

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ТРИФОНОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ
ПО ФОРМЕ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 25 VI 1946)

Трактовка поверхностного натяжения как свойства пограничного слоя равновесной системы жидкость — пар, несущего на себе перекрестное влияние обеих фаз, говорит о применимости измерения его в физико-химическом анализе (1).

До настоящего исследования было измерено поверхностное натяжение около 260 главным образом органических систем (2), из которых примерно 17 падает на нормальные, 207 — на содержащие ассоциированные не взаимодействующие компоненты, 35 — на иррациональные и ни одной — на рациональные системы. Этот экспериментальный материал, его классификация и теоретическая трактовка в литературе недостаточны для обоснования применимости измерения поверхностного натяжения в физико-химическом анализе. Для этого необходимо изучение влияния химизма между компонентами на поверхностное натяжение образованных ими систем, т. е. исследование ряда типичных рациональных систем, чему надо предпослать геометрический вывод возможных для них типов диаграмм, предварительно установив форму изотермы нормальной системы и системы, содержащей не взаимодействующие ассоциированные компоненты.

Использование для измерения поверхностного натяжения свыше 100 систем метода Кантора (3) в модификации Ребиндера (4) показало полную применимость его для этой цели. Высоту уровня в манометре удобнее всего отсчитывать по микрокатетометру.

Для работы как с сильно гигроскопическими, так и с действующими на пробки веществами были выработаны специальные сосудики, а для изучения растворов, содержащих летучие компоненты, рекомендовано применение особого «гуська» (5).

Нормальную систему можно определить как такую, компоненты которой неполярны, неассоциированы и не меняют своего молекулярного состояния во всей области концентраций. Можно считать, что в ней имеет место явление адсорбции в чистом виде, не осложненное никакими обстоятельствами.

Существующие уравнения изотермы поверхностного натяжения можно разбить, с одной стороны, на теоретические, т. е. обоснованные термодинамически, и на эмпирические, т. е. имеющие целью только описать форму изотермы; а с другой — на специфические и неспецифические для нормальной системы.

К теоретическим возможно отнести уравнения Лэнгмюра — Шинквского (6), Ван-Риссеберге (7), Гугеля (8) и Жуховицкого (9).

Из эмпирических уравнений мы выбрали специфическое уравнение Стахорского (10), которое, несмотря на отсутствие за ним термодинамического обоснования, практически удобно и хорошо описывает изотерму нормальной системы. Это показано на восьми примерах из литературы и на четырех измеренных системах (11).

Приняв линейную зависимость величины, обратной поверхностному натяжению, или диспергируемости, от молекулярной концентрации, мы получаем уравнение Стахорского для системы из любого числа компонентов. Такое уравнение оправдало себя, например, для тройной системы: бензол — толуол — метаксиллол (12).

Нами показано, что политермы поверхностного натяжения типичных нормальных жидкостей представляют собою вогнутые, сильно ассоциированных — выпуклые, а слабо ассоциированных — прямые линии.

Существующие исследования по температурной зависимости активных и неактивных растворов мы предлагаем объединить, предположив, что при повышении температуры специфическая зависимость превращается в неспецифическую, и политермы растворов, сделавшись кривыми с малым радиусом кривизны, пересекаются при некоторой температуре в одной точке, названной нами точкой инверсии (13).

Приняв, что политермы растворов системы, содержащей ассоциированные компоненты, прямые, нетрудно показать геометрическую связь между политермами и изотермами и дать картину температурной инверсии изотермы такой системы (14). У полимеров поверхностное натяжение больше, а температурный коэффициент его, рассматриваемый как производная по температуре, меньше, чем у мономеров.

Обсуждение влияния на форму изотермы системы с невзаимодействующими ассоциированными компонентами явления адсорбции, распада ассоциированных молекул и соотношения дипольных моментов компонентов приводит к четырем возможным случаям.

К тем из них, когда компонент с большим поверхностным натяжением обладает меньшим моментом, неприменимо утверждение об адсорбции компонента с меньшим моментом, вытекающее из чисто электростатических представлений (15). Здесь следует считать, что дипольные силы лишь действуют против лондоновских сил, определяющих в основном явление адсорбции. Выпуклые изотермы у указанных систем, как правило, получают тогда, когда моменты компонентов не равны нулю и компонент с большим поверхностным натяжением обладает меньшим моментом. Эти изотермы, не противореча адсорбционному уравнению Гиббса, противоречат лишь изотерме адсорбции Лэнгмюра.

Явление инверсии изотермы поверхностного натяжения рассматриваемых систем исследовано как политермическим, так и изотермическим путем. При обработке по способу наименьших квадратов результатов, полученных по первому пути, удалось доказать практическую прямолинейность политерм и тенденцию их к пересечению в точке инверсии (13). При работе изотермическим путем, особенно на системе аллиловое горчичное масло — диэтиланилин, было непосредственно доказано изменение знака кривизны изотермы при переходе через температуру инверсии.

Рассматривая рациональную систему ($A + B \rightarrow AB$) состоящей из двух систем без химического взаимодействия ($A - AB$ и $AB - B$), которые могут иметь как вогнутые, так и выпуклые изотермы, можно вывести «методом сложения» десять типов изотерм поверхностного натяжения рациональных систем (5), представленных нами на рис. 1.

Те же типы изотерм можно вывести «методом инверсии», задаваясь различными случаями расположения политерм компонентов и соединения и переходя затем, при помощи способа сечений, к изотермическому изображению (16). Этот второй метод, хотя и сложнее первого, но динамичнее его, так как показывает температурную деформацию изотерм и

вскрывает взаимосвязь отдельных типов. Наиболее вероятны три типа диаграмм: 1, 4 и 8 — с вогнутыми ветвями изотерм (рис. 1).

Экспериментально изучено 15 рациональных систем, ранее вообще не изучавшихся по поверхностному натяжению, причем реализованы все три указанные типа (с верхней, средней и нижней сингулярной точками).

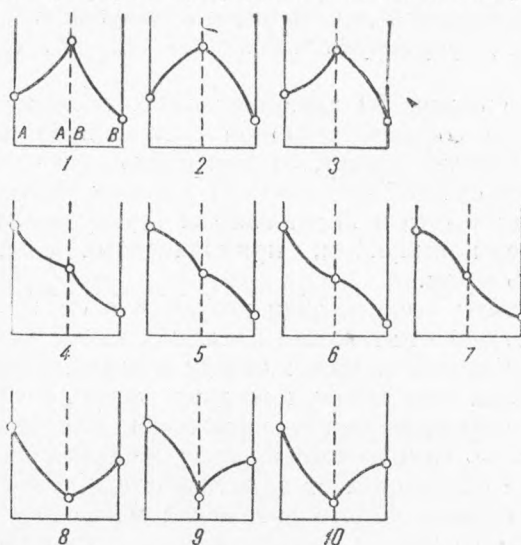


Рис. 1

Наиболее характерными оказались системы: пиперидин — этиловое горчичное масло (тип 1) и уксусный ангидрид — вода (тип 8) (17).

Для реализации типа 4 пришлось выработать и использовать поня-

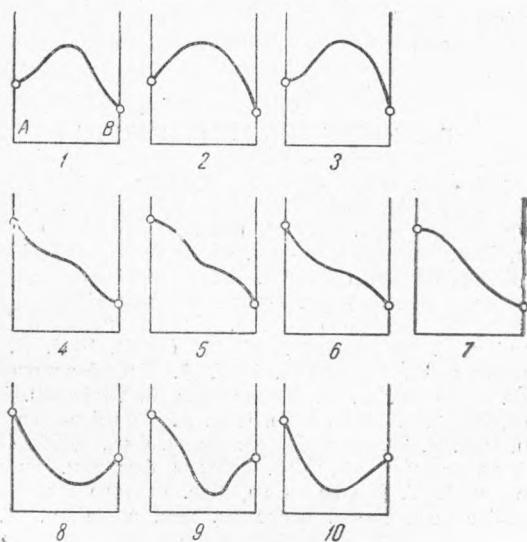


Рис. 2

тие о «модели» рациональной системы*, оказавшееся полезным не только для данной цели, но и как методический прием в физико-химическом анализе жидких систем вообще (18).

* Например, совокупность систем: вода — спирт и спирт — эфир, рассматриваемая как рациональная система вода — эфир, в которой стехиометрически возможно образование спирта.

Сглаживая сингулярные точки предыдущих десяти диаграмм рациональных систем и плавно переводя друг в друга ветви изотерм, получаем десять типов изотерм поверхностного натяжения иррациональных систем ($A + B \rightleftharpoons AB$), изображенные на рис. 2. Их необходимо рассматривать в зависимости от факторов химического равновесия. При увеличении степени термической диссоциации образующихся в системах соединений изотермы деформируются большей частью в сторону выпуклых кривых.

Нами измерено свыше 50 иррациональных систем и реализованы первые семь типов соответственно на системах: 1) хлорное олово — этилацетат, 2) хлораль — спирт, 3) пиперидин — фенол, 4) вода — хлораль и аналин — уксусный ангидрид, 5) кислоты — дифениламин, 6) пиридин — уксусная кислота и 7) этиланилин — уксусный ангидрид. Кроме того, даны примеры выпуклых, прямолинейных и вогнутых изотерм иррациональных систем.

Общие результаты исследования рисуются в следующем виде: 1) на примере поверхностного натяжения показано, каким путем следует идти в деле изучения влияния химизма между компонентами на физические свойства образуемых ими двойных жидких систем, и 2) дана подробная характеристика поверхностного натяжения как одного из свойств, удобных для физико-химического анализа жидких систем.

Хотя в смысле отклонения от аддитивности и температурных деформаций изотермы поверхностного натяжения менее демонстративны, чем изотермы внутреннего трения, первые нередко отражают более тонкие различия в поведении компонентов, чем вторые.

Ввиду этого измерение поверхностного натяжения, особенно при дальнейшем уточнении методики и при использовании его температурного коэффициента, или «поверхностной энтропии», может конкурировать с измерением внутреннего трения в физико-химическом анализе.

Ростовский государственный
университет и Казанский
филиал АН СССР

Поступило
25 VI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. В. Мерцлин, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 7, 265 (1935). ² J. Timmermans, Les solutions concentrées, Paris, 1936. ³ Cantor, Ann. d. Physik, 46, 413 (1913). ⁴ П. А. Ребиндер, Журн. эксп. биол. и мед., 4, 939 (1927). ⁵ Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 12, 139 (1940). ⁶ К. М. Szyzkowsky, Z. phys. Chem., 64, 385 (1908); I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39, 1848 (1917). ⁷ Van Ryseberghe, J. Phys. Chem., 42, 1021 (1938). ⁸ В. М. Gouguell, Acta Physicochim. URSS, 14, 433 (1941). ⁹ А. А. Жуховицкий, ЖФХ, 18, 214 (1944). ¹⁰ К. М. Stachorsky, Z. Elektrochem., 34, 111 (1928). ¹¹ Н. А. Трифонов, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 12, 103 (1940). ¹² Н. А. Трифонов и И. Ф. Тайков, Бюлл. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 5, 28 (1940). ¹³ Р. В. Мерцлин и Н. А. Трифонов, ЖФХ, 5, 1146 (1934). ¹⁴ Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин, ЖФХ, 5, 1938 (1934). ¹⁵ Б. В. Ильин, Журн. прикл. физ., 2, 252 (1925). ¹⁶ Н. А. Трифонов и Г. К. Александров, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 12, 85 (1940). ¹⁷ Н. А. Трифонов и А. Т. Халезова, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 12, 123 (1940). ¹⁸ Н. А. Трифонов, Бюлл. всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 6, 62 (1941).