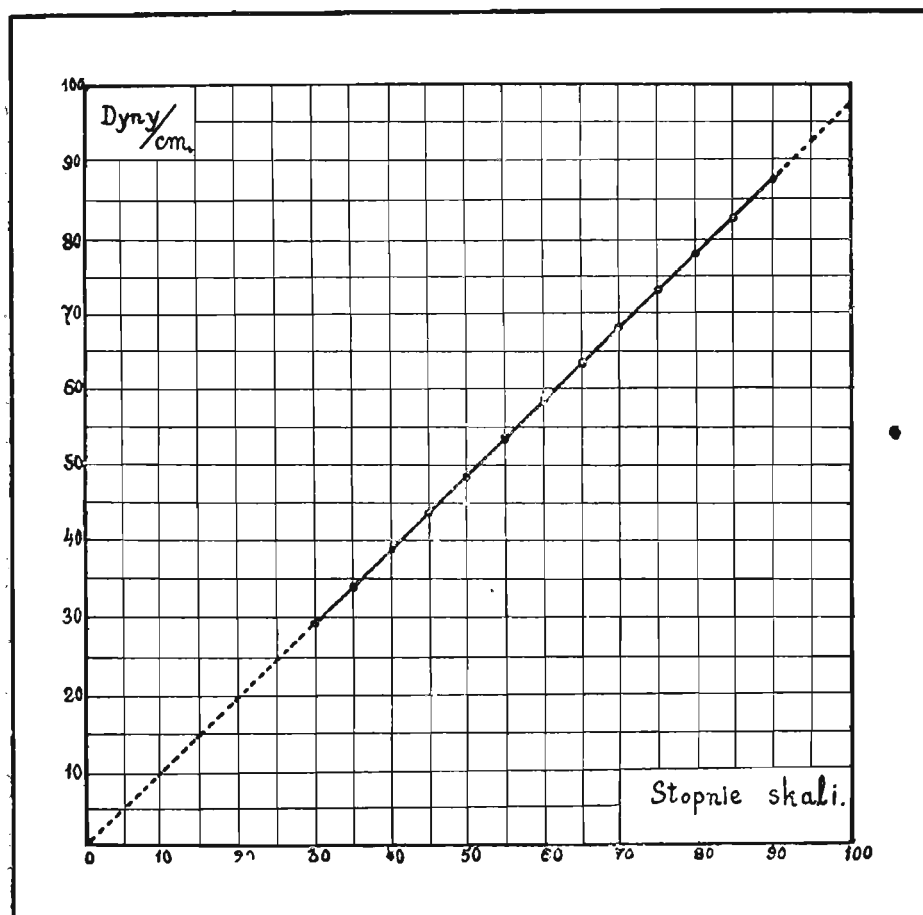
Skąd ostatecznie:

$$\sigma = \frac{f_2 \alpha}{2 \times 4} = K \cdot \alpha \cdot \text{dyn/cm}, \quad (10)$$

przyczem stała

$$K = \frac{f_0}{8} \cdot (11)$$

Według znalezionej stałej K należy ułożyć sobie tabliczkę lub wykres (Rys. 5) do obliczania σ według znalezionej α .



Rys. 5. Wykres do mierzenia napięcia powierzchniowego tensiometrem Du Noüy.

Przykład. Cechowanie przyrządu du Noüy, posiadanego przez C. L. C. (w d. 16.II 1927 r.).

Stopnie skali (Kąt α^0)	Równoważące odważniki (a gr)	Siła (w dynach), odpowiadająca $\alpha = 1^0$ (f_0 dyn.)
30 ⁰	0,235 gr	7,6845
40 ⁰	0,314 "	7,7009
50 ⁰	0,395 "	7,7499
60 ⁰	0,474 "	7,7499
70 ⁰	0,559 "	7,8340
80 ⁰	0,642 "	7,8725
90 ⁰	0,729 "	7,9461

Przeciętna wartość $f_0 = 7,7911$. $K = \frac{f_0}{8} = 0,9739$.

*Tablica I do obliczania σ według znalezionej α ,
dla $K = 0,9739$ ($\sigma = K\alpha$).*

Kąt α^0	Napięcie powierzch. cieczy, σ dyn. cm^{-1}
30 ⁰	29,22
35 ⁰	34,09
40 ⁰	38,96
45 ⁰	43,83
50 ⁰	48,70
55 ⁰	53,56
60 ⁰	58,43
65 ⁰	63,30
70 ⁰	68,17
75 ⁰	73,04
80 ⁰	77,91
85 ⁰	82,78
90 ⁰	87,65

Według II-ej metody cechowania oznacza się kąt α_w , odpowiadający napięciu powierzchniowemu σ_1 czystej wody. Oznaczenie wykonywa się w zwykły sposób, oczywiście z całą starannością i z parokrotnem powtórzeniem. Napięcie powierzchniowe każdej innej badanej cieczy, dla której znaleziono kąt α , można wtedy wyrazić, jako napięcie względne w stosunku do wody:

$$\sigma_w = \frac{100 \cdot \alpha}{\alpha_w} \% \quad (12)$$

α i α_w winny być oznaczone w tej samej temperaturze, bliskiej do 20°C.

Uwagi, dotyczące temperatury pomiaru, przy zastosowaniu tensiometru są te same, co przy użyciu stalagmometru. Dla wody i wodnych roztworów można korzystać z wyżej wskazanej poprawki na temperaturę.

Na tej samej zasadzie, co tensiometr du Noüy, oparta jest „waga skręceniowa” („Torsionswaage”) firmy Hartmann u. Braun, Frankfurt am Main. Przyrząd ten wypróbowany został w Berlińskim Instytucie Cukrowniczym przez D-ra O. Spengler'a, który wyraża się o nim bardzo pochlebnie¹⁾.

3. Sprawdzenie przez C. L. C. stopnia dokładności pomiarów, wykonanych tensiometrem du Noüy.

Przy bardzo starannem wykonaniu pomiarów dla chemicznie czystych cieczy indywidualnych (np. dla wody) lub dla roztworów (wodnych) chemicznie czystych ciał powierzchniowo t. zw. nieczynnych (należy do nich według wyników naszych pomiarów także chemicznie czysta, w specjalny sposób przygotowana sacharoza) można osiągnąć różnicę pomiędzy poszczególnymi pomiarami, nie przekraczającą 0,2 dyny; dla cieczy bardzo lepkich (np. dla gliceryny) różnice są większe, dochodząc do 0,5—0,6 dyny. Samo odczytanie stopni na skali może być wykonane z dokładnością do 0,1—0,2°, co odpowiada mniej więcej tyluż dynom.

Tablica II podaje wyniki bardzo starannie wykonanych przez nas pomiarów σ dla kilku indywidualnych cieczy, których czystość sprawdzono przez oznaczenie ciężaru właściwego i refrakcji. Obok tych cyfr podane są napięcia powierzchniowe badanych cieczy, oznaczone przez różnych badaczy według innych dokładnych metod. Dane te zapożyczone są z dzieła: H. F r e u n d l i c h, Kapillarchemie.

TABLICA II.

Napięcia powierzchniowe cieczy, oznaczone tensiometrem du Noüy w temperaturze 18°.

Rodzaj cieczy	σ dyn. cm ⁻¹ , du Noüy	σ dyn. cm ⁻¹ , z „Freund- lich'a”	Płąd w dyn.	Względny błąd.
1. Woda	76,7	73,0	+ 3,7	+ 4,8%
2. Gliceryna	69,0	64,5	+ 4,5	+ 6,5%
3. Nitrobenzen	48,5	41,8	+ 6,7	+ 13,8%
4. Benzen	33,4	28,8	+ 4,6	+ 13,7%
5. Chloroform	32,1	26,3	+ 5,8	+ 18,1%
6. Alkohol etylowy . . .	26,0	22,0	+ 4,0	+ 15,4%

¹⁾ D r. O. S p e n g l e r u. D r. E. L a n d t, Zeit. Ver. deutsch. Zucker-Industrie, 1. 77 (1927 r.), s. 429.

Rodzaj cieczy	σ_w , w stosunku do wody, du Noüy	σ_w , z „Freund- lich'a”	Błąd	Względny błąd %
1. Woda	100	100	—	—
2. Gliceryna	90,0	88,4	+ 1,6	+ 1,8%
3. Nitrobenzen	63,2	57,3	+ 5,9	+ 9,3%
4. Benzen	43,5	39,4	+ 4,1	+ 9,4%
5. Chloroform	41,9	36,0	+ 5,9	+ 14,1%
6. Alkohol etylowy . . .	33,4	30,1	+ 3,3	+ 10,0%

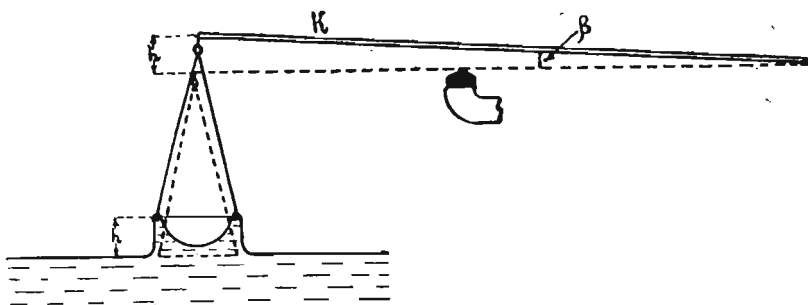
Pomiary te przekonały nas, że napięcia powierzchniowe, oznaczone tensiometrem du Noüy, są zawsze wyższe od rzeczywistych, przyczem błąd waha się dla różnych cieczy w granicach od około + 4,0 dyny do około + 7 dyn. Błąd absolutny pomiaru jest więc mniej więcej stały, wobec tego błąd względny jest większy dla cieczy o niskim napięciu powierzchniowym. Doprowadziło nas to do wniosku, że tensiometr du Noüy, przy zastosowaniu wyżej opisanej metody, nie nadaje się do dokładnych pomiarów absolutnej wielkości (w dyn./cm) σ , nadawać się natomiast może do pomiarów napięcia względnego σ_w , w stosunku do wody. Zresztą nawet napięcia względne, podane w drugiej połowie tablicy, są, jak widać, zbyt wysokie, błąd względny wynosi około + 10,0%; wolno jednak sądzić, że w zastosowaniu do roztworów wodnych, o które nam tu głównie chodzi, błąd ten dla σ_w jest nie tak znaczny. Po zapoznaniu się z najnowszą literaturą, dotyczącą oznaczania napięcia powierzchniowego przyrządem du Noüy¹⁾, przekonał się, iż ten fakt, że tensiometr du Noüy daje zbyt wysokie wskazania, nie uszedł uwagi innych badaczy, którzy, podobnie jak my, znajdowali dla wody $\sigma =$ około 76,5. Co do przyczyn zbyt wysokich wskazań, to za główną z nich należy uważać następującą. Przy podnoszeniu przez dźwignię kółeczka podnosi się wraz z niem słupek cieczy, którego ciężar równoważony jest przez siłę napięcia powierzchniowego. W chwili rozerwania błonki słupek ten dochodzi do pewnej maksymalnej wysokości h (p. rys. 6). Wysokość ta zależy od wielu czynników; z tych jedne zależą od przyrządu (średnica kółeczka, grubość drucika platynowego) i są stałe, inne — od własności cieczy (od napięcia powierzchniowego i ciężaru właściwego), inne wreszcie, być może, od siły adhezji, zależnej od materiału drucika i rodzaju cieczy. W momencie rozerwania błonki dźwignia jest odchylona od położenia zerowego o pewien kąt β , mimo że drut nie ulega skręceniu na ten kąt. Wskutek tego znaleziony na skali kąt α jest większy od rzeczywistego kąta skręcenia, który równa się: $(\alpha - \beta)$, przez co znalezione napięcie powierzchniowe jest wyższe od rzeczywistego. Ażeby znaleźć rzeczywisty kąt skręcenia możnaby oznaczać lub też obliczać kąt β .

¹⁾ Np. P. E. Klopste g, Science, t. 60 (1924 r.), Nr. 1553, s. 319 i t. 63 (1926 r.), Nr. 1641, s. 599.

Oznaczanie takie byłoby jednak zbyt kłopotliwe. Zamiast tego można wykonywać pomiar w taki sposób, ażeby dźwignia w momencie zerwania błonki pozostawała w położeniu zerowym. Na tej właśnie zasadzie oparty jest *nowy tensiometr du Noüy*, który w r. 1927 został wypuszczony na rynek przez „Central Scientific Company, Chicago, U. S. A.”.

4. Nowy tensiometr du Noüy (rys. 7).

urządzony jest podobnie jak „stary”, różni się zaś od niego metodą wykonania pomiaru i niektórymi szczegółami, ułatwiającymi wykonanie pomiaru. Do kontroli ustawiania dźwigni *K* w położeniu zerowym służy pomalowany na czarno pryzmat *I*, zwrócony ostrzem do góry, w stronę dźwigni, która również pomalowana jest na czarno. Za dźwignią i pryzmatem umieszczony jest biały matowy ekranik, na tle którego ostro i wyraźnie widać wzajemne położenie dźwigni i pryzmatu. Pozwala to na bardzo dokładne ustawienie dźwigni w położeniu zerowym, w odległości nieprzekraczającej 0,02 mm. Do uregulowania położenia zerowego służy śrubka *C*, za pomocą której można skręcać tylny koniec drucika. Skala przyrządu daje pomiar bezpośrednio w dyn/cm. W razie gdyby przy cechowaniu (spraw-



Rys. 6. Schemat rozerwania błonki w tensiometrze Du Noüy.

dzaniu) przyrządu okazało się, że odczytane na skali napięcie różni się od rzeczywistego, można skalę skorygować przez zmianę długości dźwigni *K*; do tego celu służy śrubka *G* na oprawce, zamocowującej dźwignię na drucie *W*. Wskazówka skali zaopatrzona jest w nonjusz *V*, co pozwala uskutecznić pomiar z dokładnością do 0,05 dyny.

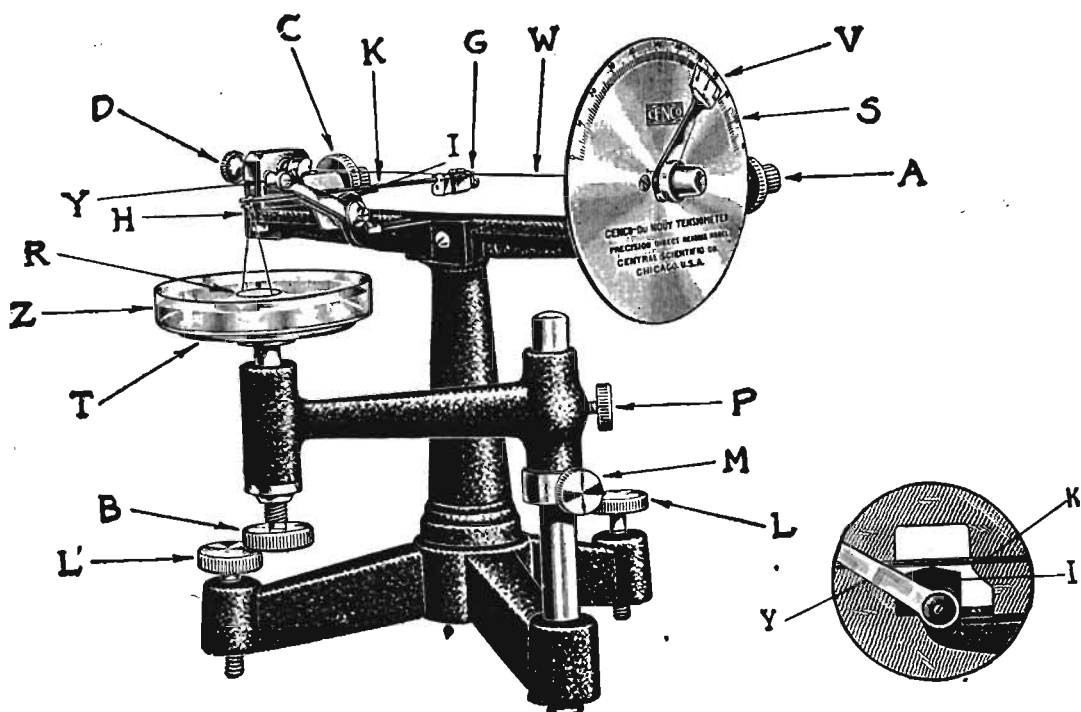
Nowa metoda wykonania pomiaru. Po ustawieniu nonjusza na zero skali i dźwigni *K* w położeniu poziomym („zerowym”) doprowadza się w znany sposób ciecz do zetknięcia (zczępienia się) z kółeczkiem *R*. Teraz jednocześnie: prawą ręką kręcimy śrubkę *A*, posuwając wskazówkę z nonjuszem *V* do góry, lewą zaś kręcimy śrubę *B* opuszczając poziom cieczy do dołu, z takim wyrachowaniem, ażeby dźwignia *K* przez cały czas, a szczególnie w momencie poprzedzającym zerwanie błonki, znajdowała się w położeniu zerowym. Wskazanie nonjusza w momencie zerwania błonki winno dać bezpośrednio napięcie powierzchniowe. Dla osiągnięcia większej precyzji pomiarów należy przy powtórnych pomiarze ustawić dźwignię *K* w położeniu zerowym bez strącania z kółeczka kropli cieczy, która na niem pozostała po rozerwaniu błonki.

Cechowanie przyrządu może być wykonane według jednej z dwóch, opisanych wyżej metod.

Przykład oznaczania napięcia powierzchniowego „nowym” tensiometrem du Noüy:

Próbkę ulepu rafinadowego po filtracji kostnej rozcieńczono do 30° Bx. Temperatura oznaczenia 22° C.

Napięcie powierzchniowe, oznaczone bezpośrednio na skali = 74,0 dyn/cm.



Rys. 7. „Nowy” tensiometr Du Noüy.

Poprawka na temperaturę $0,15 (22 - 18) = 0,6$ dyny. Napięcie powierzchniowe roztworu w temperaturze 18°C: $\sigma = 74,6$ dyn/cm.

Napięcie powierzchniowe wody w 18°C: $\sigma_1 = 73,5$ dyny. Nap. powierzchniowe roztworu ulepu rafinadowego w procentach od napięcia powierzchniowego wody: $\sigma_w = 101,5\%$.

„Nowy” tensiometr du Noüy jest przyrządem bardziej precyzyjnym i dokładnym niż „stary”. Ścisłość pomiaru dochodzi do 0,1 dyn./cm. Przy oznaczaniu napięcia powierzchniowego cieczy bardzo lepkich (np. nasyconych lub przesyconych roztworów cukru, nierozcieńczonych odcieków, melasu) otrzymuje się zbyt niskie rezultaty.

Obydwa przyrządy du Noüy nabyć można w „Central Scientific Company” [„Cenco”], Chicago, 460. E. Ohio Street, U. S. A.¹⁾ „Stary” typ, oznaczony Nr. 10400, kosztuje 60 dolarów (bez opakowania, przewozu, cła). „Nowy” typ, Nr. 10402, kosztuje 100 dolar.; zapasowe kółeczko platynowo-irydowe — 7½ dol.

5. Oznaczanie napięcia powierzchniowego roztworów t. zw. „powierzchniowo czynnych”²⁾.

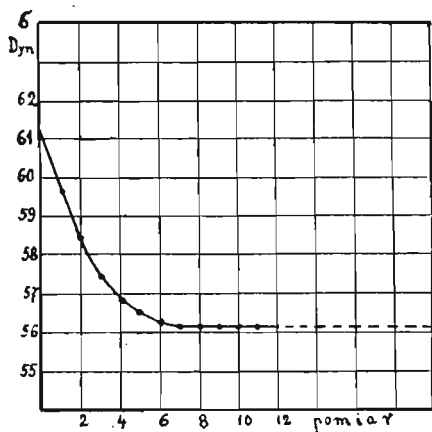
Przy mierzeniu napięcia powierzchniowego indywidualnych chemicznie czystych cieczy (np. wody, benzenu) lub roztworów powierzchniowo nieczynnych (np. wodnych roztworów mineralnych kwasów lub soli) pomiar może być wykonany przyrządem du Noüy z całą łatwością, gdyż ciecz te nie ulegają zmianom w czasie i nie wykazują wyraźnej różnicy między σ powierzchni świeżo utworzonej i „starej”. Inaczej rzecz się ma z roztworami ciał powierzchniowo czynnych, szczególnie zaś z roztworami koloïdów. Chemicznie czysta sacharoza jest ciałem powierzchniowo nieczynnym, jak to się nam ściśle udowodnić udało, lecz produkty cukrownicze zawierają zawsze ciała powierzchniowo czynne, a w ich liczbie koloïdy. Roztwory takich produktów są układami niestającymi. Stopień rozproszenia koloïdów, wpływający na napięcie powierzchniowe, zależy od sposobu przygotowania roztworu, od czasu, który upłynie od przygotowania roztworu do pomiaru, od tego, czy roztwór przed pomiarem poddamy wymieszaniu czy też nie i t. d. Wykonanie pomiaru wymaga w tym przypadku zachowania pewnych norm postępowania, ustalonych przez praktykę. O tych normach będziemy mówili w jednym z następnych artykułów. Tu zaś chcemy zwrócić tylko uwagę na pewną osobliwość roztworów powierzchniowo czynnych, którą wykryliśmy przy mierzeniu tensiometrem du Noüy napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich.

Jeżeli pomiary σ rozpocząć zaraz po wlaniu roztworu (np. jednego z niższych produktów rafinerskich) do naczynka i następnie powtarzać je, nie poruszając (nie mieszając) roztworu w naczynku, w regularnych odstępach czasu, np. co minuta, to zauważymy, że napięcie stopniowo spada, początkowo szybko, potem coraz wolniej, zbliżając się powoli do pewnej stałej wielkości (porównaj wykres rys. 8). Krzywa zmiany σ w czasie jest analogiczna do zmiany σ ze wzrostem stężenia dla roztworów ciał powierzchniowo czynnych, np. wodnego roztworu kwasu masłowego: już bardzo nieznaczne ilości kwasu tego wywołują znaczny spadek σ ; dalszy wzrost stężenia powoduje dalszy coraz to słabszy spadek σ , które stopniowo zbliża się do stałej wielkości (porówn. rys. 9). Wyżej opisane zjawisko spadku napięcia powierzchniowego przy kolejno po sobie następują-

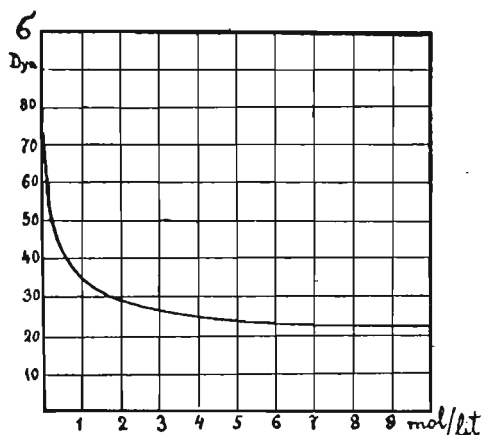
¹⁾ Obydwa przyrządy sprowadzić można przez p. inż. F. Lachmana, Warszawa, Marszałkowska Nr. 132. Takie same przyrządy, jak „Cenco”, wyrabia angielska firma „Cambridge Instrument Company Ltd.” 45 Grosvenor Place, London S. W. I; cena — 21 funt. 10 szylingów.

²⁾ Roztworami „powierzchniowo czynnymi” nazywamy roztwory takich ciał, które silnie obniżają napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika, np. wody, nawet jeżeli są zawarte w nieznacznym stężeniu. Do takich ciał należą różne związki organiczne, np. kwasy tłuszczowe, szczególnie wyższe, tłuszcze, ciała białkowe, saponiny etc., w roztworze wodnym.

cych pomiarach, wykonanych przyrządem du Noüy, tłumaczymy jak następuje: warstwa powierzchniowa roztworu dąży do osiągnięcia pewnego minimalnego napięcia powierzchniowego, co dla roztworu powierzchniowo czynnego prowadzi do zwiększania się w tej warstwie stężenia ciała powierzchniowo czynnego, aż do pewnego maximum stężenia, znajdującego się w równowadze z roztworem. Dla osiągnięcia tej równowagi (minimum napięcia powierzchniowego) potrzebny jest pewien czas, który dla ciał powierzchniowo czynnych o charakterze koloidów może być dość długi, wynosząc np. 20—30 minut lub dłużej¹⁾.



Rys. 8. Zmiana napięcia powierzchniowego roztworu powierzchniowo czynnego przy kolejnych pomiarach (tensiometr Du Noüy).



Rys. 9. Zależność nap. pow. od stężenia roztworu (dla kwasu masłowego).

Napięcie powierzchniowe, oznaczone po ustaleniu się równowagi, nazywamy napięciem statycznym, mierzone zaś przed ustaleniem się równowagi — napięciem dynamicznym.

Stalagmometr Traube'go daje możliwość mierzenia tylko napięcia dynamicznego, przyczem, zależnie od szybkości spadania kropeł, rodzaju zawartego w roztworze ciała powierzchniowego czynnego i jego stężenia, znalezione napięcie dynamiczne może się mniej lub więcej różnić od napięcia statycznego. Tensiometr du Noüy daje możliwość zmierzenia napięcia statycznego: należy w tym celu po nalaniu roztworu do naczynka pozostawić go w spokoju przez czas dostatecznie długi (np. przez 20—30 minut) przed wykonaniem pomiaru. Oczywiście, napięcie statyczne lepiej charakteryzuje roztwór, niż dynamiczne. Dla roztworów powierzchniowo czynnych, a szczególnie dla produktów o niskim napięciu powierzchniowym, wielkość napięcia powierzchniowego zależy od stężenia (od Brix'a): ze wzrostem stężenia ogólnego wzrasta też stężenie ciał powierzchniowo

¹⁾ Takie samo zjawisko zauważył już dawniej du Noüy dla roztworów surowicy z krwi, i w ten sam sposób wytłumaczył jego przyczynę (Journal of Experimental Medicine, 1922 r., t. 35, s. 575—597).

czynnych, przez co σ spada. Należy więc porównawcze oznaczenia wykonywać nad roztworami o jednakowym stężeniu (jednakowym briksie).

Dalsze szczegóły, dotyczące wykonania pomiarów napięcia powierzchniowego soków i produktów cukrowniczych, podane będą w dalszych artykułach.

STRESZCZENIE.

Podany jest opis tych metod i przyrządów do oznaczania napięcia powierzchniowego cieczy, które znajdują zastosowanie w pracowniach chemicznych, a przez łatwość wykonania pomiarów nadają się do użytku w pracowniach fabrycznych. Opisane są metody: 1) wznoszenia się cieczy w rurkach włoskowatych, 2) mierzenia ciężaru kropli lub liczby kropeł, 3) mierzenia siły rozrywającej błonkę cieczy. Z przyrządów opisane są szczegółowo: 1) stalagmometr Traube'go i 2) tensiometr du Noüy, „starego” i „nowego” typu. Podane są rezultaty wykonanych przez autorów pomiarów napięcia powierzchniowego różnych cieczy (wody, gliceryny, nitrobenzenu, chloroformu etc.) przy użyciu „starego” przyrządu du Noüy: dla wszystkich cieczy znaleziono σ wyższe od rzeczywistych. Omówione jest oznaczanie napięcia powierzchniowego roztworów powierzchniowo czynnych; wyjaśniona różnica między dynamicznem i statycznym napięciem powierzchniowym.

Prof. K. SMOLEŃSKI et Ing. M. WERKENTHIN.

La détermination de la tension superficielle des liquides.

Résumé.

L'essai présent contient une description des méthodes et des appareils qui sont adaptés par les laboratoires chimiques pour déterminer la tension superficielle des liquides et dont l'emploi simple et facile permet de les appliquer même dans les laboratoires des fabriques. Les méthodes suivantes y sont examinées: 1. la méthode de l'élévation du liquide dans des tubes capillaires, 2. la détermination du poids d'une goutte de liquide ou du nombre de ces gouttes, 3. la détermination de la force qui rompt une membrane de liquide. On ne décrit en détail que les appareils suivants: 1. le stalagmomètre de Traube et 2. le tensiomètre de Du Noüy de „l'ancien” et du „nouveau” type. Les auteurs effectuèrent la détermination de la tension superficielle de différents liquides (l'eau, la glycérine, le nitrobenzène, le chloroforme et d'autres). Les résultats sont présentés dans Table II. Ces définitions furent exécutées à l'aide de „l'ancien” appareil de Du Noüy. Les auteurs trouvèrent que la tension superficielle déterminée à l'aide de cet appareil était pour tous les liquides supérieure à la tension superficielle réelle. La question de la détermination de la tension superficielle des solutions capillairement actives et la différence entre la tension superficielle dynamique et la tension superficielle statique sont ensuite discutées.

LITERATURA,

dotycząca metod i przyrządów do oznaczania napięcia powierzchniowego produktów cukrowniczych.

A. Książki.

1. A. Witkowski. Zasady fizyki, t. II, Warszawa, 1908, str. 330—348.
2. W. Świętosławski. Chemja fizyczna, t. II, Warszawa, 1924, str. 49 — 64 i 359—419.
3. H. Freundlich. Kapillarchemie, II Aufl., Leipzig, 1922, str. 7—325.
4. H. Freundlich. Grundzüge der Kolloidlehre, Leipzig, 1924, str. 11 — 56 i 66 — 70.
5. E. Grimsehl. Lehrbuch der Physik, I Band, VI Ausg., 1923, str. 396—411.
6. L. Michaelis. Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie, III Auflage, 1926, Berlin, str. 77—91.

B. Artykuły w czasopismach cukrowniczych.

7. K. R. Lindfors i J. Dědek. Die Oberflächenspannung der Zuckerfabrikprodukte. Z. Zuckerind. Cechoslov. Rep. 49, 1924—25, Rundschau, 14 — i Ind. Eng. Chem. 16, 1924, 813.
8. J. Dědek. Bericht des Forschungsinstitutes der Čechoslovakischen Zuckerindustrie in Prag für das Jahr 1924—25. Z. Zuckerind. Cechoslov. Rep. 49, 1924—25, 470.
9. K. R. Lindfors. La tension superficielle des produits de sucrerie. Sucrerie Belge, 44, 1924—25, 111, i Z. Ver. deut. Zucker-Ind. 75, (II), 1925, 295.
10. K. R. Lindfors. Stosunek ilościowy pomiędzy zawartością koloidów a napięciem powierzchniowym w produktach cukrowniczych. Ind. Eng. Chem. 1925, 1155.
11. H. S. Paime, M. S. Badollet i J. C. Keane. Kolloide bei der Rohr- und Rübenzuckerfabrikation. Z. Ver. deut. Zucker-Ind. 75, (II), 1925, 292 wg. Ind. Eng. Chem. 16, 1924, 1252 i Louis. Planter 73, 1924, 489.
12. A. Traegel. Nachweis von Saponin im Scheideschlamm. Z. Ver. deut. Zucker-Ind. 75, (II), 1925, 153.
13. A. Herzfeld. Die Beschaffenheit der deutschen Melassen der Kampagne 1924—25. Z. Ver. deut. Zucker-Ind. 75, (II), 1925, 960.
14. Tödt. Die Beurteilung der Wirkung von Entfärbungskohlen auf Zuckersäfte durch Messung der Oberflächenspannung. Z. Ver. deut. Zucker-Ind., 76, (II), 1926 253.
15. O. Spengler. Die Beschaffenheit der deutschen Melassen der Kampagne 1925—26. Z. Ver. deut. Zucker-Ind. 76, (II), 1926, 716.
16. J. Sauer. Ueber den Wert der Entfärbungskohle in der Zuckerindustrie. Deut. Zuckerindustrie 51, 1926, 261.
17. W. Reischauer. Die Oberflächenspannung im praktischen Betriebe. Deut. Zuckerindustrie 51, 1926, 923.
18. V. Šázavský: Ueber die Oberflächenspannung der Zuckerfabrikssäfte. Z. Zuckerind. Cechoslov. Rep. 50, 1925—26, 378 i 423.
19. P. Honig. Chemja rafinowania Noritem. Int. Sug. Journ. 28, 1926, 302.
20. P. Honig. Oznaczanie i znaczenie napięcia powierzchniowego w roztworach cukrowniczych. Chem. Weekblad 23, 1926, 265, Sucrerie Belge 46, 1926, 86 i Sugar 29, 1927, 68.
21. K. Smoleński. Przyczynki do poznania roli koloidów w cukrownictwie buraczanem. Gaz. Cukr. 59, 1926, 1264, 1293 i 1327 i 60, 1927 r., str. 196 i dal.
22. G. G. Albritton i P. M. Horton. La tension superficielle. Facts ab. Sugar 22, 1927, 40 i Sucrerie Belge 46, 1927, 242.
23. H. S. Paine i M. S. Badollet. Usuwanie koloidów podczas filtracji kostnej w rafinerjach cukru trzcinowego. Facts ab. Sugar 22, 1927, Nr. 3.
24. J. Traube. Ueber die Adsorptionswirkung von Kohlen. Z. Ver. deut. Zucker-Ind. 77 (II), 1927, 364.
25. O. Spengler i E. Landt. Vergleichende Adsorptionsuntersuchungen von aktiven Kohlen. Z. Ver. deut. Zucker-Ind. 77 (II), 1927, 429.
26. O. Spengler, W. Paar i K. Zabłinsky. Die Beschaffenheit der deutschen Melassen der Kampagne 1926/27. Z. Ver. deut. Zucker-Ind. 77 (II), 1927, 817.
27. K. Smoleński. Nowe prądy w chemji cukrowniczej. Książka ku upamiętnieniu stulecia Cukrownictwa Polskiego, str. 71 — 81, Warszawa 1927.

C. Broszury.

28. P. E. Klopsteg. Uwaga o oznaczaniu napięcia powierzchniowego metodą odrywania kóleczka. *Science* **60**, 1924, 319.
29. P. E. Klopsteg. Oznaczanie napięcia powierzchniowego metodą odrywania kóleczka. *Science*, **63**, 1926, 599.
30. P. L. Du Noüy. Samorzutne zmniejszenie napięcia powierzchniowego surc-wicy. *Journ. Exper. Med.* **35**, 1922, 575.
31. P. L. Du Noüy. Nowe oznaczenie stałej Avogadro. *Phil. Mag.* **48**, 1924.
32. P. L. Du Noüy. Międzypowierzchniowy tensiometr do uniwersalnego użyt-ku. *Journ. Gen. Physiol.* **7**, 1925, 625.
33. Bulletin of the Central Scientific Company Nr. 82. Chicago.
34. Bulletin of the Central Scientific Company Nr. 103. Chicago.
35. List do C. L. C. od Prof. P. Horton'a, Louisiana State University.
36. Kapillarmeter nach Dr. Cassel zur Messung der Oberflächenspannung. Pro-spekt Nr. 208 firmy Ströhlein u. Co.
37. Torsionswage von Hartmann u. Braun. Prospekt firmy H. u. B.
38. R. Brinkman i E. van Dam. Eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von geringen Flüssigkeitsmengen. *Münch. med. Wochenschrift*, 1921, 1550.
39. R. Brinkmann. Mikroschnellbestimmung der Oberflächenspannung bio-logischer Flüssigkeiten mit der Torsionswage. Gebrauchsanweisung Nr. 428.

Centralne Laboratorium Cukrownicze.

4 marca 1928 r.

