

Z Katedry Chemii Ogólnej Wydziału Rolnego W. S. R. w Lublinie

Kierownik: prof. dr Zenon Wierzchowski

1 z Działu Higieny Żywności i Żywności Wojewódzkiej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej
w Lublinie

Kierownik: dr inż. Jan Czajka

Jan CZAJKA

**Badania nad wpływem temperatury, czasu ogrzewania, C_2H_5OH
i $NaCl$ na napięcie powierzchniowe koloidów hydrofilnych**

**Исследования в области влияния температуры,
времени нагревания, C_2H_5OH и $NaCl$**

на поверхностное напряжение гидрофильных коллоидов

**Die Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur, Erwärmungszeit,
 C_2H_5OH und $NaCl$ auf die Oberflächenspannung der hydrophilen Kolloiden**

Trwałość układów koloidalnych zależy między innymi od obecności związków powierzchniowo czynnych. Badania nad żelem agar-agaru przeprowadzone przez Rudi i Morozowa (1) wykazały, że dodatek wyższych alkoholi powierzchniowo czynnych wpływa bardzo wyraźnie na zdolność żelowania i pęcznienia oraz stopień rozpuszczania żelu. Prace Lewiego (2) nad żelatyną wykazały, że związki powierzchniowo czynne mają zdolność adsorbowania się na powierzchni cząstek zmieniając przy tym kształt cząsteczki. Wpływ związków powierzchniowo czynnych na zmianę kształtu cząsteczki może być posunięty tak daleko, że następuje powstawanie nowych cząstek o mniejszym ciężarze drobinowym. Takie koloidy jak żelatyna, skrobia, agar-agar itp. charakteryzują się różną wielkością cząsteczek. Przedstawia to na przykładzie skrobi Nazarov (3). Te małe drobin nie są powierzchniowo obojętne i w zależności od obecności grup powierzchniowo czynnych ujawniają się jako powierzchniowo aktywne lub powierzchniowo nieaktywne.

Roztwory monodrobinowe i zasocjowane różnią się między sobą. Wykazał to w swoich badaniach Lucki (4). Dlatego możliwie wszechstronne przebadanie tego zjawiska w roztworach koloidalnych wydaje się celowe.

Zagadnienie denaturacji białka związane jest z destrukcją cząsteczki białka, polegającą między innymi na rozerwaniu łańcuchów mostkowych (5). Ta destrukcja powoduje ujawnienie się grup funkcjonalnych, między którymi znajdują się również powierzchniowo czynne. Prowadzi to do obniżenia napięcia powierzchniowego. Zjawisko to nabiera bardziej złożonego charakteru, gdy związek powierzchniowo czynny dodany do koloidu hydrofilnego ma własności dehydratacyjne. W tym wypadku następuje odciąganie otoczki wodnej znajdującej się wokół cząsteczki koloidu. Otoczka wodna jako jeden z zasadniczych elementów stabilności koloidu hydrofilnego może być zmniejszona, co prowadzi nieuchronnie do zachwiania równowagi całego układu koloidalnego. Badania nad wpływem alkoholu etylowego na roztwór agar-agaru przeprowadził S c a r p (6).

Elektrolity mogą być powierzchniowo aktywne lub powierzchniowo nie-aktywne (7). Mają one wielki wpływ na zjawiska powierzchniowe koloidów. Jako nośniki ładunków elektrycznych decydują one o stabilności układów koloidalnych, działając na podwójną warstwę jonową, znajdującą się wokół cząsteczki koloidu.

Ta podwójna warstwa elektryczna może ulegać zmianom w zależności od działających na nią czynników. Zjawisko elektrokapilarności wskazuje na przyczynowy związek między podwójną warstwą elektryczną, a napięciem powierzchniowym. Elektrokapilarność układu koloidalnego związana jest z napięciem powierzchniowym. Zmiana ładunków elektrycznych znajdujących się wokół koloidalnej cząsteczki prowadzi w konsekwencji do zmiany napięcia powierzchniowego na granicy faz. Badania L i p p m a n a (8) nad tym zagadnieniem potwierdziły związek między ładunkami elektrycznymi w roztworze, a jego napięciem powierzchniowym.

W zależności od stężenia elektrolitu może nastąpić obniżenie zeta-potencjału poniżej krytycznej wartości i zrujnowanie otoczki jonowej, co prowadzi do koagulacji (3). Te zmiany natury elektrycznej związane są bardzo ściśle ze zmianami napięcia powierzchniowego.

Większe stężenia elektrolitów wpływają różnie na związki o charakterze koloidalnym. Skrobia np. pod ich wpływem ulega skłajstrowaniu. Badania N a z a r o w a (3) pozwoliły ustalić zależność między temperaturą kłajstrowania, a rodzajem kationów i anionów. Również badania S a m e c a (9) i innych wykazały, że jony tworzą szereg liotropowy w wypadku działania na skrobię.

Wpływ elektrolitów na napięcie powierzchniowe skrobi związany jest nie tylko z otoczką jonową i wodną, ale i z działaniem na łańcuchy główne i poboczne. Elektrolity mają rozrywać łańcuchy skrobi i tworzyć

mniejsze micelle, których obecność nie jest bez znaczenia dla zjawisk powierzchniowych.

Żelatyna, jako białkowy koloid liofilny ulega również działaniu elektrolitów zmieniając ładunek podwójnej warstwy. W tym koloidzie elektrolity wpływają również na zmianę napięcia powierzchniowego. Mechanizm żelowania charakterystyczny dla tego białka zależny jest, jak wykazały prace Bello'ego (10) i jego współpracowników, od elektrolitów.

Białka ulegające denaturacji są bardzo podatne na działanie elektrolitów. Działanie to zależne jest od rodzaju i stężenia elektrolitu. Przy małych jego stężeniach zachodzą zmiany na zewnątrz cząsteczki białka, przy dużych zaś może zaistnieć rozbitcie cząsteczek.

Badanie wpływu temperatury, C_2H_5OH , $NaCl$ na zmianę napięcia powierzchniowego jest przedmiotem niniejszej pracy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Praca niniejsza ma na celu:

1) Zbadanie wpływu temperatury i czasu ogrzewania na napięcie powierzchniowe roztworu żelatyny, skrobi i białka jaja kurzego. Zbadanie aktywności powierzchniowej koloidów ogrzanych uprzednio do określonej temperatury, a następnie oziębionych do temperatury otoczenia pozwoli stwierdzić czy temperatura wywiera trwały wpływ na aktywność powierzchniową roztworów badanych koloidów.

2) Stwierdzenie w jakim stopniu C_2H_5OH i $NaCl$ jako związki o przeciwnym działaniu powierzchniowym wpływają na zmianę napięcia powierzchniowego roztworów wymienionych kolodów.

3) Przedstawienie stwierdzonych zmian w postaci empirycznych równań matematycznych.

4) Wytlumaczenie z teoretycznego punktu widzenia stwierdzonych zmian.

Metodyka

Przygotowanie prób do badań. Badania przeprowadzono w roztworach żelatyny, skrobi i białka jaja kurzego. Sporządzono 1% roztworu żelatyny i skrobi i 2,5% roztwór białka jaja. Korzystano z żelatyny i skrobi pochodzenia krajowego znajdujących się na rynku handlowym. Średnią próbę białka jaja sporządzono w ten sposób, że oddzielono dokładnie białko od żółtka kilku jaj, wymieszano wolno, ostrożnie tak, by tworzyły jednolitą masę, z której pobierano próbki do poszczególnych oznaczeń.

Próbki roztworów badanych koloidów ogrzewano na łaźni wodnej do oznaczonej temperatury przez określony czas. Żelatynę ogrzewano do

temp. 40, 60 i 80° C przez 5, 10 i 15 min. — skrobię do temp. 90° C przez 5, 15 i 60 min. — białko jaja kurzego w temp. 40, 60 i 80° C oraz w temp. wrzenia około 98° C przez 1, 5 i 15 min. Roztwory te oziębiono do temp. pokojowej (20° C), w której przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego. Do oziębionych roztworów dodawano C_2H_5OH i $NaCl$ w takiej ilości, by tworzyły roztwory o stężeniach podanych w załączonych tabelach.

Sporządzono również roztwory wodne czystych związków C_2H_5OH i $NaCl$ o stężeniach identycznych jak przy roztworach koloidalnych (tabela 1 i 2). Pomiar zmiany napięcia powierzchniowego czystych roztworów $C_2O_5OH - H_2O$ i $NaCl - H_2O$ ma na celu porównanie zmiany wartości napięcia powierzchniowego w czystych roztworach wodnych ze zmianami w roztworach koloidalnych przy dodaniu takiej samej ilości C_2H_5OH lub $NaCl$.

Wykonanie pomiarów. Przygotowanie do pomiarów próby o stężeniach C_2H_5OH lub $NaCl$ podanych w załączonych tabelach wstawiono do termostatu o temp. 20° C. Napięcie powierzchniowe mierzono metodą pęcherzykową przy pomocy zestawu podanego przez Putiłową (11) i Ostwald-Luthera (12). Dokładność tej metody jest wystarczająca do wykonywania precyzyjnych pomiarów co wykazały badania i wywody teoretyczne Sugdena. Potwierdzają to również prace Kuny i Wolfa (13), którzy wykazali, że metoda ta może być stosowana do bardzo precyzyjnych pomiarów szczególnie przy użyciu podwójnej kapilary.

Do oznaczenia stałej aparatu użyto dwukrotnie destylowanej wody, której napięcie powierzchniowe przy 20° C przyjęto 72,75 dyn/cm (14).

Wyniki pomiarów zmian napięcia powierzchniowego dla roztworów żelatyny, skrobi i białka jaja kurzego zestawiono w tabelach 3—8, a w postaci graficznej na rys. 1 i 2. Dane zawarte w powyższych tabelach są średnią kilku, a w niektórych wypadkach kilkunastu pomiarów.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

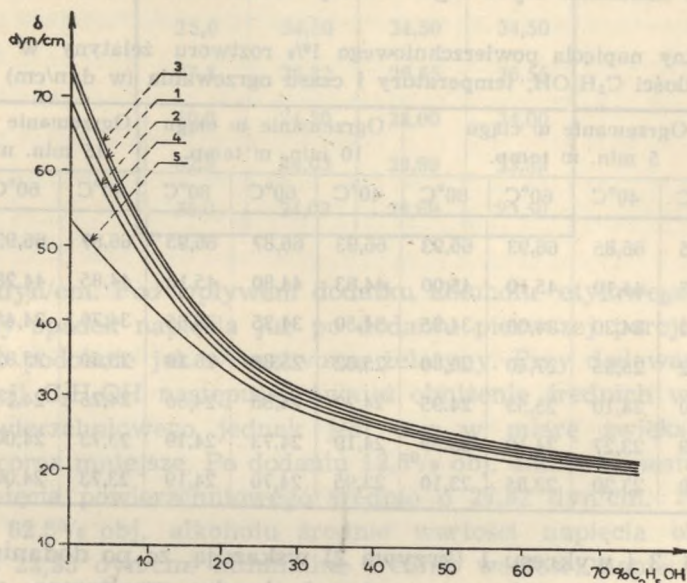
Załączone tabele 1—8 i wykresy 1—2 przedstawiają zmiany napięcia powierzchniowego 1% roztworu żelatyny, 1% roztworu skrobi i 2,5% roztworu białka jaja w zależności od ilości C_2H_5OH i $NaCl$, czasu ogrzewania i temperatury.

Tab. 1. Zmiana napięcia powierzchniowego
 $C_2H_5OH - H_2O$ (w 20° C)

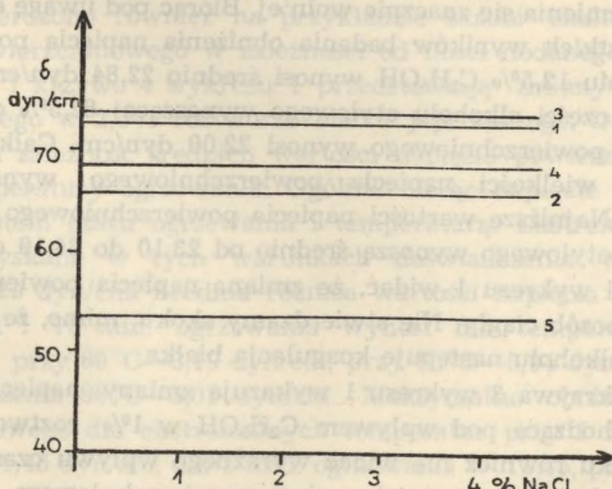
% obj. C_2H_5OH	0	12,5	25,0	37,5	50,0	62,5	75,0
w dyn/cm	72,75	45,00	34,20	26,50	24,00	23,50	23,50

Tab. 2. Zmiana napięcia powierzchniowego roztworu NaCl — H₂O (w 20°C)

% NaCl	0	0,72	1,45	2,17	2,90	3,62	4,35
σ dyn/cm	72,75	72,75	72,80	72,80	72,80	72,50	72,90



Wykres 1. Zależność δ od % C₂H₅OH; 1 — woda, 2 — żelatyna, 3 — skrobia, 4 — białko jaja, 5 — białko jaja po 15 min. ogrzewania w 98°C.



Wykres 2. Zależność δ od % NaCl; 1 — woda, 2 — żelatyna, 3 — skrobia, 4 — białko jaja, 5 — białko jaja po 15 min. ogrzewania w 98°C.

Tabela 1 i 2 jak również krzywa 1 na wykresach 1 i 2 charakteryzuje zmiany napięcia powierzchniowego czystych roztworów wodnych C_2H_5OH i $NaCl$ w zależności od ilości tych związków. Zmiana napięcia powierzchniowego układu $C_2H_5OH - H_2O$ odbywa się według funkcji hiperbolicznej, natomiast zmiana układu $NaCl-H_2O$ jest funkcją liniową. Dane zawarte w wymienionych tabelach zostały otrzymane przy użyciu chemicznie czystego alkoholu etylowego i wody dwukrotnie destylowanej.

Tab. 3. Zmiany napięcia powierzchniowego 1% roztworu żelatyny w zależności od ilości C_2H_5OH , temperatury i czasu ogrzewania (w dyn/cm)

g% obj. C_2H_5OH	Ogrzewanie w ciągu 5 min. w temp.				Ogrzewanie w ciągu 10 min. w temp.			Ogrzewanie w ciągu 15 min. w temp.		
	20°C	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C
0	66,95	66,85	66,93	66,93	66,93	66,87	66,95	66,87	66,93	66,88
12,5	44,65	44,10	45,10	45,00	44,83	44,80	45,10	44,85	44,28	44,65
25,0	34,20	34,30	34,00	34,95	34,50	34,35	33,85	34,70	34,45	34,20
37,0	26,82	25,55	27,40	26,80	25,82	25,80	26,10	25,50	25,82	27,10
50,0	24,70	24,10	25,55	24,95	24,70	24,35	24,50	24,75	24,15	24,00
62,5	24,19	23,27	24,19	23,59	24,19	24,73	24,19	23,73	24,00	24,19
75,0	24,00	23,20	23,85	23,10	23,95	24,70	24,19	23,73	24,00	24,19

Dane tab. 3 i wykresu 1 (krzywa 2) wskazują, że po dodaniu pierwszej porcji alkoholu etylowego następuje bardzo gwałtowne obniżenie napięcia powierzchniowego. Przy dużych ilościach alkoholu napięcie powierzchniowe zmienia się znacznie wolniej. Biorąc pod uwagę ekstremalne wartości wszystkich wyników badania obniżenia napięcia powierzchniowego po dodaniu 12,5% C_2H_5OH wynosi średnio 22,84 dyn/cm, po dodaniu pozostałej części alkoholu etylowego wynoszącej 62,5% dalsze obniżenie napięcia powierzchniowego wynosi 22,00 dyn/cm. Całkowite średnie obniżenie wielkości napięcia powierzchniowego wynosi 42,15—43,85 dyn/cm. Najniższe wartości napięcia powierzchniowego po dodaniu 75% alkoholu etylowego wynoszą średnio od 23,10 do 24,19 dyn/cm.

Z tabeli 3 i wykresu 1 widać, że zmiana napięcia powierzchniowego przebiega w sposób ciągły. Nie stwierdzamy skoku, mimo, że po dodaniu pewnej ilości alkoholu następuje koagulacja białka.

Tabela 4 i krzywa 3 wykresu 1 wykazują zmiany napięcia powierzchniowego zachodzące pod wpływem C_2H_5OH w 1% roztworze skrobi. W tym wypadku również nie widać wyraźnego wpływu czasu ogrzewania na zmianę średnich wartości napięcia powierzchniowego. Napięcie to w 1% roztworze skrobi niezależnie od czasu ogrzewania waha się od 72,88

Tab. 4. Zmiana napięcia powierzchniowego 1% roztworu skrobi w zależności od ilości C_2H_5OH i czasu ogrzewania w temperaturze $90^\circ C$ (w dyn/cm)

% obj. C_2H_5OH	Czas ogrzewania w minutach		
	5	15	60
0	72,92	72,85	72,88
12,5	45,83	45,10	45,10
25,0	34,50	34,50	34,50
37,5	26,82	26,55	26,55
50,0	24,50	24,00	24,00
62,5	24,03	23,69	23,89
75,0	24,03	23,69	23,50

do 72,92 dyn/cm. Pod wpływem dodatku alkoholu etylowego następuje gwałtowny spadek napięcia już po dodaniu pierwszej porcji. Przedstawia się to podobnie jak w roztworze żelatyny. Przy dodawaniu następnych porcji C_2H_5OH następuje również obniżenie średnich wartości napięcia powierzchniowego, jednak jest ono w miarę zwiększania ilości alkoholu coraz mniejsze. Po dodaniu 12,5% obj. alkoholu następuje obniżenie napięcia powierzchniowego średnio o 27,82 dyn/cm. Po dodaniu dalszych 62,5% obj. alkoholu średnie wartości napięcia obniżają się średnio o 22,33 dyn/cm. Minimalne średnie wartości napięcia powierzchniowego otrzymuje się już przy dodaniu 62,5% alkoholu. Wynoszą one od 23,50 do 24,03 dyn/cm.

Nie stwierdzono również na przykładzie skrobi skokowych zmian napięcia powierzchniowego w zależności od ilości dodanego alkoholu.

Tabela 5 i krzywa 4 wykresu 1 przedstawiają zmiany napięcia powierzchniowego w 2,5% roztworze białka jaja kurzego. Dane tej tabeli wskazują na zależność średnich wartości napięcia powierzchniowego od czasu i temperatury ogrzewania. Ogólnie biorąc napięcie to zmniejsza się ze wzrostem czasu ogrzewania i temperaturą. Ekstremalne średnie wartości uzyskane w tych warunkach doświadczenia wahają się od 69,65 do 53,29 dyn/cm. Średnia różnica wartości napięcia powierzchniowego przy 1 i 15 min. ogrzewania wynosi dla temperatury $40^\circ C$ —1,57 dyn/cm, przy $60^\circ C$ —3,19 dyn/cm, przy $80^\circ C$ —5,04 dyn/cm, dla temperatury wrzenia $98^\circ C$ —5,01 dyn/cm. Maksymalne obniżenie napięcia powierzchniowego dla ekstremalnych temperatur przy 1 min. ogrzewania wynosi 11,45 dyn/cm, dla 5 min. ogrzewania — 11,45, przy 15 min. — 16,46 dyn/cm. Widać więc wyraźnie, że różnica zwiększa się zarówno przy wzroście czasu ogrzewania, jak i przy podwyższaniu temperatury.

Tab. 5. Zmiana napięcia powierzchniowego 2,5% roztworu białka jaja w zależności od ilości C_2H_5OH , temperatury i czasu ogrzewania (w dyn/cm)

% obj. C_2H_5OH	Ogrzewanie w ciągu 1 min. w temp.					Ogrzewanie w ciągu 5 min. w temp.				Ogrzewanie w ciągu 15 min. w temp.			
	20°C	40°C	60°C	80°C	98°C	40°C	60°C	80°C	98°C	40°C	60°C	80°C	98°C
0	69,65	69,11	66,38	61,83	58,20	67,83	63,29	58,92	58,20	67,54	63,19	56,79	53,19
12,5	44,83	45,83	44,91	38,55	38,55	42,12	40,91	41,84	39,2	42,92	40,57	40,46	40,02
25,0	33,50	33,20	33,20	33,00	32,85	29,50	29,00	28,75	28,50	28,50	28,25	27,20	27,20
37,5	25,37	25,28	24,91	22,55	22,12	25,75	24,91	22,37	21,16	25,57	24,57	22,55	21,88
50,0	23,15	23,50	23,00	23,10	23,00	24,00	24,25	21,10	20,10	24,30	23,00	22,00	22,00
62,5	22,55	24,03	22,55	22,69	22,55	22,55	22,55	20,55	20,91	23,19	22,55	21,90	21,50
75,0	22,50	23,90	22,55	22,69	22,00	22,05	22,55	20,00	20,50	23,00	22,55	21,90	21,00

Po dodaniu 12,5% alkoholu maksymalne obniżenie napięcia powierzchniowego wynosi 24,82 dyn/cm, minimalne — 13,17 dyn/cm. Przy dodaniu reszty 62,5 alkoholu obniżenie maksymalne wynosi 20,93 dyn/cm, minimalne — 19,02 dyn/cm. W wypadku białka jaja największe obniżenie napięcia występuje po dodaniu pierwszej porcji alkoholu. Średnie wartości napięcia powierzchniowego w roztworach z maksymalną ilością alkoholu (75,0%) wahają się od 20,90 do 21,00 dyn/cm. Należy zaznaczyć, że w miarę zwiększania się ilości dodanego alkoholu różnica napięcia powierzchniowego zależna od czasu i temperatury oznaczenia wyraźnie maleje, tak, że przy 75,0% jest zupełnie nieznaczna.

Dane tabel 1, 3, 4, 5 wskazują, że przy jednakowych wartościach procentowych C_2H_5OH roztwory koloidalne żelatyny i białka wykazują mniejsze wartości napięcia powierzchniowego, aniżeli alkoholowy roztwór wodny. Roztwór skrobi w tych warunkach charakteryzuje się podwyższaniem napięcia powierzchniowego.

Maksymalne obniżenie napięcia powierzchniowego w stosunku do roztworu wodnego alkoholu wynosi dla żelatyny przy 0% C_2H_5OH — 5,9 dyn/cm, przy 12,5% alkoholu — 0,72 dyn/cm, przy 75,0% alkoholu — 0,30 dyn/cm. W białku jaja różnica ta wynosi dla 0% alkoholu przy 20°C — 3,10 dyn/cm, przy 98°C po 15 min. ogrzewania — 19,5 dyn/cm. Po dodaniu 12,5% alkoholu obniżenie wynosi dla 20°C — 0,17 dyn/cm, po 15 min. ogrzewania w 98°C — 4,98 dyn/cm, natomiast przy dodatku 75,0% C_2H_5OH różnica ta wynosi odpowiednio 1,00 dyn/cm i 2,50 dyn/cm. W roztworach skrobi maksymalne podwyższenie napięcia wynosi przy 0% alkoholu — 0,23—0,57 dyn/cm.

Zmiana napięcia powierzchniowego pod wpływem alkoholu etylowego jest ogólnie biorąc podobna co do kierunku we wszystkich trzech badanych roztworach koloidów. Krzywe wykresu 1 są podobne do siebie i mają kształt hiperbol.

Na podstawie krzywych wykresu 1 możemy stwierdzić, że zmiana napięcia powierzchniowego badanych roztworów koloidów w zależności od ilości dodanego alkoholu etylowego przebiega według przybliżonego, ogólnego, empirycznego równania:

$$\delta = \frac{A}{p + B} + C \quad [1]$$

gdzie p = %obj. alkoholu etylowego,

A, B, C = stałe,

przy czym dla roztworów badanych koloidów i wszystkich warunków doświadczalnych $B = 10$,

a więc:

$$\delta = \frac{A}{p + 10} + C \quad [2]$$

stałe A i C ulegają zmianom.

Stałe te wynoszą w przybliżeniu:

1) dla żelatyny $A = 400$ (1% roztwór)

$C = 18,00-25,00$

2) dla skrobi $A = 450$ (1% roztwór)

$C = 20,00$

3) dla białka jaja $A = 300$ (2,5% roztwór)

$C = 20,00$

Tab. 6. Zmiana napięcia powierzchniowego 1% roztworu żelatyny w zależności od ilości NaCl, temperatury i czasu ogrzewania (w dyn/cm)

% NaCl	Ogrzewanie w ciągu 5 min. w temp.				Ogrzewanie w ciągu 10 min. w temp.			Ogrzewanie w ciągu 15 min. w temp.		
	20°C	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C
0	66,22	66,98	66,93	66,93	66,98	66,97	66,94	66,87	66,93	66,98
0,72	67,38	67,28	66,98	67,38	67,26	67,18	66,90	66,96	67,00	67,18
1,45	67,38	67,33	66,90	67,00	67,26	67,18	66,94	66,90	67,00	67,18
2,17	67,48	67,33	66,98	67,48	67,36	67,28	67,57	67,28	67,18	67,28
2,90	67,45	67,45	66,98	67,60	67,40	67,28	67,57	67,47	67,18	67,20
3,62	67,53	67,47	67,33	67,58	67,47	67,58	67,48	67,47	67,38	67,48
4,35	67,55	67,47	67,33	67,70	67,47	67,50	67,57	67,40	67,38	67,48

Tabela 6 i krzywa 2 wykresu 2 ilustruje zmianę napięcia powierzchniowego żelatyn. Na podstawie danych zawartych w tej tabeli ogólnie można stwierdzić, że napięcie powierzchniowe w miarę zwiększania ilości NaCl nieznacznie wzrasta. Nie widać natomiast wyraźnej zależności napięcia powierzchniowego od temperatury i czasu ogrzewania. Wartości napięcia powierzchniowego dla czystej żelatyny wahają się od 66,87 do 66,98 dyn/cm. Po dodaniu 4,35% NaCl napięcie powierzchniowe wzrasta średnio o 0,49—0,83 dyn/cm. Wzrost napięcia jak widać jest nieznaczny. Przebieg krzywej 1 wykresu 1 wskazuje, że zależność między napięciem powierzchniowym, a ilością NaCl ma charakter liniowy.

Tab. 7. Zmiana napięcia powierzchniowego 1% roztworu skrobi w zależności od ilości NaCl i czasu ogrzewania w temperaturze 90°C (w dyn/cm)

% NaCl	Czas ogrzewania w min.		
	5	15	60
0	72,85	72,84	72,80
0,72	72,90	72,89	72,85
1,45	72,90	72,85	72,85
2,17	72,90	72,95	72,90
2,90	72,95	72,95	72,85
3,62	72,95	72,98	72,95
4,35	72,95	72,98	72,95

Tabela 7 i krzywa 3 wykresu 2 przedstawia zmianę napięcia powierzchniowego 1% roztworu skrobi w zależności od ilości dodanego NaCl. Dane tej tabeli wskazują, że czas ogrzewania skrobi w temp. 90°C praktycznie biorąc nie ma wpływu na zmianę napięcia powierzchniowego. Średnie wartości napięcia powierzchniowego dla czystej skrobi wahają się od 72,80 do 72,85 dyn/cm. NaCl wpływa również nieznacznie na zwiększenie napięcia powierzchniowego. Maksymalny wzrost przy dodaniu 4,35% NaCl wynosi od 72,95 do 72,98 dyn/cm dla wszystkich warunków doświadczenia. Średni wzrost napięcia powierzchniowego przy maksymalnej ilości NaCl wynosi od 0,10 do 0,15 dyn/cm.

Tabela 8 i krzywa 4 wykresu 1 przedstawiają zmiany napięcia powierzchniowego 2,5% roztworu białka jaja. Napięcie powierzchniowe tego koloidu również wzrasta ze wzrostem ilości NaCl. Maleje ono w tym wypadku ze wzrostem temperatury i czasu ogrzewania. Dla czystego 2,5% roztworu białka jaja waha się od 69,25 do 53,29 dyn/cm. Obniżenie nie ulega zbyt dużym wahaniom. Średnie podwyższenie napięcia po-

Tab. 8. Zmiana napięcia powierzchniowego 2,5% roztworu białka jaja w zależności od NaCl, temperatury i czasu ogrzewania (w dyn/cm)

% NaCl	Ogrzewanie w ciągu 1 min. w temp.					Ogrzewanie w ciągu 5 min. w temp.				Ogrzewanie w ciągu 15 min. w temp.			
	20°C	40°C	60°C	80°C	98°C	40°C	60°C	80°C	98°C	40°C	60°C	80°C	98°C
0	69,25	69,11	66,38	61,83	58,20	67,83	63,29	58,92	58,20	67,54	63,19	56,79	53,29
0,72	69,30	69,04	66,47	61,95	58,35	68,32	65,47	59,12	58,25	67,48	64,42	56,79	53,29
1,45	69,30	69,15	66,67	61,95	58,30	68,40	65,57	59,12	58,25	67,65	64,45	56,79	53,50
2,17	69,37	69,17	66,67	62,75	58,30	68,32	65,57	59,22	58,20	67,72	64,42	57,25	53,50
2,90	69,35	69,20	66,70	62,75	58,40	68,35	65,50	59,22	58,25	67,72	64,42	57,25	53,55
3,62	69,40	69,25	66,78	62,80	58,40	68,40	65,58	59,43	58,20	67,78	64,48	57,30	53,50
4,35	69,40	69,25	66,78	62,85	58,40	68,45	65,58	59,40	58,30	67,75	64,45	57,30	53,55

wierzchniowego przy dodaniu 4,35% NaCl wynosi od 0,1 do 0,29 dyn/cm. Rozpiętość maksymalna wartości napięcia powierzchniowego wynosi od 69,40 do 53,55 dyn/cm. Różnica minimalnych wartości w stanie początkowym wynosi 5,96 dyn/cm, maksymalnych zaś po dodaniu całkowitej ilości NaCl — 5,85 dyn/cm. Jak widać różnica napięć jest w obydwu wypadkach prawie taka sama.

Dane tabel 2, 6, 7 i 8 wskazują, że przy jednakowych ilościach NaCl roztwory żelatyny i białka jaja wskazują niższe napięcie powierzchniowe, aniżeli wodny roztwór NaCl, roztwór skrobi natomiast nieco wyższe.

Maksymalne obniżenie napięcia powierzchniowego w stosunku do wodnego roztworu NaCl wynosi dla żelatyny przy 0% NaCl — 6,53 dyn/cm, przy 0,72% NaCl — 5,85 dyn/cm, przy 4,35% NaCl — 5,37 dyn/cm. W białku jaja różnica ta wynosi dla 0% NaCl przy 20°C — 3,50 dyn/cm, przy 98°C po 15 min. ogrzewania — 19,46 dyn/cm. Po dodaniu 4,35% NaCl różnica napięcia powierzchniowego wynosi odpowiednio 3,60 dyn/cm i 19,35 dyn/cm. W roztworze skrobi maksymalne podwyższenie napięcia powierzchniowego w stosunku do wodnego roztworu NaCl wynosi przy 0% NaCl — 0,10 dyn/cm, przy 0,72% NaCl — 0,15 dyn/cm, przy 4,35% NaCl — 0,05 dyn/cm.

Dane powyższe wskazują, że oprócz żelatyny w miarę wzrostu ilości NaCl różnica napięcia powierzchniowego między roztworem koloïdu, a roztworem wodnym NaCl nie wykazuje wyraźnej regularności.

Krzywa wykresu 1 wskazuje, że zmiana napięcia powierzchniowego w zależności od ilości dodanego NaCl ma charakter liniowy. Krzywe te można przedstawić ogólnym równaniem prostej. Zależność napięcia powierzchniowego od ilości dodanego NaCl można wyrazić empirycznym równaniem matematycznym:

$$\sigma = Ap + B \text{ dyn/cm}$$

[3]

gdzie $p = \%$ NaCl

A i B = stałe

Dla badanych przypadków na podstawie danych załączonych tabel i krzywych wykresu 1 można w przybliżeniu funkcję tę przedstawić dla:

1) żelatyny (1% roztwór)

$$\sigma = 0,196 p + B \text{ dyn/cm}$$

$$B = 66,87 - 66,98$$

2) skrobi (1% roztwór)

$$\sigma = 0,035 p + B \text{ dyn/cm}$$

$$B = 72,80 - 72,85$$

3) białka jaja (2,5% roztwór)

$$\sigma = Ap + B \text{ dyn/cm}$$

$$A = 0,041 - 0,075$$

$$B = 55,55 - 69,40$$

Stałe są przybliżone i z dużym błędem oddają przebieg krzywych. Wydaje się, że tylko ogólny kierunek przebiegu zależności wyrażonej powyższymi równaniami może odpowiadać rzeczywistości. Stałe podane wyżej określone z wykresu mają znaczenie przybliżone.

Należy zaznaczyć, że po dodaniu około 25—50% C_2H_5OH następuje wytrącenie badanych koloidów najpierw w postaci zmętnienia, a później osadu. Koagulacja ta jest niewidoczna w białku jaja, które uprzednio poddane zostało termicznej denaturacji. Pomiary napięcia powierzchniowego nie stwierdziły w punkcie koagulacji skokowych zmian wartości, co wskazywałoby, że napięcie powierzchniowe roztworów koloidalnych zależne jest mało od stopnia rozdrobnienia.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań, których dane zawarte są w załączonych tabelach i wykresach, można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Czas ogrzewania i temperatura działają wyraźnie na zmianę napięcia powierzchniowego tylko w roztworach białka jaja. W roztworach żelatyny i skrobi nie stwierdzono natomiast tej zależności. Pod względem działania temperatury można koloidy podzielić na dwie grupy. Do jednej należą koloidy, których roztwory podgrzewane do pewnej temperatury, a następnie oziębione do temperatury otoczenia nie wykazują zmian aktywności powierzchniowej. Do drugiej grupy należy zaliczyć koloidy o zdolności denaturowania się termicznego, na które temperatura i czas ogrzewania działają w kierunku zwiększania aktywności powierzchniowej.

Zjawiska te można wytłumaczyć w następujący sposób. Przez podnoszenie temperatury roztworu koloidu może nastąpić podniesienie szybkości drgań łańcuchów bocznych i grup funkcjonalnych, które doprowadzą do rozbicia makrodrobiny z utworzeniem nowych grup lub nawet drobin. Może to spowodować, że w nowych drobinach będzie inny stosunek grup powierzchniowo aktywnych i nieaktywnych, co w konsekwencji doprowadzi do zmiany napięcia powierzchniowego.

Dane przeprowadzonych badań wskazują, że makrocząsteczki skrobi i żelatyny nie wskazują tendencji do zmiany stosunków powierzchniowych pod wpływem energii cieplnej. Przedstawiają one układy stosunkowo trwale pod tym względem, nawet przy dużej energii kinetycznej cząsteczek, spowodowanej ogrzewaniem do wysokiej temperatury przez dość długi okres czasu. W bardziej pod względem chemicznym skomplikowanych drobinach białka naturalnego drganie termiczne powoduje rozerwanie łańcuchów bocznych, co prowadzi do denaturacji. Proces denaturacji prowadzi więc w konsekwencji do zmiany stosunków powierzchniowych białka naturalnego w kierunku zwiększenia aktywacji powierzchniowej, która zwiększa się ze wzrostem temperatury i czasu ogrzewania.

2. Napięcie powierzchniowe roztworów skrobi, żelatyny i białka jaja zmienia się w podobny sposób pod wpływem C_2H_5OH . Zmiany te można przedstawić empirycznym równaniem hiperboli dobierając odpowiednio współczynniki. Dodatek $NaCl$ do wymienionych koloidów powoduje również zmiany napięcia powierzchniowego. Zmiany te można przedstawić empirycznymi równaniami liniowymi.

Krzywa napięcia powierzchniowego dla roztworu wodnego alkoholu etylowego i chlorku sodowego leży niżej niż dla roztworu skrobienia — C_2H_5OH i skrobienia — $NaCl$, a wyżej krzywej charakterystycznej dla roztworów żelatyna — C_2H_5OH , białko jaja — C_2H_5OH , żelatyna — $NaCl$, białko jaja — $NaCl$. Świadczy to, że przy jednakowych stężeniach C_2H_5OH lub $NaCl$ napięcie powierzchniowe roztworu skrobi jest większe, a żelatyny i białka jaja mniejsze w stosunku do roztworów wodnych alkoholu etylowego i chlorku sodowego.

Dodatek C_2H_5OH do roztworów koloidów powoduje zwiększenie ilości grup powierzchniowo aktywnych całego układu. W układzie koloid — C_2H_5OH znajdują się z jednej strony grupy funkcjonalne koloidu działające powierzchniowo, z drugiej strony znajdują się dodane cząsteczki C_2H_5OH działające w kierunku zwiększenia aktywności powierzchniowej całego układu. W układzie koloid- $NaCl$ działanie cząsteczek $NaCl$ będzie skierowane powierzchniowo przeciwnie aniżeli cząsteczek alkoholu, a więc w kierunku zmniejszenia aktywności powierzchniowej co uwydatnia się w podwyższeniu napięcia powierzchniowego roztworu koloidu

Mechanizm działania dodanych związków na obniżenie napięcia powierzchniowego roztworów koloidów hydrofilnych może przedstawiać się w ten sposób, że cząsteczki C_2H_5OH lub $NaCl$ mogą:

- a) znajdować się w stanie swobodnym, wchodzić w skład fazy wodnej koloidu;
- b) być zaadsorbowane na powierzchni cząstek koloidu tworząc powierzchnię warstwę adsorbującą;
- c) częściowo być zaadsorbowane na powierzchni cząstek koloidu, częściowo mogą znajdować się w jego wodnej fazie.

Rozstrzygnięcie na podstawie otrzymanych danych eksperymentalnych, który z powyższych wypadków ma miejsce — jest trudne. Celem dokładnego wyjaśnienia tego zagadnienia, jak również stopnia stosowności równania Szyszkowskiego do roztworów koloidów hydrofilnych podjęto osobne badania. Na razie na podstawie danych otrzymanych w niniejszych badaniach można wyciągnąć wnioski co do wpływu C_2H_5OH . Przy małych ilościach alkoholu etylowego różnica napięcia powierzchniowego w poszczególnych badaniach i roztworach wodnych jest wyraźna. Zmniejsza się ona ze wzrostem ilości C_2H_5OH . Ten sam kierunek stwierdza się przy zwiększeniu ilości $NaCl$ w żelatynie i skrobi. Przy małych ilościach alkoholu powtarzalność wyników jest bardzo mała, raczej przypadkowa. Zwiększa się ona w miarę zwiększania ilości alkoholu i chlorku sodowego. Pozwala to przypuszczać, że przy małych ilościach alkoholu główną przyczyną zmian napięcia powierzchniowego są cechy powierzchniowe charakterystyczne dla poszczególnych koloidów. Cechy te są przyczyną, że w różnych koloidach mimo obecności małej ilości cząstek alkoholu etylowego napięcie powierzchniowe jest różne. W miarę dodawania większych ilości C_2H_5OH cechy indywidualne koloidu zacierają się, a przy dużych ilościach alkoholu napięcie powierzchniowe całego układu koloidalnego zbliża się do wartości napięcia powierzchniowego C_2H_5OH charakterystycznego dla danego stężenia alkoholu. Bardzo małe zmiany napięcia powierzchniowego nie pozwalają wyciągnąć podobnych wniosków co do mechanizmu w wypadku dodania $NaCl$. Zagadnienie to podjęte zostało w osobnej pracy.

PISMIENNICTWO

1. Rudi W. P. i Morozow A. A.: *Kołodnyj Żurnał*, nr 2, 1953, s. 117.
2. Lewi S. M.: *Kołodnyj Żurnał*, nr 1, 1957, s. 78.
3. Nazarov W. I.: *Kołodny w procesach puszczewoj industrii*. Sbornik 1, s. 100. Moskwa 1946.
4. Luckij A. E.: *Żurnał fizyczeskoi chimii*. 1955, nr 6, s. 983.
5. Neurath G. i Barley K.: Warszawa, t. II, 1956, s. 602—694.
6. Kruit G. R.: *Kołodny*. Charków 1937, s. 114.

7. Lipatow S. M.: Fizyko — chemia koloidów. Moskwa 1948.
8. Kuhn A.: Chemia koloidów. Warszawa 1957, nr 395, Moskwa.
9. Samec F.: Koloidchemie der Atärke 1927.
10. Belli J. H., Riese C. H., Winograd J. R.: J. Phys. Chem. 60. 1956, s. 1299.
11. Putiłowa J.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii koloidów. Warszawa 1955, s. 184.
12. Ostwald-Luthe: Physiko-chemische Messungen. 277. Lipsk 1925.
13. Kuny K. H., Wolf K. L.: Ann. Physik, 17, 57—77, 1956.
14. Kalendarz Chemiczny, Warszawa 1954, t. I, s. 368, 374.

P E Z Y O M E

В исследованиях над изменением поверхностного напряжения в зависимости от C_2H_5OH , $NaCl$, температуры и времени нагревания констатировано:

1) поверхностное напряжение растворов желатина и крахмала не зависит отчетливо от температуры и времени нагревания.

Раствор яичного белка в этих условиях понижает поверхностное напряжение.

2) поверхностное напряжение 1% раствора желатина дает 66,87—66,94 dyn/cm а по добавлении 75,0% C_2H_5OH уменьшилось до 23,10—24,10 dyn/cm, при добавлении 4,35% $NaCl$ увеличилось на 0,49—0,83 dyn/cm.

3) поверхностное напряжение 1% раствора крахмала дает 72,85—72,92 dyn/cm, а по добавлении 75% C_2H_5OH уменьшилось до 23,50—24,03 dyn/cm, при добавлении 4,35% $NaCl$ увеличилось на 0,10—0,15 dyn/cm.

4) поверхностное напряжение 2,5% раствора яичного белка дает 69,65—53,19 dyn/cm, а по добавлении 75,0% C_2H_5OH уменьшилось до 23,9—21,0 dyn/cm при добавлении 4,35% $NaCl$ увеличилось на 0,10—1,29 dyn/cm.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung über den Einfluss von C_2H_5OH , $NaCl$, Temperatur und Erwärmungszeit auf die Oberflächenspannung ergab folgendes:

1) die Oberflächenspannung von Gelatin und Starkelösung ist nicht deutlich abhängig von Temperatur und Erwärmungszeit. Die Eiweisslösung vermindert die Oberflächenspannung;

2) die Oberflächenspannung 1% Gelatinlösung trägt 66,87—66,94 dyn/cm, bei stufenweiser Zugabe von 75% C_2H_5OH vermindert sie sich bis 23,10—24,10 dyn/cm, bei Zugabe von 4,35% NaCl vergrößert sie sich 0,49—0,83 dyn/cm;

3) die Oberflächenspannung 1% Starkelösung ist 72,85—72,92 dyn/cm, nach stufenweiser Zugabe von 75,0% C_2H_5OH verkleinert sie sich bis 23,50—24,03 dyn/cm, bei Zugabe von 4,35% NaCl vergrößert sie sich 0,10—0,15 dyn/cm;

4) die Oberflächenspannung 2,5% Lösung von Eiweiss trägt 69,65—53,19 dyn/cm, nach stufenweiser Zugabe von 75,0% C_2H_5OH vermindert sie sich bis 23,90—21,00, bei Zugabe von 4,35% NaCl vergrößert sie sich 0,10—1,29 dyn/cm.