

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Я. ТЕЙТЕЛЬБАУМ

ПОВЕРХНОСТНОЕ РАССЛАИВАНИЕ В ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 20 XII 1948)

Как известно, расслаивание является следствием отклонений растворов от идеальности, возрастающих обычно с понижением температуры⁽¹⁾.

А. А. Жуховицкий^(2, 3), изучая вопрос о строении поверхностного слоя растворов на границе с воздухом, обсудил две возможности для реальных растворов: 1) поверхностный слой идеален и 2) в поверхностном слое активность такова же, как и в объеме раствора.

Нам кажется, что не исключена и третья возможность: коэффициенты активности в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора. В соответствии с этим для ряда расслаивающихся систем (с верхней критической точкой растворимости) можно предполагать, что расслаивание в поверхностном слое наступает при температурах более высоких, чем в объемном растворе*.

Г. О. Ерчиковский⁽⁵⁾, изучавший стойкость пен, образованных водными растворами органических веществ, наблюдал явление поверхностного расслаивания в ряде случаев. Он считает, что оно может произойти иногда в виде образования «поверхностной эмульсии» или даже поверхностного коллоидного эмульсоида, что является, по его мнению, причиной снижения до нуля устойчивости пены. Г. О. Ерчиковский приходит к выводу, что поверхностное расслаивание должно сказаться на поллитермах поверхностного натяжения, в частности, на величине его температурного коэффициента. Однако, повидимому, недостаточно тщательно выполненные измерения и узость интервала концентраций избранных растворов не дали ему возможности притти к более общим и верным выводам.

Мы обратились к изучению двойных систем, составленных органическими жидкостями, имея в виду, что закономерности, выявленные в этих системах, могут быть перенесены и на другие системы, в частности, водные.

В системе мезитилен — метиловый спирт было измерено методом максимального давления образования пузырьков, через каждые 5°, поверхностное натяжение компонентов и 7 растворов. Точность измерений оценивается пределами $\pm 0,1$ эрг/см². Результаты представлены в виде пространственной диаграммы в координатах $N - t - \sigma$ (N — молярная доля спирта) (рис. 1).

* Такое поверхностное расслаивание принципиально сходно с явлением капиллярного расслаивания, открытым недавно О. М. Джигит, А. В. Киселевым и К. Г. Крайильниковым при изучении адсорбции из растворов на поверхности твердых адсорбентов⁽⁴⁾.

Диаграмма представляет собой поверхность, бóльшая часть которой — линейчатая. Образующими ее являются политермы, а направляющими — изотермы поверхностного натяжения. Прямолинейны во всем исследованном интервале лишь политермы чистых компонентов и раствора, содержащего 80 мол. % спирта. Все остальные политермы при некоторой определенной температуре отклоняются от линейного хода. С понижением температуры их температурный коэффициент $\gamma = -\frac{d\sigma}{dt}$ уменьшается и получает у некоторых растворов даже отрицательные значения ($\frac{d\sigma}{dt} > 0$). Здесь наблюдается тот характер температурной зависимости, который был обнаружен для некоторых водных растворов П. А. Ребиндером и А. Б. Таубман (6) и охарактеризован как аномальная поверхностная активность.

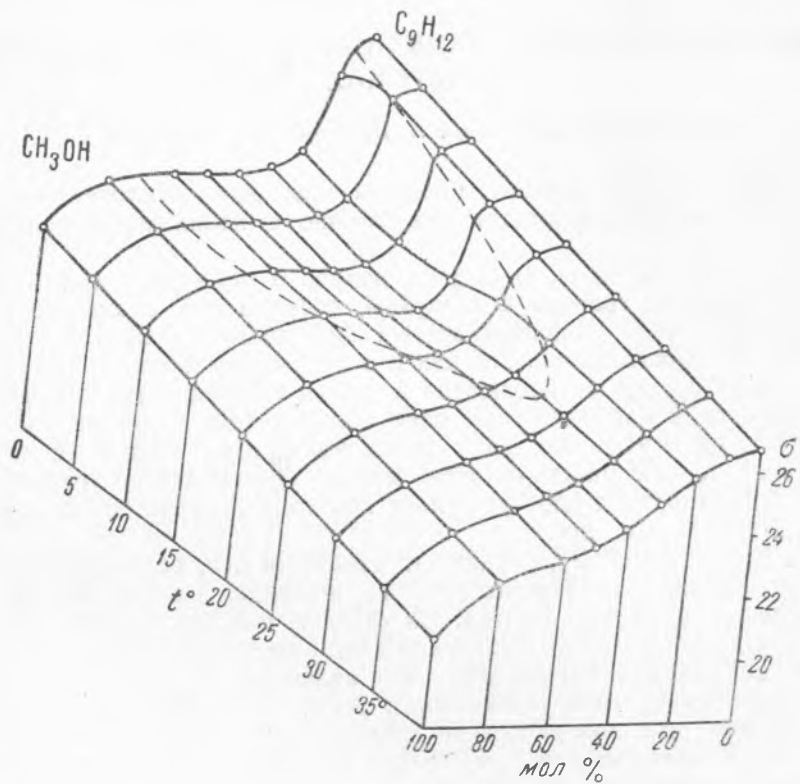


Рис. 1. Диаграмма поверхностного натяжения системы мезитилеи — метиловый спирт

По нашему мнению, изменение прямолинейного хода политерм обусловлено наступающим поверхностным расслаиванием. Геометрическое место точек, в которых прямолинейные политермы при понижении температуры начинают искривляться, представляет собою кривую поверхностного расслаивания. Проекция ее на плоскость $N-t$ показана пунктиром на рис. 2. Максимальная точка приходится на температуру 28° и концентрацию около 30 мол. % CH_3OH . Сравнение с кривой расслаивания в объемной фазе (сплошная линия) показывает, что имеется интервал температур, по крайней мере в 30° , где вполне однородным растворам соответствуют расслаившиеся поверхностные растворы*.

* Максимум кривой поверхностного расслаивания сдвинут в сторону мезитилена, так как на диаграмме по оси абсцисс отложена концентрация объемной фазы. В функции концентрации поверхностного слоя поверхностное расслаивание изобразилось бы более симметричной кривой, поскольку этот слой обогащен спиртом.

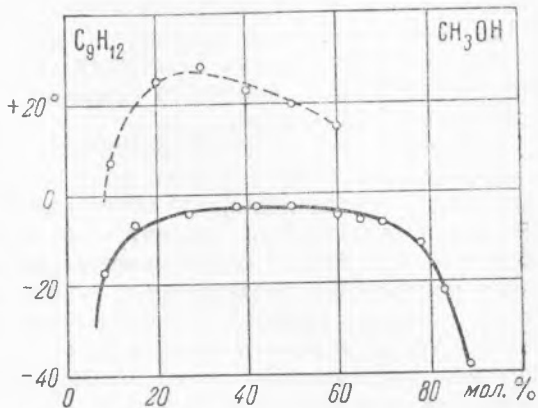
Поверхностное расслаивание происходит одновременно по всей поверхности жидкости и приводит к возникновению поверхностной эмульсионной структуры. Составы «дисперсной фазы» и «дисперсионной среды» этого эмульсоида определяются при данной температуре концентрацией сопряженных граничных растворов (I и II) области поверхностного расслаивания.

Обратившись к аналогии с объемными двухфазными эмульсиями, тип которых (II/I или I/II) зависит от соотношения объемов эмульгирующих фаз (7), приходим к выводу, что в нашем случае тип эмульсоида должен определяться соотношением площадей, занимаемых каждым из сопряженных растворов, образующихся при расслаивании, в поверхностном слое.

В растворах, богатых мезитиленом, образуется эмульсоид типа II/I. С увеличением концентрации объемного раствора возрастает и концентрация эмульсоида. При этом возможно образование двумерной ячеистой структуры, что должно обуславливать особенно высокую поверхностную вязкость.

Область эмульсоида типа I/II лежит в правой части зоны расслаивания. Этот поверхностный эмульсоид, повидимому, неустойчив и распадается: дисперсная фаза переходит в объемный раствор, и вся поверхность жидкости сплошь покрывается поверхностным раствором II. Этим объясняется то, что поверхностное натяжение всех растворов в интервале 40—70% спирта, весьма различное при высоких температурах, становится одинаковым в зоне поверхностного расслаивания. На изотермах $\sigma(N)$ появляется горизонтальный участок. Мы полагаем, что наличие такого участка на изотермах значительного числа систем служит свидетельством происходящего в них поверхностного расслаивания.

Рис. 2. Кривые объемного и поверхностного расслаивания системы мезитилен—метилловый спирт



Можно высказать предположение, что специфической формой политермы поверхностного натяжения растворов систем с расслаиванием является линия, состоящая из двух отрезков прямых (в общем случае с неравными угловыми коэффициентами), соединенных криволинейным переходным участком (рис. 3). Одна из прямолинейных частей (при более высокой температуре) соответствует исходному поверхностному раствору, другая (при более низкой температуре) — раствору, образовавшемуся в результате поверхностного расслаивания. Эта прямая располагается ниже, чем проходила бы политерма исходного раствора в случае отсутствия поверхностного расслаивания (пунктир). Переходный участок, как показывает рисунок, может иметь область с отрицательным температурным

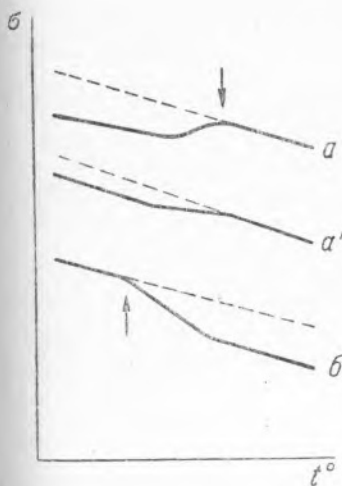


Рис. 3. Типы политерм поверхностного натяжения растворов в случае поверхностного расслаивания

зависимости, может иметь область с отрицательным температурным

коэффициентом (кривая a), но может и не иметь ее (a'). Стрелкой обозначена температура поверхностного расслаивания.

Вполне естественно в системах с нижней критической температурой расслаивания ожидать также поверхностного расслаивания, наступающего при температуре более низкой, чем объемное. Как видно, этому случаю должны отвечать политермы типа, изображенного на рис. 3, б. Здесь часть политермы, соответствующая отслоившемуся поверхностному раствору, проходит ниже, чем проходила бы, если расслаивания не было (пунктир). При этом в переходном участке отрицательный температурный коэффициент наблюдаться не может. Подтверждение нашему предположению мы нашли в работе Р. В. Мерцлина⁽⁸⁾, где приводится политерма 43,1% раствора системы β -коллоидин — вода, относящаяся к указанному типу.

Мы полагаем, что эмульсионная структура обуславливает повышенную механическую прочность поверхностного слоя и сообщает значительную стойкость пене.

Быстрое адиабатическое расширение поверхностного слоя растворов в процессе вспенивания приводит к местным охлаждениям в нем, возникновению расслаивания и образованию эмульсионной структуры. По окончании вспенивания концентрация в поверхностном слое вследствие диффузии все более приближается к равновесному значению. Если этому последнему соответствует состояние расслаивания, пена оказывается особенно стойкой. В самом деле, в системе мезитилен — метиловый спирт устойчивость пены, начиная с момента равновесного поверхностного расслаивания, резко возрастает по мере понижения температуры. Это опровергает утверждение Г. О. Ерчиковского, будто поверхностное расслаивание и образование поверхностного эмульсиона ведут к снижению стойкости пены до нуля.

В соответствии с нашими представлениями, можно ожидать в системах с нижней критической точкой растворимости резкого возрастания прочности пены с повышением температуры в момент начала равновесного поверхностного расслаивания. Такое предположение подтверждается данными Г. О. Ерчиковского для некоторых растворов системы вода — триэтиламин.

Детальное рассмотрение соотношений между поверхностным натяжением, объемным и поверхностным расслаиванием и стойкостью пены будут предметом более подробных сообщений.

В экспериментальной части настоящей работы принимали участие Т. А. Горталова и С. Г. Ганелина.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов (пер.), 1938. ² А. А. Жуховицкий, ЖФХ, 18, 214 (1944). ³ А. А. Жуховицкий, Acta Physicochim. URSS, 19, 503 (1944). ⁴ О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Г. Красильников, ДАН, 58, 413 (1947). ⁵ Г. О. Ерчиковский, Образование флотационной пены, 1939. ⁶ П. А. Ребиндер, гл. IX в кн. В. Наумова, Химия коллоидов, 1932; П. Ребиндер и А. Таубман, Z. f. phys. Chem., A, 147, 188 (1930). ⁷ Wa. Ostwald, Kolloid-Z., 6, 103 (1910). ⁸ Р. В. Мерцлин, ЖОХ, 5, 886 (1935).