

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ТАУБМАН

АДСОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 VII 1950)

Как известно, совместная адсорбция нескольких поверхностно-активных веществ происходит в соответствии с „правилом вытеснения“, согласно которому более поверхностно-активные вещества вытесняют из адсорбционного слоя менее активные, и, следовательно, в смешанном растворе вещества адсорбируются слабее, чем если они находятся в растворе одни. Это правило действительно как для жидких границ раздела (¹⁻⁴), так и для поверхности твердых адсорбентов (⁸).

Однако Вагнер (⁵) обнаружил, что в тройных водных растворах фенола и анилина на границе раствор — пар это правило оправдывается не при всех концентрациях; в некотором интервале малых концентраций, наоборот, наблюдается взаимное усиление адсорбции обоих компонентов. Автор объяснил этот эффект как результат повышенного взаимодействия в адсорбционных слоях углеводородных цепей молекул компонентов. Другие авторы (⁶) связывали его с электростатическим взаимодействием в поверхностных слоях полярных NH_2 - и OH -групп этих веществ, имеющих обратно направленные диполи. Но в работах Батлера (^{3,4}) с растворами смесей фенола и пропилового спирта, а также других жирных низших спиртов и кислот подобный необычный случай адсорбции не был подтвержден.

В связи с этим в данной работе была поставлена цель более детально рассмотреть данный вопрос, основываясь на характере молекулярных взаимодействий в адсорбционных слоях, установленном нами ранее (⁷), для чего была исследована поверхностная активность и адсорбция трех пар веществ: *n*-толуидин + анилин и *n*-толуидин + пиридин на границе водный раствор — пар и стеариновая кислота + мочевина на границе раздела углеводород — вода, содержащих по разу один из компонентов, т. е. в условиях отсутствия распределения их между фазами.

В первой паре оба поверхностно-активных компонента с одинаковыми полярными группами обнаруживают в адсорбционных слоях в бинарных растворах сильное взаимодействие углеводородных цепей молекул, которое выражается в S-образной форме изотерм адсорбции с пологим начальным участком, характерной для всех гомологов поверхностно-активных веществ с достаточно длинными цепями (⁹). Во второй паре одним из компонентов смеси было взято вещество (пиридин), для которого вследствие поверхностной гидратации плоско ориентированных в адсорбционных слоях молекул целиком исключалось их взаимодействие (⁷). В третьей системе исключалась возможность взаимодействия цепей адсорбированных молекул при сохранении воз-

можности специфического взаимодействия на поверхности раздела (но не в объеме) полярных NH_2 - и COOH -групп.

Результаты измерений для большей наглядности представлены на рис. 1—3 не изотермами поверхностного натяжения, как у других авторов, а в виде изотерм адсорбции $\Gamma = f(c)$, рассчитанных по изменениям поверхностного натяжения для данного поверхностно-активного компонента смеси при разных концентрациях его (c_2) в присутствии другого в постоянной концентрации ($c_1 = \text{const}$).

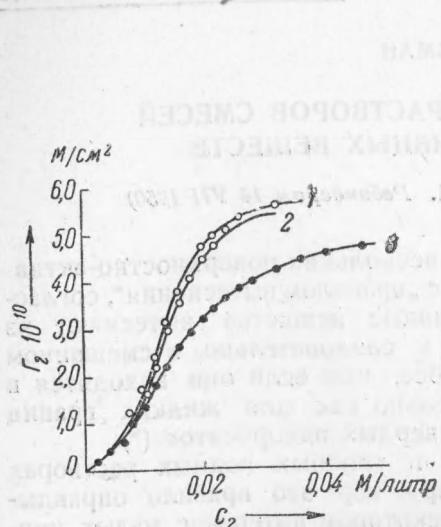


Рис. 1. Изотермы совместной адсорбции *n*-толуидина (c_2) в присутствии пиридина ($c_1 = \text{const}$). 1 — $c_1 = 0$; 2 — $c_1 = 0,035$ ($\Gamma_1 = 0,90$); 3 — $c_1 = 0,141$ ($\Gamma_1 = 2,15$)

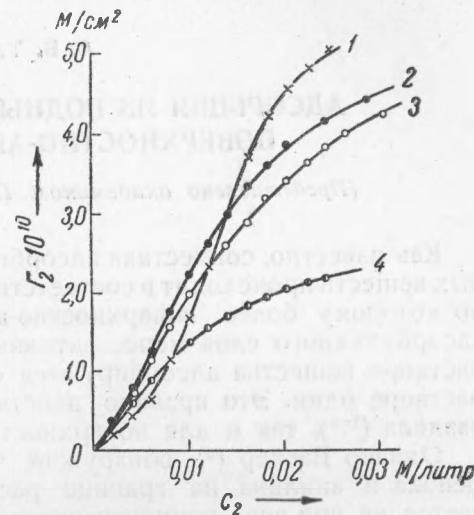


Рис. 2. Изотермы совместной адсорбции *n*-толуидина (c_2) в присутствии анилина ($c_1 = \text{const}$). 1 — $c_1 = 0$; 2 — $c_1 = 0,029$ ($\Gamma_1 = 1,0$); 3 — $c_1 = 0,050$ ($\Gamma_1 = 2,20$); 4 — $c_1 = 0,15$ ($\Gamma_1 = 4,90$)

Как видно из полученных данных (см. рис. 1 и 2), эффект взаимного усиления адсорбции не имеет места в системе *n*-толуидин + пиридин, в которой только у одного компонента проявляется, хотя и сильное, взаимодействие углеводородных цепей — изотермы бинарного и тройных растворов при любом заполнении адсорбционных слоев пиридином не изменяют своей S-образной формы и не пересекаются друг с другом. Здесь, как и в других, указанных выше системах (3, 4), при всех концентрациях соблюдается правило вытеснения.

Эффект обнаруживается только в смешанном растворе *n*-толуидина и анилина, т. е. в том случае, когда в адсорбционных слоях бинарных растворов у обоих компонентов обнаруживается сильное молекулярное взаимодействие. На ходе изотерм адсорбции эффект сказывается в том, что в отличие от первой системы основная изотерма (одного компонента в отсутствие другого) пересекает изотермы смесей, причем это пересечение происходит при различных концентрациях, тем больших, чем меньше концентрация второго компонента. При этом на изотермах сглаживается начальный S-образный изгиб и при достаточно больших заполнениях адсорбционных слоев вторым компонентом пологий участок кривых практически совсем исчезает (рис. 2, кривая 4).

Из этих результатов следует, что усиление адсорбции не может быть объяснено дипольным взаимодействием полярных групп компонентов смешанного раствора, так как оно связано с неполярной частью молекул. Если же взаимодействие и осуществляется через полярные группы, то наблюдается иной ход изотерм, как это видно из наших данных совместной адсорбции стеариновой кислоты и мочевины. В

в этом случае имеет место взаимное усиление адсорбции, но оно обнаруживается при всех концентрациях, так что изотерма смешанного раствора идет выше основной изотермы (в бинарном растворе), не пересекаясь с ней.

С другой стороны, причину эффекта нельзя видеть в усиении сцепления цепей разнородных молекул (5). Действительно, подобное взаимодействие обусловливает аномальную форму изотерм адсорбции анилина и *n*-толуидина с начальным пологим участком, т. е. пониженную величину их адсорбции в этой области концентраций по сравнению с ее значением, которое было бы в отсутствие взаимодействия. Следовательно, эффект усиления адсорбции в смешанных растворах необходимо рассматривать с точки зрения не повышенного взаимодействия разнородных молекул, а ослабления его между молекулами

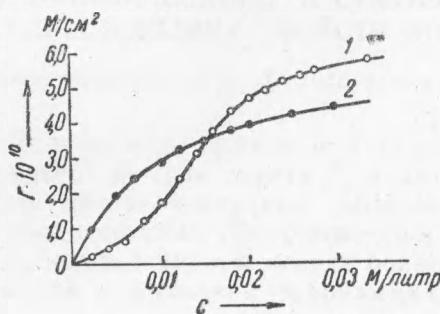


Рис. 3. Изотермы адсорбции *n*-толуидина.
1 — экспериментальная, 2 — рассчитанная

данного компонента в результате возникновения стерического препятствия — разделения их в адсорбционных слоях молекулами другого компонента.

Изотермы адсорбции анилина и *n*-толуидина в смешанных растворах, имеющие нормальный вид без S-образного изгиба, могут быть, в отличие от изотерм этих веществ в бинарных растворах, описаны уравнением Лангмюра в такой форме:

$$\Gamma_1 = \Gamma_{\max}^1 \frac{k_1 c_1}{1 + k_1 c_1 + k_2 c_2} \quad \text{и} \quad \Gamma_2 = \Gamma_{\max}^2 \frac{k_2 c_2}{1 + k_1 c_1 + k_2 c_2},$$

соответствующим уравнению Шишковского для этих растворов (3). Из этих уравнений можно определить значение констант k_1 и k_2 обоих компонентов, если использовать следующий прием. Так как в данной системе оба вещества относятся к одному гомологическому ряду, то $\Gamma_{\max}^1 = \Gamma_{\max}^2$, а в соответствии с правилом Траубе и значением его коэффициента $\beta = 3,4$ можно положить $k_2 = 3,4 k_1$. Рассчитанные таким образом величины адсорбции оказались в хорошем согласии с экспериментальными. Полученные значения констант можно применить для построения изотерм в бинарных растворах каждого компонента и получить „гипотетические“ кривые, показывающие ход изотерм адсорбции у гомологов поверхностно-активных веществ, проявляющих в адсорбционных слоях значительное молекулярное взаимодействие в том нереальном случае, когда это взаимодействие отсутствовало бы. На рис. 3 представлена такая изотерма *n*-толуидина в сопоставлении с экспериментальной кривой.

Очевидно, применение указанного метода исследования адсорбции в растворах смесей поверхностно-активных веществ может явиться

одним из путей изучения междумолекулярных взаимодействий в адсорбционных слоях.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Шишковский, Zs. phys. Chem., 64, 385 (1908). ² L. Berczeller, Koll. Zs., 23, 31 (1918). ³ J. Butler and C. Ockgent, Journ. Phys. Chem., 34, 2297, 2841 (1930). ⁴ F. Himsorth and J. Butler, Journ. Chem. Soc., 1934, 532. ⁵ C. Wagner, Zs. phys. Chem., 143, 389 (1929). ⁶ С. Бреслер и Д. Талмуд, Koll. Zs., 63, 323 (1933). ⁷ А. Тайбман, ДАН, 29, 23, 106 (1940). ⁸ E. Landt и W. Knap, Zs. phys. Chem., 162, 331 (1932). ⁹ А. Фрумкин, Тр. Хим. ин-та им. Карпова, 4, 56 (1925).