

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ТАУБМАН

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И АДсорбЦИЯ  
В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин<sup>ым</sup> 30 VII 1940)

В связи с исследованием строения адсорбционных слоев в неводном растворителе—нитробензоле (<sup>1</sup>) нами была измерена поверхностная активность в ряде других неводных растворителей и выяснена зависимость адсорбции от их молекулярных свойств (полярности).

Среди сравнительно небольшого числа растворителей с достаточно высоким поверхностным натяжением  $\sigma$  ( $\sigma > 40$  эрг/см<sup>2</sup>) были выбраны жидкости, возможно более сильно отличающиеся друг от друга по значениям диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) и с различными полярными группами и, следовательно, дипольными моментами ( $\mu$ ): нитробензол ( $\sigma = 43,8$ ;  $\epsilon = 36$ ;  $\mu = 3,9$ ),  $\alpha$ -бромнафталин ( $\sigma = 44,9$ ;  $\epsilon = 5$ ;  $\mu = 1,5$ ), анилин ( $\sigma = 44,1$ ;  $\epsilon = 7$ ;  $\mu = 1,5$ ), метилениодид ( $\sigma = 52,3$ ;  $\epsilon = 5$ ;  $\mu = 1,1$ ), глицерин ( $\sigma = 63,4$ ;  $\epsilon = 56$ ), формамид ( $\sigma = 58,4$ ;  $\epsilon = 84$ ;  $\mu = 3,2$ ) и этиленгликоль ( $\sigma = 47,8$ ;  $\epsilon = 41$ ;  $\mu = 2,3$ ).

Из поверхностно-активных веществ были исследованы представители гомологических рядов соединений, образующих поверхностные слои с различной ориентацией адсорбированных молекул,—углеводороды, эфиры дикарбоновых кислот, спирты и пиридин и его производные.

Результаты измерений показывают, что закономерности, найденные ранее для растворов в нитробензоле и воде (<sup>2</sup>), полностью подтверждаются и в исследованных средах. Аномальная форма изотерм поверхностного натяжения и адсорбции с перегибом в области малых концентраций обнаруживается только у спиртов и кислот, адсорбированные молекулы которых ориентируются в насыщенных адсорбционных слоях вертикально с отрывом углеводородных цепей от поверхности раздела; изотермы углеводородов и диэтиловых эфиров дикарбоновых кислот, образующих адсорбционные слои с горизонтально ориентированными молекулами, имеют нормальный вид при любой длине их углеводородных цепей и подчиняются уравнению двумерного состояния в форме, обычной для отсутствия заметного взаимодействия между адсорбированными молекулами. Однако это различие в форме изотерм наблюдается не во всех растворителях, а лишь в нитробензоле, бром-нафталине, анилине и метилениодиде, сольватирующих благодаря своей относительно слабой полярности углеводородные цепи лежащих плашмя в поверхности раздела молекул; в полярных же средах—глицерине, формамиде и этиленгликоле—ход изотерм независимо от характера ориентации адсорбированных молекул при достаточной

их длине аномален, так как взаимодействие между цепями при весьма слабом взаимодействии их с окружающей средой возможно при любой ориентации, как это было нами ранее показано для дикарбоновых кислот в водных растворах (2).

Точно так же оказалось, что в согласии с тем, что было найдено для водных растворов, и в исследованных органических растворителях коэффициент правила Траубе  $\beta$ , характеризующий работу адсорбции, различен для спиртов и углеводов или эфиров дикарбоновых кислот; вместе с тем он резко уменьшается с ослаблением полярных свойств среды, как это видно из табл. 1, в которой приводятся некоторые предварительные данные.

Таблица 1

Вещество	$\beta_2^*$	$\beta_1$	$\Delta W_2$	$\Delta W_1$
Формамид . . . . .	1,8	1,6	340	270
Этиленгликоль . . . . .	1,7	—	310	—
Анилин . . . . .	1,4	—	195	—
Нитробензол . . . . .	1,3	1,2	155	105

Для всех растворителей молекулярные константы адсорбционных слоев (размеры адсорбированных молекул—площадь сечения молекулы и высота ее) оказываются одинаковыми и совпадающими с теми, которые были получены для водных растворов. При этом, однако, в малополярных средах—нитробензоле, бромнафталине и др. должна быть принята во внимание ассоциация полярных молекул (спиртов, кислот, но не эфиров и углеводов), не имеющая места в глицерине, формамиде и этиленгликоле.

Зависимость адсорбционной способности поверхностно-активных веществ от молекулярной природы растворителя оказалась весьма сложной и не определяющейся однозначно только его свойствами. Вследствие дифильной структуры молекул полярных веществ их поверхностная активность в данной среде тесно связана также с размерами неполярной части молекул, т. е. с относительным значением в них полярной группы и углеводородной цепи, которое существенно изменяется с молекулярными свойствами растворителя. Оказалось, что низшие члены гомологических рядов в различных средах тем более активны, чем менее полярна растворитель—здесь главную роль в работе адсорбции играет полярная группа (так, например, в метилениодиде бутиловый спирт в 7 раз, а диэтилмалонат—в 2 раза активнее, чем в формамиде). И именно это обстоятельство в соответствии с малой величиной коэффициента правила Траубе  $\beta$ , т. е. малым влиянием на активность длины углеводородной цепи, объясняет, например, высокую поверхностную активность высших гомологов—жирных кислот или спиртов при адсорбции их из углеводородной среды на поверхности раздела углеводород—вода\*\*.

С повышением в гомологическом ряду зависимость активности от молекулярных свойств растворителя изменяется и для высоких гомологов ряд обращается—поверхностная активность их гораздо резче проявляется

\* Здесь  $\beta_2$  и  $\beta_1$  представляют собой значения коэффициента правила Траубе при вертикальной и горизонтальной ориентации молекул в поверхностном слое соответственно;  $\Delta W_2$  и  $\Delta W_1$ —приросты работы адсорбции на моль  $\text{CH}_2$ -групп, соответствующие значениям  $\beta_2$  и  $\beta_1$ .

\*\* Так, по нашим измерениям активность стеариновой кислоты всего в 2,5 раза превышает активность миристиновой, в то время как в воде подобное удлинение цепи сказалось бы в возрастании поверхностной активности в 150 раз.

в полярных средах с большим коэффициентом  $\beta$ , в которых адсорбируемость молекул определяется уже размерами их углеводородной цепи (так, активность октилового спирта в метилениодиде и в формамиде уже одинакова, а активность диэтилсебагината в 4 раза больше в формамиде).

Эти результаты ясно иллюстрируют принцип независимого действия <sup>(3)</sup>, заключающийся в том, что величина «поверхностной энергии молекулы» в каждой ее части зависит только от природы этой части (атомной группы) и непосредственно к ней прилегающей атомной группы соседней молекулы.

Надо отметить, что в исследованных средах (анилине, бромнафталине и метилениодиде), как и в нитробензоле, углеводороды оказываются значительно более активными, чем соответствующие полярные соединения; еще резче эти различия должны были бы проявиться в полярных средах, в которых углеводороды уже нерастворимы, и в связи с этим наиболее поверхностно-активными в водных растворах следует считать не асимметричные дифильные молекулы полярных веществ, а молекулы углеводородов.

Поверхностная активность, понятно, возрастает с увеличением поверхностного натяжения растворителя, и, например, в формамиде или метилениодиде, поверхностное натяжение которых приблизительно на 10 эрг/см<sup>2</sup> выше, чем у остальных исследованных растворителей, адсорбционная способность поверхностно-активных веществ возрастает примерно в 10 раз.

Значительно проще эти соотношения выражаются у углеводородов; благодаря однородности их поверхностного молекулярного поля последовательность изменения поверхностной активности с полярностью среды оказывается уже не зависящей от положения гомолога в ряду, но и в этих случаях сохраняется зависимость величины  $G = \left[ \frac{\partial \Delta \sigma}{\partial c} \right]$  от поверхностного натяжения растворителя.

В связи с этим в качестве интересной характеристики полярности растворителя можно принять коэффициент правила Граубе  $\beta$ , не зависящий от строения и размеров молекул при данном виде ориентации.

Это следует из результатов, приведенных в табл. 1. Количественно учитывая работу адсорбции из данной среды, т. е. работу переноса  $\text{CH}_2$ -групп из поверхностного слоя в объем фазы против сил сцепления молекул среды, коэффициент  $\beta$  тем самым оценивает различия в молекулярных свойствах между углеводородными цепями молекул растворенного вещества  $A$  и молекулами растворителя  $B$ . Если представить себе в растворе существование молекулярной «поверхности раздела» молекула  $A$ —молекула  $B$ , то 
$$\beta = e^{\frac{\Delta W}{RT}} = e^{\frac{2(F_1 - F_2)\Delta S}{RT}}$$
, где  $F_1$  и  $F_2$ —значения поверхностной энергии на границе углеводородная цепь—фаза (1) и фаза (2) соответственно, а  $\Delta S = S_{n+1} - S_n$  представляет площадь в поверхностном слое, занимаемую одной  $\text{CH}_2$ -группой.

Такой метод оценки полярности среды имеет преимущества, например, по сравнению с использованием диэлектрической постоянной, что видно из результатов наших измерений поверхностной активности бутилового

Таблица 2

Вещество	Вода ( $\epsilon=81$ )	Вода + формамид, 50%-ная смесь	Формамид ( $\epsilon=84$ )
Октиловый спирт	$G_{max} = 33\ 000$	$G_{max} = 3\ 800$	$G_{max} = 450$
Бутиловый спирт	$G_{max} = 240$ $\beta = 3,4$	$G_{max} = 100$ $\beta = 2,5$	$G_{max} = 43$ $\beta = 1,8$
154	$\Delta W = 700$ кал.	$\Delta W = 540$ кал.	$\Delta W = 340$ кал.

и октилового спиртов в воде, формамиде и их смеси; если значение диэлектрической постоянной обеих жидкостей и их смесей любого состава практически одно и то же, то значения  $\beta$  и  $\Delta W$  их резко отличаются друг от друга (табл. 2), отражая соответствующие изменения молекулярных свойств среды и дополняя данные табл. 1.

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

Поступило  
30 VII 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Таубман, ДАН, XXIX, № 1 (1940). <sup>2</sup> Таубман, ДАН, XXIX, № 2 (1940). <sup>3</sup> Langmuir, Coll. Symp. Monogr., III, 48 (1925).