

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ТАУБМАН

О СТРОЕНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 I 1950)

В соответствии с общепринятой мономолекулярной картиной строения адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на жидких поверхностях раздела плотность упаковки ориентированных молекул адсорбирующегося компонента характеризуется величиной площади S , занимаемой ими в поверхностном слое и связанной с адсорбцией Γ соотношением $S = 1/\Gamma N_0$, где N_0 — число Авогадро.

В разбавленных растворах типичных, сильно поверхностно-активных веществ, в области концентраций до насыщения адсорбционных слоев, эта величина принимается строго соответствующей полному числу молекул поверхностно-активного компонента, практически не отличающемуся от величины поверхностного избытка Гиббса.

В состоянии насыщения адсорбционного слоя ($\Gamma \rightarrow \Gamma_{\text{макс}}$) плотность упаковки определяется минимальным значением этой величины ($S \rightarrow S_{\text{мин}}$), которая вместе с толщиной слоя и определяет параметры двумерной «решетки» поверхностной фазы. Обычно принимается, что эти параметры соответствуют истинным размерам ориентированных молекул и практически совпадают с площадями, занимаемыми ими в конденсированных монослоях высших нерастворимых гомологов^{(1), (21)}.

Однако анализ многочисленных имеющих в литературе данных показывает⁽¹⁾, что детальное истолкование этой картины строения адсорбционных слоев в разбавленных водных растворах (на границе с паром) встречает значительные трудности. Наглядное представление об этом дает табл. 1, содержащая результаты экспериментальных определений величины $S_{\text{мин}}$ различных авторов.

Таблица 1

	$S_{\text{мин}}$ в Å^2		$S_{\text{мин}}$ в Å^2
Пропионовая кислота	32,5 ⁽²⁾	<i>n</i> -пропиловый спирт	29,1 ⁽⁵⁾
	33,8 ⁽³⁾		20,2 ⁽⁹⁾
<i>n</i> -масляная кислота	38,7 ⁽⁷⁾	<i>n</i> -бутиловый спирт	27,4 ⁽¹¹⁾
	32,5 ⁽⁸⁾		19,0 ⁽¹⁶⁾
	34,7 ⁽⁶⁾	Этиламин	37,7 ⁽⁵⁾
	36,0 ⁽⁷⁾	<i>n</i> -пропиламин	29,0 ⁽⁸⁾
<i>n</i> -капроновая кислота	31,2 ⁽⁵⁾	<i>n</i> -бутиламин	36,6 ⁽¹²⁾
	30,6 ⁽⁸⁾	Фенол	23,8 ⁽¹³⁾
Лауриновая кислота	30,6 ⁽⁸⁾	Анилин	23,4 ⁽¹⁴⁾
Метилловый спирт	26,0 ⁽⁹⁾	Пара-толуидин	28,5 ⁽¹⁵⁾
Этиловый спирт	32,0 ⁽⁶⁾		
	23,7 ⁽¹⁰⁾		

Как видно, эти данные весьма противоречивы и не позволяют прийти к каким-либо однозначным выводам о строении адсорбционных слоев.

С целью выяснения причин этих противоречий нами был проведен детальный критический анализ всех имеющихся литературных данных и результатов наших собственных измерений адсорбции в разбавленных водных растворах с учетом термодинамической активности поверхностно-активного компонента, что позволило применить для определения адсорбции строгое уравнение Гиббса (1).

Полученные в результате этих расчетов данные (табл. 2) оказались существенно отличными от приведенных выше.

Таблица 2

	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^{19}$ моль/см ²	$S_{\text{мин}}$ в Å ²
Алифатические кислоты (<i>n</i> -гомологи C ₃ — C ₁₁)	5,35—5,50	31,0—30,2
Изо-капроновая кислота	5,40	30,6
<i>n</i> -масляная кислота (на границе вода — углеводород)	5,40	30,6
Алифатические спирты (<i>n</i> -гомологи C ₄ , C ₆ , C ₈)	5,75—6,05	28,9—27,4
Изо-амиловый спирт	5,72	29,0
<i>n</i> -бутиловый спирт (на границе вода — углеводород)	6,0	27,5
<i>n</i> -бутиламин	5,72	29,0
Этилацетат	5,40	30,6
Пропилацетат	5,24	31,6
Гидрокоричная кислота	5,62	29,8
Бензиловый спирт	5,90	28,1
Фенол	5,82	28,5
Пара-крезол	5,80	28,6
Анилин	6,00	27,6
В конденсированных монослоях (18):		
Алифатические кислоты	—	20,5
Алифатические спирты	—	21,6
Алифатические амины	—	20,5
Эфиры кислот	—	22,2
Пара-замещенные бензола (фенол, анилин и др.)	—	24,0

Эффективная площадь нормального сечения углеводородных цепей по данным структурного анализа: *n*-алифатические соединения в твердом состоянии 18,4 Å² (19), в жидком состоянии 21,1 Å² (17), бензольное кольцо 23,8 Å² (20).

Таким образом можно установить, что разброс значений величины $S_{\text{мин}}$ был обусловлен ошибками и неточностью расчетов адсорбции и, прежде всего, использованием приближенного, а не строгого уравнения адсорбции Гиббса.

Легко видеть, что содержание табл. 2 может быть сведено для основных гомологических рядов поверхностно-активных веществ нормального строения к следующим средним значениям молекулярных площадей (в Å²) (табл. 3).

Таблица 3

	Кислоты	Спирты	Амины
Алифатический ряд	30,6	28,1	28,9
Ароматический ряд	29,8	28,4	27,9

Из этих результатов следует, что: 1) в строении адсорбционных слоев обнаруживается поразительное постоянство значений $S_{\text{мин}}$ для разных гомологических рядов и 2) наблюдается значительное превышение этих значений над соответствующими величинами, характеризующими как собственные размеры молекул (эффективную площадь их нормальных сечений), так и плотность молекулярной упаковки в конденсированных монослоях высших нерастворимых гомологов.

Кроме того, следует отметить еще одно любопытное обстоятельство для гомологического ряда эфиров — их молекулярные площади, несмотря на значительное увеличение размеров полярных групп, практически не отличаются от таковых для кислот.

Очевидно, в адсорбционных слоях на поверхности растворов, относящихся к газообразному типу, проявляется действие механизма, полностью нивелирующего все структурные особенности строения цепей и полярных групп.

Таким механизмом является, несомненно, гидратация полярных групп.

Таким образом, вместо пассивной роли второго компонента (воды), лишь сохраняющегося в поверхностном слое на незанятых адсорбирующимся компонентом местах, следует признать равноправное участие их обоих в формировании адсорбционных слоев. Если принять, что участие воды реализуется в форме стехиометрически определенных гидратов поверхностно-активных молекул, адсорбирующихся из объема раствора, где они образовались, то при достаточной прочности их они будут играть роль структурных элементов адсорбционных слоев и в состоянии насыщения последних вызванное этим увеличение молекулярных сечений должно обнаружиться.

Эти соображения позволяют объяснить указанные выше факты, что сделать иначе представляется затруднительным.

Увеличение величины $S_{\text{мин}}$ сверх значений $S = 18,4 \text{ \AA}^2$ или $S = 21,6 \text{ \AA}^2$, характеризующих эффективное сечение углеводородных цепей, за счет полярных групп не может иметь места, так как размеры последних значительно меньше этих величин и составляют $7\text{--}15 \text{ \AA}^2$ (²², ²³). Это подтверждается данными структурного анализа жидких углеводородов, спиртов и кислот (²⁴).

Эти различия также не могут быть связаны с методом оценки этих величин расчетным путем, так как значения $S_{\text{мин}}$, указанные в табл. 2 и 3, даются и прямыми определениями адсорбции, например методом микроатома (²⁵, ²⁶).

С другой стороны, у молекул разветвленного строения, сечения цепей которых равны или превышают размер гидратированных полярных групп ($S_{\text{мин}} \geq 28\text{--}30 \text{ \AA}^2$), гидратация может не сказываться на их упаковке. Это и наблюдается в гомологическом ряду эфиров, для которого соответствие значений $S_{\text{мин}}$ с рядом кислот может быть установлено только в предположении образования гидратов определенного строения. Объяснение факта совпадения молекулярных площадей в этих двух рядах заключается в том, что хотя сопоставляются площади гидратированных молекул, но тогда как гидратация сильно увеличивает площадь в ряду кислот, в ряду эфиров она не обнаруживается.

Очевидно, что в условиях, когда гидратация исключена, строение насыщенных адсорбционных слоев должно измениться. Опыт показывает, что это имеет место в ряде неводных растворов. Так, в растворах бутилового и октилового спиртов в метилениодиде и анилине величина $S_{\text{мин}}$ составляет не 28 \AA^2 , как в воде, а $22\text{--}23 \text{ \AA}^2$ (1). Аналогично при адсорбции из паров низших алифатических кислот на поверхности ртути $S_{\text{мин}} \approx 22 \text{ \AA}^2$ (вместо $30,6 \text{ \AA}^2$) (²⁷), при адсорбции же бутилового спирта на границе ртуть — водный раствор $S_{\text{мин}} \approx 30 \text{ \AA}^2$ (²⁸).

Связь в гидратных комплексах между молекулами обоих компонентов раствора осуществляется через образование водородных мостиков, условия для чего всегда имеются в водных растворах поверхностно-активных веществ⁽²⁹⁾. Наоборот, возможность образования такой связи в адсорбционном слое между молекулами поверхностно-активного компонента не может реализоваться по стерическим причинам — среднее расстояние между осями двух соседних молекул в насыщенных ориентированных слоях составляет не менее 4—5 Å, тогда как длина водородного мостика меньше 3 Å. Значительная прочность этих связей может обеспечить постоянство стехиометрических соотношений в гидратных комплексах, вследствие чего площади их укладываются в узкий интервал значений $S_{\text{мин}} \cong 28-31 \text{ \AA}^2$ в столь отличных по строению цепей и полярных групп гомологических рядах, указанных в табл. 3.

Наконец, следует отметить, что затруднения в истолковании строения адсорбционных слоев низших гомологов в концентрированных растворах, приведшие ряд авторов к мысли о их полимолекулярности^(9, 10), могут быть разрешены без отказа от мономолекулярной картины их строения, если принять представление об адсорбции из растворов гидратных комплексов, а не самих поверхностно-активных молекул.

Поступило
17 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Таубман, Диссертация, Ин-т физ. хим. АН СССР, 1948. ² П. А. Ребиндер, Журн. прикл. физ., 1, 191 (1924). ³ W. Harkins and F. Fowkes, Journ. Am. Chem. Soc., 62, 3377 (1940). ⁴ Б. Шишковский, Zs. phys. Chem., 64, 385 (1908). ⁵ I. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc., 39, 1848 (1917). ⁶ С. Bury, Phil. Mag., (7), 4, 980 (1927). ⁷ W. Harkins and H. King, Journ. Am. Chem. Soc., 41, 970 (1919); 47, 1610 (1925). ⁸ А. Н. Фрумкин, Тр. Хим. ин-та им. Карпова, 4, 56 (1925). ⁹ J. Butler, A. Wightman and W. McLennan, Journ. Chem. Soc., 528 (1934). ¹⁰ J. Butler and A. Wightman, *ibid.*, 2089 (1932). ¹¹ W. Harkins and R. Wampler, Journ. Am. Chem. Soc., 53, 851 (1931). ¹² W. Harkins and E. Grafton, *ibid.*, 47, 1329 (1925). ¹³ А. Goard and E. Rideal, Journ. Chem. Soc., 127, 1668 (1925). ¹⁴ J. Speekman, *ibid.*, 776 (1935). ¹⁵ W. Harkins and D. Gans, Journ. Am. Chem. Soc., 62, 2289 (1930). ¹⁶ А. Schnell, Zs. phys. Chem., 127, 121 (1927); также Усп. физ. наук, 14, No. 6, 742 (1934). ¹⁷ S. Kurtz and M. Lipkin, Ind. Eng. Chem., 33, No. 5, 779 (1941). ¹⁸ Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, 72 (1947). ¹⁹ А. Müller, Proc. Roy. Soc., 114, 542 (1927); 120, 437 (1928). ²⁰ J. Hengstenberg u. H. Mark, Zs. Krist., 70, 283 (1929). ²¹ W. Harkins, in Alexander's Colloid Chemistry, 6, 9 (1946). ²² А. Б. Таубман, ДАН, 29, № 3 (1940). ²³ П. А. Ребиндер, Zs. phys. Chem., 121, 103 (1926). ²⁴ W. Pierce and D. McMillan, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 779 (1938). ²⁵ J. McBain and L. Wood, Proc. Roy. Soc., 174, 286 (1940). ²⁶ J. McBain, T. Ford and G. Mills, Journ. Am. Chem. Soc., 62, 1319 (1940). ²⁷ R. Bosworth, Trans. Farad. Soc., 28, 903 (1932). ²⁸ С. Ockrent, Journ. Phys. Chem., 35, 3354 (1931). ²⁹ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946, стр. 325.