

Marie Volcová

Časová křivka při elektrokapilární metodě Kučerově

*Časopis pro pěstování matematiky a fysiky*, Vol. 62 (1933), No. 4-5, 178--187

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/123913>

## Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1933

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

# Časová křivka při elektrokapilární metodě Kučerově.

Marie Volcová.

(Došlo 11. prosince 1932.)

Zjevu, že váha kapky je za určitých podmínek (1) velmi přibližně úměrna povrchovému napětí, užil Kučera (2) k měření mezipovrchového napětí rtuti a roztoku v závislosti na polarisující E. M. S. Anodou je klidná hladina rtuti; rtuť, vykapávající z reservoiru do roztoku úzkou kapilárou, je katodou. Měníme-li napětí na elektrodách, mění se i povrchové napětí rtuti a jeho změna se projevuje ve změně váhy kapky. Znázorníme-li graficky závislost váhy kapek na polarisující E. M. S., dostáváme t. zv. elektrokapilární křivku tvaru paraboly, různě deformované podle povahy roztoku.

Při měření elektrokapilárních křivek povrchově aktivních látek bylo pozorováno, že kapilára v maximu křivky t. j. v maximu povrchového napětí kape daleko pomaleji než na počátku nebo na konci křivky. Proto současně s vahou kapek byla zjišťována i doba jejich výkapu a tu se ukázalo, že podíl:  $\frac{\text{váha } n \text{ kapek}}{\text{doba výkapu } n \text{ kapek}}$  je při dané výšce reservoiru pro každou polarisující E. M. S. roven téže konstantě nezávisle na užitém roztoku. Poněvadž již Kučera na tento vztah poukázal (2), leží na snadě myšlenka, zdá by bylo možno váhovou křivku nahraditi křivkou časovou, kdyby tato přímková závislost mezi vahou kapek a dobou jejich výkapu byla splněna za všech okolností s dostatečnou přesností.

Úkolem této práce tedy bylo experimentálně rozhodnouti, zda a s jakou přesností lze elektrokapilární váhovou křivku u metody Kučerovy nahraditi křivkou časovou. Za tím účelem bylo třeba zjistiti:

1. jak závisí podíl  $\frac{\text{váha } n \text{ kapek}}{\text{doba výkapu } n \text{ kapek}} = A$  při téže kapiláře a za stálého rozdílu hladin ústí kapiláry a rtuti v reservoiru na látce, jejíž elektrokapilární křivku měříme,
2. zda je zmíněná přímková závislost mezi vahou kapek a dobou jejich výkapu splněna pro každou kapiláru, a je-li splněna, jak závisí veličina  $A$  na rozdílu hladin reservoiru a ústí kapiláry,
3. jak se mění váhová křivka, měníme-li výšku reservoiru,
4. jak se mění veličina  $A$  v průběhu jedné elektrokapilární křivky, jaké jsou příčiny variací, a dovolují-li tyto variace, aby

křivku váhovou a časovou bylo lze pokládati za ekvivalentní.

Neboť v případě kladném znamená užívání křivky časové místo váhové zvláště při celé serii měření velikou úsporu času.

#### Aparatura a postup při měření.

Tyto otázky byly zkoumány vedle sebe. Bylo vybráno sedm kapilár I až VII, jejichž doba výkapu pro jednu kapku při rozdílu hladin 40 cm bez vloženého napětí byla v mezích 5,2 až 11,9 sec.

pro  $\frac{n}{1}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S každou kapilárou byla proměřena řada křivek s jedním nebo více roztoky a při různých rozdílech hladin, vyjímaje kapiláry I a II, kde rozdíl hladin měněn nebyl.

Experimentální uspořádání bylo totéž, jak ho užívala dr. Marešová (3), a rovněž tentýž byl způsob měření i příslušná opatření, pokud se týče přesnosti měření i čištění aparátu. Doba výkapu byla měřena stopkami. Bylo měřeno vždy až do — 2,0 volt polarisující E. M. S. po 0,1 voltu a pro každý bod křivky byl určen poměr  $A$ . Ze všech těchto veličin jedné křivky byl vždy vzat aritmetický průměr označovaný  $\bar{A}$  a stanovena procentuální variace  $\Delta$  veličiny  $A$ . Průměr kapiláry byl měřen pod mikroskopem.

Rozdíl hladin  $v$  je udán v cm, E. M. S. ve voltech. Měření jsou seřazena tak, jak za sebou časově následovala, při každé křivce udány hodnoty  $\bar{A}$  a  $\Delta$ . Teplota roztoku byla během jednoho měření udržována konstantní v mezích  $\frac{1}{2}^{\circ}$  C.

#### Experimentální výsledky.

U prvních dvou kapilár I a II byla sledována pouze závislost veličiny  $A$  na látce.

*Kapilára I.* S touto byly měřeny pouze 4 křivky, normální roztok  $\frac{n}{1}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a  $\frac{M}{2}$ ,  $\frac{M}{10}$  a  $\frac{M}{100}$  amylalkoholu, kdež koncentrací  $\frac{M}{1}$  je míněn jeden mol soli na litr vody.

	$\frac{n}{1}$ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\frac{m}{2}$ amylalkoholu	$\frac{M}{10}$ amylalkoholu	$\frac{M}{100}$ amylalkoholu
křivka	1	2	3	4
$\bar{A}$	1,306	1,314	1,312	1,311
$\Delta\%$	0,5	0,5	0,4	0,6

Měření probíhalo u všech křivek normálně. Je viděti, že střední hodnoty veličiny  $\bar{A}$  u jednotlivých křivek se od sebe liší nejvýše o 0,6%.

*Kapilára II.* Otvor kapiláry nebyla úplná kružnice, nýbrž elipsa (nejdelší průměr 0,054 mm, nejkratší 0,049 mm). S touto kapilárou byly proměřeny křivky 12 látek, volených tak, že jsou v nich zastoupeny hlavní skupiny látek, jež obyčejně přicházejí v úvahu při měření elektrokapilárních křivek, a to:

1. organické neelektrolyty, jež posunují maximum elektrokapilární křivky a srážejí je,
2. slabé zásady organické,
3. anorganické elektrolyty,
4. skupinā močoviny.

Všechny tyto látky, ať vodivé či nevodivé, byly tu i u kapiláry I rozpouštěny ve vodním primárním roztoku  $\frac{n}{1}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; jedině KBr měl za primární roztok vodní roztok  $\frac{10^0}{10^0}$  K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

	Octan ethylnatý	aceton	glukosa	naftol - β	koffein	amoniak
křivka	5	6	7	8	9	10
koncentr.	$\frac{M}{2}$	$\frac{M}{1}$	$\frac{M}{1}$	nasyc.	$\frac{M}{500}$	5 M
$\bar{A}$	1,451	1,460	1,456	1,456	1,459	1,453
$\Delta\%$	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4

	KI	KCNŠ	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KBr	močovina
křivka	11	12	13	14	15	16
koncentr.	$\frac{M}{100}$	$\frac{M}{1}$	$\frac{n}{1}$	$\frac{10}{100}$	$\frac{M}{100}$	$\frac{M}{1}$
$\bar{A}$	1,458	1,454	1,450	1,458	1,451	1,457
$\Delta\%$	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5

Je viděti, že variace hodnoty  $\bar{A}$  při jednotlivých křivkách na mnoze nedosahuje hodnoty 0,5%. Srovnáme-li pak mezi sebou střední hodnoty  $\bar{A}$  u všech křivek, vidíme, že ani tu variace z těchto mezi nevybočí, nedosahující ani hodnoty 0,4%.

*Kapilára III.* Otvor této kapiláry je kruhový (průměr 0,052 mm). Byly s ní měřeny dvě koncentrace roztoku K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	$\frac{M}{5}$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
křivka	25	26	27	28
$v$ cm	30	40	50	60
$\bar{A}$	0,807	1,085	1,346	1,661
$\Delta\%$	0,5	0,5	0,5	0,5

$$\frac{M}{500} \text{K}_2\text{SO}_4$$

křivka	17	18	19	20	21	22	23	24
<i>v</i> cm	30	40	50	60	70	80	90	100
$\bar{A}$	0,807	1,081	1,355	1,653	1,938	2,298	2,545	2,825
$\Delta\%$	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Na všech křivkách váhových i časových je viděti Kučerovu anomálii (4). Z časových křivek křivka 17 je nejostřejší, neboť tu kapilára pro malý tlak sloupce rtuťového nejpomaleji kape, při dalších výškách se křivky zplošťují napřed rychleji, pak pomaleji. Naproti tomu váhové křivky se téměř nemění až na malý rozptyl v maximu. Rozptyl po poklesu je větší než před poklesem a činí 2,5%, aby se pak opět snížil na 1%.

*Kapilára IV.* Otvor této kapiláry je kruhový (průměr 0,051<sub>8</sub> mm). Byly s ní měřeny při všech výškách reservoíru křivky dvou solí, a to  $\frac{n}{1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\frac{M}{10} \text{KCl}$ .

$$\frac{n}{1} \text{Na}_2\text{SO}_4$$

křivka	29	30	31	32	33	34	35	36
<i>v</i> cm	27,8	37,75	47,75	57,70	68,55	78,65	88,50	98,40
$\bar{A}$	0,502	0,697	0,890	1,083	1,289	1,489	1,680	1,865
$\Delta\%$	0,7	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4

Měření probíhalo normálně. Časové křivky vykazují podobný průběh jako předešlé, váhové jen zcela malý rozptyl na obou větvích, hlavně však v okolí maxima a na větvi klesající. Křivka 34 je celá sražená, spojuje se s ostatními až ku konci svého průběhu

$$\frac{M}{10} \text{KCl}$$

křivka	37	38	39	40	41	42	43	44
<i>v</i> cm	27,8	37,75	47,75	57,70	68,55	78,65	88,50	98,40
$\bar{A}$	0,508	0,700	0,887	1,089	1,294	1,495	1,670	1,863
$\Delta\%$	1,0	0,6	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,3

Křivky v maximu jeví nepravidelnosti, neboť vzniká již Kučerova anomálie. Poněvadž při prvních 4 křivkách byla variace veličiny  $\bar{A}$  příliš veliká, byl celý aparát pečlivě vyčištěn a pak pokračováno v měření. Variace ihned klesla na obvyklou hodnotu 0,5%. Váhové křivky dosti pěkně splývají, jen v maximu jeví se rozptyl.

*Kapilára V.* Pod mikroskopem otvor této kapiláry byl sice kruhovitý, ale na okrajích jakoby oražený. Při otáčení kapilárou

naměřen třikrát průměr 0,054<sub>8</sub> mm, jednou 0,058. Pro přílišnou délku kapiláry muselo býti upuštěno od měření křivky při rozdílu hladin 30 cm. Byly měřeny křivky pouze jediné soli  $\frac{n}{1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ :

$$\frac{n}{1} \text{Na}_2\text{SO}_4$$

křivka	45	46	47	48	49	50	51
$v$ cm	37,75	47,75	57,70	68,55	78,65	88,50	98,40
$\bar{A}$	0,719	0,924	1,124	1,333	1,536	1,746	1,924
$\Delta\%$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Podíváme-li se na váhové křivky, pozorujeme tu značný rozptyl, hlavně na pozitivní větvi a v okolí maxima. Největší rozptyl činí téměř 3%, t. j. 10 mg.

*Kapilára VI.* S touto kapilárou byly měřeny 4 látky  $\frac{n}{1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\frac{M}{5} \text{KCl}$ , 10%ní  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\frac{M}{1} \text{NH}_4\text{OH}$ . Poslední 3 látky byly měřeny proto, aby se znovu zjistilo, jak závisí váhová křivka na rozdílu hladin u tří látek různé chemické povahy: soli, kyseliny a zásady. Poněvadž měření těchto látek byla prováděna až za měsíc po  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve vyčištěném aparátu, lze tím vysvětliti, proč veličiny  $\bar{A}$  se u  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liší od veličin  $\bar{A}$  těchto látek někdy více než o 1,5%.

$$\frac{n}{1} \text{Na}_2\text{SO}_4:$$

křivka	52	53	54	55	56	57	58
$v$ cm	37,75	47,75	57,70	68,55	78,65	88,50	98,40
$\bar{A}$	0,842	1,079	1,309	1,557	1,788	2,013	2,240
$\Delta\%$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Variace jsou vesměs menší než 0,5%, váhové křivky mají velmi malý rozptyl, a to pouze na počátku.

$$\frac{M}{5} \text{KCl}$$

křivka	59	60	61	62	63	64	65
$v$ cm	37,75	47,75	57,70	68,55	78,65	88,50	98,40
$\bar{A}$	0,849	1,078	1,312	1,566	1,817	2,049	2,276
$\Delta\%$	0,5	0,7	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5

Váhové křivky celkem splývají až na malý rozptyl v maximu.

$H_2SO_4$  (10%)

křivka	66	67	68	69	70	71	72
$v$ cm	37,75	47,75	57,70	68,55	78,65	88,50	98,40
$\bar{A}$	0,843	1,077	1,314	1,571	1,811	2,028	2,262
$\Delta\%$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Všechny křivky byly měřeny pouze do — 1,4 voltu, poněvadž při vyšším potenciálu nastávalo vylučování vodíku. Váhové křivky dosti pěkně splývají, jen před maximem a ke konci negativní větve je znatelný malý rozptyl.

 $\frac{M}{l} NH_4OH$ 

křivka	73	74	75	76	77	78	79
$v$ cm	37,75	47,75	57,70	68,65	78,65	88,50	98,40
$\bar{A}$	0,847	1,082	1,315	1,564	1,812	2,045	2,272
$\Delta\%$	0,7	0,5	0,5	0,7	0,3	0,4	0,5

Bylo užito roztoku, jenž byl přibližně  $\frac{M}{l}$  amoniaku v  $\frac{n}{l} Na_2SO_4$ . Váhové křivky splývají velmi pěkně zejména na klesající větvi.

*Kapilára VII.* Kapilára má otvor téměř kruhový (průměr 0,043<sub>4</sub> mm), rozdíl hladin 30 cm opět vynechán, ježto rtuť se při tomto rozdílu hladin vtáhla do kapiláry a kapilára přestala kapat.

 $\frac{n}{l} Na_2SO_4$ 

křivka	80	81	82	83	84	85	86
$v$ cm	37,75	47,75	57,70	68,65	78,65	88,50	98,40
$\bar{A}$	0,354	0,456	0,551	0,659	0,740	0,845	0,946
$\Delta\%$	0,7	0,7	1,0	1,0	0,7	0,5	0,5

Křivky nejsou příliš pravidelné, veličina  $\bar{A}$  dosti kolísá, váhové křivky jsou dosti rozptýleny, zvláště v maximu a téměř po celé klesající větvi.

## Souhrn a diskuse výsledků.

Abychom rozhodli, zda veličina  $\bar{A}$  závisí vůbec na látce, kterou měříme, učiníme výsledků získaných při kapilárách I, II, III, IV a VI.

I. U kapiláry I primární roztok  $Na_2SO_4$  má  $\bar{A}$  poněkud nižší než ostatní 3 roztoky, které mají  $\bar{A}$  téměř totožné. Kolísání

je v mezích 0,4%. Pro tyto 3 různé koncentrace amylalkoholu je při téže výšce reservoiru veličina  $\bar{A}$  konstantní.

Podíváme-li se na výsledky, získané s kapilárou II, vidíme, že  $\bar{A}$  kolísá v mezích 1,450 až 1,460 zcela nepravidelně. Látky, jež si nejsou vůbec příbuzny, jako na př. naftol- $\beta$  a glukosa, mají  $\bar{A}$  zcela stejné, kdežto látky sobě příbuzné a dávající podobnou křivku, na př. octan ethylnatý a aceton, mají  $\bar{A}$  relativně dosti odlišné. Lze tedy souditi, že toto kolísání, činící ostatně jen 0,4%, je způsobeno pozorovacími chybami, na př. v nestejném nastavení rozdílů hladin.

Podobné výsledky jsou u kapiláry III, neboť ani tu nepřekročí kolísání  $\bar{A}$  0,5%, třebaže jsou tu koncentrace velmi rozdílné a vzniká Kučerova anomálie.

U kapiláry IV rozdíl hodnot  $\bar{A}$  tvoří při stejné výšce nejvýše 1% a nejméně 0,1%. Mezi těmito dvěma hodnotami kolísají rozdíly opět zcela nepravidelně.

U kapiláry VI lze srovnávat jen křivky druhé serie pokusů, kde rozdíl v  $\bar{A}$  u jednotlivých látek nepřestoupí 1%.

Shrneme-li vše, vyplývá: hodnota  $A$ , t. j. podíl mezi vahou  $n$  kapek a dobou jejich výkapu u téže kapiláry a při téže výšce reservoiru, nezávisí na látce, jejíž elektrokapilární křivku právě měříme.

2. Z tabulek a grafů pro jednotlivé kapiláry je viděti, že přímková závislost mezi vahou a dobou výkapu je splněna pro všechny kapiláry stejně, ať je rozdíl hladin jakýkoliv.

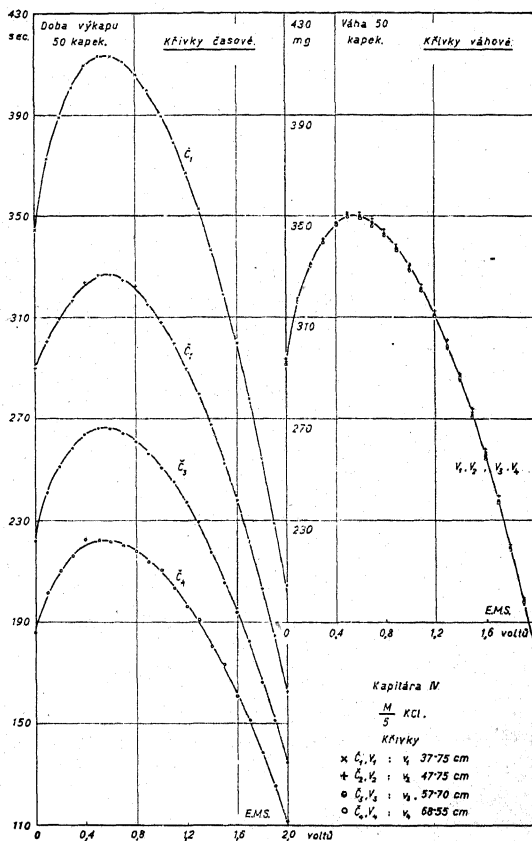
3. Závislost časové křivky na výšce reservoiru dostáváme u všech kapilár podobnou jako na obr. 1. V souhlase s prof. Kučerou, který zkoumal závislost váhové křivky na rychlosti vykapávání a při tom též sledoval změnu rychlosti výkapu s rozdílem hladin, můžeme říci, že pro všechny křivky součin doby výkapu a výšky reservoiru při téže kapiláře a téže E. M. S. je konstanta.

Sledujeme-li při tom veličinu  $\bar{A}$ , vidíme, že se u všech kapilár s rozdílem hladin zvětšuje, a to tak, že od hodnot  $< 1$  postupuje přes 1 k číslům větším. Dolní a horní hranice  $\bar{A}$  závisí na kapiláře. Naneseme-li u kterékoliv kapiláry na osu  $X$  výšku reservoiru, na osu  $Y$  příslušnou k ní hodnotu  $\bar{A}$ , dostaneme přímku (obr. 2). Tato okolnost je velmi výhodnou pro možné nahrazení váhové křivky krivkou časovou, neboť u každé kapiláry lze naléztí direktně z grafu takový rozdíl hladin, pro který veličina  $A = 1$ .

4. Současně můžeme si všimnouti, jak závisí váhová křivka na výšce reservoiru. Touto otázkou, jak již řečeno, zabýval se prof. Kučera, jenž přichází k výsledku, že tato křivka se zcela



pravidelně mění, a to tak, že při rostoucí rychlosti vykapávání, t. j. při větším rozdílu hladin, se tato křivka snižuje, a to u některých látek velmi značně. Při kyselině sírové na př. při změně výšky o 40 cm dostává Kučera změnu váhy o 20 mg a proto redukuje váhu na čas 120 sec.



Obr. 1.

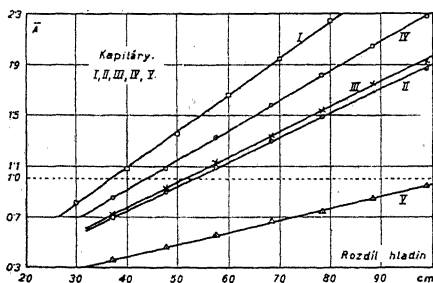
Všimneme-li si však váhových křivek u všech kapilár, vidíme, že se sice mění v určitém oboru, nelze však nalézt v tomto kolísání nějakou závislost na výšce reservoáru. Nelze také říci, že by váhové křivky určité látky se měnily způsobem pro tuto látku charakteristickým.

Aby se zjistilo, jak se bude váhová křivka měnit u kyseliny sírové, byly měřeny křivky 66 až 72. Výsledek je ten, že se váhová

křivka změnila v menších mezích, než váhové křivky látek ostatních, ačkoliv změna výšky reservoiru byla téměř dvakrát tak velká jako u prof. Kučery.

Na základě uvedených výsledků lze říci, že váhová křivka v našem případě není sice zcela konstantní, ale mění se tak nepravidelně, že tu nelze mluvit o nějaké závislosti váhy kapek na výšce reservoiru (obr. 1), a odchylky lze vyložití pozorovacími chybami.

5. Probereme-li všechny křivky a stanovíme-li pro každou variaci  $A$  v jejím průběhu, je tato variace zpravidla menší nebo rovna 0,5%, málo kdy větší. Přihlédneme-li blíže, vidíme, že



Obr. 2.

hodnota  $A$  ke konci elektrokapilární křivky se celkem poněkud zvětšuje, třebaže toto zvýšení je zcela nepravidelné. Prof. Kučera, když zkoumal závislost váhové křivky na době vykapávání, mluví též o veličině  $\frac{\text{váha kapky}}{\text{doba výkapu}}$  a podotýká, že by tato veličina byla konstantou, kdyby nebylo kapilárního protitlaku. Uvádím to proto, že tímto protitlakem lze vysvětliti zvýšení veličiny  $A$  na konci křivky. Tu je totiž povrchové napětí menší, tedy doba výkapu jedné kapky se o něco sníží. Zvýšení  $A$  by se tedy dalo vyložití tím, že se v uvedeném podílu jmenovatel zmenší.

Podle Guthrie (5) dalo by se však toto zvýšení vyložití právě tak zvýšením čitatele. Guthrie totiž našel, že při rychlejším vykapávání se váha kapky zvětšuje. Na konci elektrokapilární křivky, kde kapilára kape rychleji, byla by váha kapky o něco větší a tím též větší  $A$ . Tato změna váhy je zcela v mezích pozorovaných variací. Oba zmíněné zdroje chyb se sčítají.

Na základě uvedených výsledků lze říci, že váhovou křivku u kapkové metody Kučerovy lze nahradití křivkou časovou s přesností 0,5%, v kterýchžto mezích kolísá veličina  $A$ .

## Literatura.

1. Lohnstein, Ann. d. Phys., (4), 20, 237, 1906. — 2. Kučera, Ann. d. Phys., (4), 11, 529, 698, 1903. — 3. Marešová, Čas. pro přest. mat. a fys., 40, 29, 1930. — 4. Heyrovský-Šimůnek, Rozpravy II. tř. České Akademie, roč. 36, č. 47, 1927. — 5. Guthrie, Proc. Roy. Soc., 13, 444, 1864.

*II. oddělení fyzikálního ústavu Karlovy university.*

\*

### La courbe du temps de la méthode électrocapillaire de M. Kučera.

(Extrait de l'article précédent.)

Le but de ce travail est d'étudier la relation de la courbe „du temps“ et „des poids“ de la méthode électrocapillaire de M. Kučera. On a résolu ce problème expérimentalement, en se servant de 7 tubes capillaires, au moyen desquels les courbes électrocapillaires de plusieurs substances ont été obtenues, en changeant la distance entre le niveau de l'orifice du tube capillaire et celui du mercure dans le réservoir. Les résultats obtenus permettent d'affirmer que la courbe „des poids“ peut être remplacée par la courbe „du temps“ avec une précision supérieure à un pour-cent.