

А. Б. ТАУБМАН

**ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ В АДсорбЦИОННЫХ СЛОЯХ
И ПРАВИЛО ТРАУБЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 30 VII 1940)

В предыдущих сообщениях нами было показано (¹), что горизонтальная ориентация адсорбированных молекул, когда они располагаются в поверхностных слоях параллельно поверхности раздела и сохраняют подобное положение без отрыва углеводородных цепей от поверхности при всех степенях заполнения слоя вплоть до его насыщения, тесно связана с формой изотерм поверхностного натяжения и адсорбции и с величиной коэффициента правила Траубе β .

Этот тип ориентации молекул в поверхностных слоях, несомненно, свойственен обширной группе веществ; кроме исследованных нами двуатомных соединений различных гомологических рядов, углеводородов и гетероциклических соединений, такие вещества, как углеводы, гидрофильные коллоиды, аминокислоты и, наконец, высокомолекулярные соединения с симметрично построенными молекулами (мицеллами), содержащими много полярных групп, образуют поверхностные структуры (молекулярные и мицеллярные слои, пленки и т. п.) именно с такой ориентацией в них молекул. И лишь малая поверхностная активность их в водных растворах, с одной стороны, и невозможность непосредственного измерения поверхностного натяжения и суждения о строении слоев на поверхности твердых тел, на которых они весьма активны, — с другой, являются причиной неизученности этого типа ориентации.

Что эта связь между величиной коэффициента β и характером ориентации молекул имеет общий характер, следует из того, что она наблюдается не только для водных растворов, но и для неводных сред самой различной полярности (формамида, нитробензола, бромнафталина и т. п.)*. При этом во всех случаях горизонтальная ориентация оказывается связанной с меньшим значением коэффициента β в сравнении с его величиной при обычной ориентации диполярных асимметричных молекул, зависящей от степени заполнения адсорбционного слоя. Углеводородные цепи, горизонтально расположенные на поверхности раздела в области разреженных слоев**, где молекулы могут рассматриваться изолированно друг от друга, далее с увеличением числа молекул вытесняются из поверхностного слоя полярными группами, отрываются от

* См. следующее сообщение.

** Эта точка зрения не разделяется рядом авторов (^{6,7}), и, например Cassel и Formstecher (⁶) объясняют различный вид уравнения состояния адсорбционных слоев исследованных ими углеводородов и полярных соединений именно различиями в ориентации молекул.

поверхности и в пределе при насыщении слоя оказываются вертикально ориентированными во вторую фазу (2,3).

Фрумкин (4) дал доказательство этому представлению о лежачем положении цепей в незаполненных адсорбционных слоях, показав, что опытные данные по распределению адсорбирующихся веществ между их водными растворами и парообразной фазой приводят к выводу о наличии сил сцепления между цепями и поверхностью воды и необходимости затраты работы для преодоления их при отрыве цепей.

Вся совокупность полученных нами результатов позволяет более детально рассмотреть вопрос об ориентации адсорбированных молекул в области газообразных слоев и показать, что различия в характере ориентации симметричных молекул (углеводородов, многоатомных соединений и др.) и молекул асимметричного строения (спиртов, кислот, аминов и др. жирного или ароматического ряда) имеют место не только в конденсированных слоях, но и в газообразных при малых поверхностных концентрациях. Это следует из того, что пологий участок изотерм характеризует именно эту область газообразного состояния, для которой выполняется пра-

вило Траубе с постоянным (наибольшим) коэффициентом $\beta = \left[\frac{\left(\frac{\partial \Delta \sigma}{\partial c}\right)_{n+1}}{\left(\frac{\partial \Delta \sigma}{\partial c}\right)_n} \right]$.

С другой стороны, если горизонтальная ориентация молекул в неводных растворах связана с сольватацией их углеводородных цепей и вследствие этого с отсутствием перегиба у изотерм, то появление этого перегиба, выражающего в явном виде факт взаимодействия цепей, может иметь место лишь при нахождении их вне поверхностного слоя.

Поэтому в соответствии с обоснованием правила Траубе, данным Лангмюром (3), можно следующим образом интерпретировать различия в величине коэффициента β при различном характере ориентации адсорбированных молекул. Работу сил сцепления растворителя по выталкиванию молекулы растворенного вещества из объема в поверхностный слой можно рассматривать происходящей двояким образом: 1) в виде работы переноса молекулы W_1 в положение горизонтальной ориентации, когда адсорбированная молекула лежит плашмя, будучи погружена в поверхностный слой как полярной группой, так и углеводородной цепью; такое положение, осуществляющееся при симметричном строении молекул*, соответствует меньшей величине коэффициента β и дает возможность сольватироваться их углеводородным цепям**, или 2) в виде работы выталкивания молекулы— W_2 через поверхностный слой в такое положение, при котором сольватированная полярная группа остается в поверхностном слое, а углеводородная цепь ложится сверху на поверхность раздела, только соприкасаясь с нею; благодаря достаточной гибкости углеводородной цепи (5) такое положение ее может быть осуществлено без труда. В этом случае сольватация, понятно, происходить не может. Так как в обоих случаях работа адсорбции отрицательна, то $|W_2| > |W_1|$.

При распределении молекул поверхностно-активного вещества между объемом и поверхностным слоем коэффициент распределения $k = e^{\frac{W}{RT}}$,

* При двух и более полярных группах в молекуле, затягивающих в поверхностный слой и углеводородную цепь благодаря своему стремлению к сольватации средой (дикарбоновые кислоты), или при достаточно полярной углеводородной цепи (пиридиновые основания).

** Эта сольватация имеет место не всегда, а лишь в мало полярных растворителях при достаточно большой энергии взаимодействия.

где W — работа адсорбции 1 моля; аналогично, в гомологическом ряду при удлинении цепи молекулы на CH_2 -группу приращение работы адсорбции дается выражением $\Delta W = W_{n+1} - W_n = RT \ln \beta$, где β — коэффициент правила Траубе. Тогда

$$\beta_1 = e^{\frac{\Delta W_1}{RT}} \text{ и } \beta_2 = e^{\frac{\Delta W_2}{RT}}.$$

В соответствии с этим для адсорбции из водных растворов получаем ⁽¹⁾: а) при $\beta_1 = 2,6$ $\Delta W_1 = 560$ кал. и б) при $\beta_2 = 3,5$ $\Delta W_2 = 730$ кал. Таким образом около 25% работы адсорбции выигрывается при перемещении углеводородных цепей адсорбирующихся молекул из поверхностного слоя водной фазы на поверхность раздела. Когда по мере заполнения адсорбционного слоя и при недостатке места на поверхности цепи начинают отрываться от поверхности раздела, постоянство коэффициента β нарушается и его значение падает.

Это обстоятельство связано с тем, что работа отрыва цепей от поверхности раздела является уже положительной ⁽⁴⁾ и, следовательно, уменьшает работу адсорбции.

Таким образом из этих соображений вытекает, что характер ориентации молекул в адсорбционных слоях поверхностно-активных веществ, связанный с их структурой, существенно различен не только в насыщенных, но и в газообразных слоях. Если при горизонтальной ориентации симметричных молекул такое расположение углеводородных цепей, погруженных в поверхностный слой растворителя, сохраняется во всем интервале концентраций, то асимметричные молекулы, образующие вертикально ориентированные конденсированные слои, в разреженных слоях лежат своими цепями не внутри фазы, а на поверхности раздела.

Лаборатория физико-химии дисперсных систем,
Коллоидно-электрохимического института
Академии Наук СССР

Поступило
30 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Таубман, ДАН, XXIX, № 1 и 2 (1940). ² Langmuir, Coll. Symp. Monogr., III, 75 (1925). ³ Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc., 39, 1887 (1917). ⁴ Фрумкин, Тр. Хим. ин-та им. Карпова, 4, 90 (1925). ⁵ Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces, 108 (1930). ⁶ Cassel u. Formstecher, Koll. Zt., 61, 18 (1932). ⁷ Freundlich, Erg. ex. Naturwiss., 12, 82 (1933).