

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ТАУБМАН

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 27 VII 1950)

Строение и свойства адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ в растворах существенным образом зависят от сил взаимодействия, проявляющихся в их полярной и неполярной частях, — гидратации полярных групп и сил сцепления углеводородных цепей.

У растворимых гомологов с относительно короткими цепями решающую роль в упаковке слоев играет гидратация полярных групп, резко увеличивающая молекулярные площади адсорбированных молекул сверх их собственных размеров ⁽¹⁾. У высших членов ряда превалирует влияние длинных цепей, которое и определяет, как известно, молекулярную упаковку конденсированных монослоев.

Можно, однако, установить характер этого влияния сил сцепления углеводородных цепей на строение адсорбционных слоев и в сравнимых для всего данного гомологического ряда условиях, если исследовать адсорбцию и высших гомологов в растворах, измеряя их поверхностную активность, вследствие нерастворимости в воде, в неводных растворителях.

Ниже приводятся результаты измерений* поверхности активности (по методу наибольшего давления образования капель) высших гомологов жирных кислот и спиртов в растворах в октане ** на поверхности раздела с водой в отсутствие распределения поверхностно-активного вещества между обеими фазами (коэффициент распределения $k = c_{вод} / c_{окт} \rightarrow 0$).

Из рис. 1 видно, что в ходе изотерм поверхностного натяжения σ_{12} — с этих веществ обнаруживаются особенности, отличающие границу двух жидкых фаз от поверхности водный раствор — пар и тождественные с теми особенностями, которые наблюдаются в особых случаях и в растворах на границе с паром ⁽²⁾. Именно, эти изотермы не дают при малых концентрациях S-образного изгиба, характерного для средних, растворимых в воде членов всех гомологических рядов (начиная с гомологов C_5) и, независимо от длины цепей (даже для гомологов C_{20} и выше), удовлетворяют уравнению Лангмюра — Шишковского ***.

* Исследование частично проводилось на кафедре химии естественного факультета Московского городского педагогического института им. В. П. Потемкина.

** Препарат *n*-октана, тщательно очищенного от всех полярных загрязнений, имел поверхностное натяжение на границе с водой $\sigma_{12} = 50,52$ эрг / см².

*** Совершенно аналогичная картина наблюдается у *n*-толуидина, обнаруживающего на границе водный раствор — пар сильное молекулярное взаимодействие в адсорбционных слоях ⁽³⁾.

Очевидно, что этот эффект связан с резким ослаблением сил притяжения адсорбированных молекул в результате их взаимодействия с растворителем. Действительно, при близости молекулярных свойств неполярной части поверхностно-активных молекул и углеводородного растворителя энергия взаимодействия ϕ разнородных молекул между собой и молекул каждого сорта друг с другом не отличаются, т. е.

$$\phi_{11} \sim \phi_{22} \sim \phi_{12}.$$

С другой стороны, энтропийный фактор будет способствовать «смешению» разнородных молекул. Поэтому энергетическая необходимость взаимодействия цепей друг с другом практически исключается.

Степень ослабления этого взаимодействия можно наглядно оценить, применив уравнение состояния адсорбционных слоев, Райдилом (4): $\Delta\sigma(S - S_{\min}) = RTx$, где величина x , характеризующая адсорбированных молекул, имеет для реальных сжато-газообразных слоев на поверхности раздела водный раствор — пар значение $x < 1$ и значение $x = 1$ в случае идеального двухмерного газа; величины S и S_{\min} представляют собой площади, занимаемые адсорбированными молекулами в поверхностных слоях при данном заполнении их и в состоянии предельного насыщения, соответственно; $\Delta\sigma$ — понижение поверхностного натяжения (двуухмерное давление слоя).

Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения на границе раздела *n*-октан — вода.

1 — цетиловый спирт, 2 — лауриновая кислота, 3 — стеариновая кислота

например, в форме, данной Шоффильдом и Райдилом (4): $\Delta\sigma(S - S_{\min}) = RTx$, где величина x , характеризующая адсорбированных молекул, имеет для реальных сжато-газообразных слоев на поверхности раздела водный раствор — пар значение $x < 1$ и значение $x = 1$ в случае идеального двухмерного газа; величины S и S_{\min} представляют собой площади, занимаемые адсорбированными молекулами в поверхностных слоях при данном заполнении их и в состоянии предельного насыщения, соответственно; $\Delta\sigma$ — понижение поверхностного натяжения (двуухмерное давление слоя).

В гомологических рядах с ростом длины углеводородных цепей значения x быстро падают, составляя, например, для уксусной кислоты $x = 0,95$, для *n*-масляной кислоты $x = 0,73$ и для лауриновой кислоты $x = 0,23$. Это последнее значение отвечает уже весьма резко измененной форме изотермы поверхностного натяжения с резко выраженным пологим участком в начальной ее части, вследствие чего максимум поверхностной активности перемещается от начала кривой ($c \rightarrow 0$) в область конечных концентраций.

На рис. 2 представлена такая изотерма $\Delta\sigma = f(c)$ лауриновой кислоты на границе водный раствор — пар (см. (5)) и в сопоставлении с ней изотерма стеариновой кислоты на границе углеводород — вода при адсорбции из октана. Этому резкому различию в форме изотерм отвечает значительное различие в значениях величины x — для стеариновой кислоты $x = 0,95$, т. е. практически совпадает со значениями x для первых членов гомологического ряда. Отсюда необходимо заключить, что адсорбционные слои высших гомологов поверхностно-активных веществ на поверхности раздела двух жидких фаз, в отличие от границы жидкость — пар, находятся в газообразном состоянии, тождественном с состоянием низших гомологов.

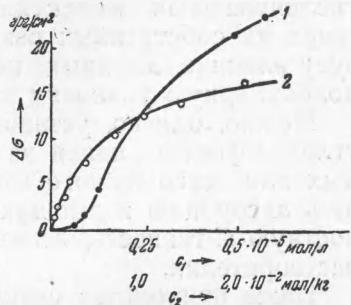
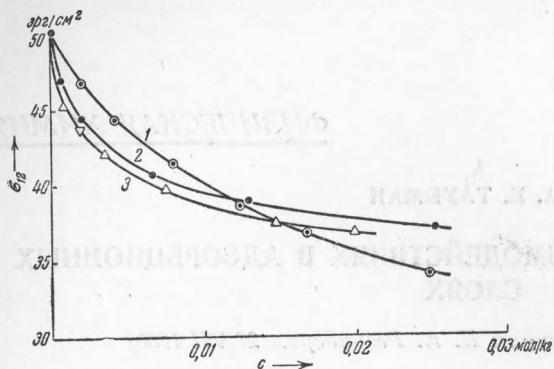


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения. 1 — лауриновая кислота на поверхности раздела водный раствор — пар ($x = 0,23$), 2 — стеариновая кислота на поверхности раздела *n*-октан — вода ($x = 0,95$)

На рис. 2 представлена такая изотерма $\Delta\sigma = f(c)$ лауриновой кислоты на границе водный раствор — пар (см. (5)) и в сопоставлении с ней изотерма стеариновой кислоты на границе углеводород — вода при адсорбции из октана. Этому резкому различию в форме изотерм отвечает значительное различие в значениях величины x — для стеариновой кислоты $x = 0,95$, т. е. практически совпадает со значениями x для первых членов гомологического ряда. Отсюда необходимо заключить, что адсорбционные слои высших гомологов поверхностно-активных веществ на поверхности раздела двух жидких фаз, в отличие от границы жидкость — пар, находятся в газообразном состоянии, тождественном с состоянием низших гомологов.

Этому состоянию полностью соответствует и их строение. Площадь, занимаемая ориентированными молекулами стеариновой кислоты в насыщенном адсорбционном слое ($S \rightarrow S_{\min}$), составляет $S_{\min} = 30,7 \text{ \AA}^2$, т. е. совпадает с теми величинами, которые характеризуют плотность упаковки адсорбционных слоев растворимых в воде низших и средних гомологов жирных кислот ⁽¹⁾. Между тем, для конденсированных монослоев этого ряда $S = 20,5 \text{ \AA}^2$ ⁽¹⁾. Следовательно, сольватация углеводородных цепей, устранив их взаимодействие, расширяет конденсированные адсорбционные слои, приближая их по свойствам и строению к газообразным слоям низших гомологов. Таким образом, на поверхности раздела двух жидких фаз исключается возможность образования конденсированных адсорбционных слоев, независимо от положения гомолога в ряду. В результате сольватирующего действия углеводородного растворителя возникает поверхностный «раствор», энергию образования ΔF которого можно приблизительно оценить.

Если увеличение молекулярного сечения за счет вхождения в адсорбционный слой углеводородных молекул $\Delta S_{\min} \sim 10 \text{ \AA}^2$ / молекулу, а поверхностное давление, отвечающее образованию насыщенного слоя, $\Delta \sigma_{12} \sim 25$ дин / см, то

$$-\Delta F = \Delta S_{\min} \Delta \sigma_{12} \approx 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ эрг / молекулу} \approx 360 \text{ кал / моль.}$$

Другая особенность, ясно обнаруживающаяся на рис. 1, заключается в малом различии в поверхностной активности различных членов гомологического ряда — лауриновой и стеариновой кислот.

Это указывает на то, что поверхностная активность полярных веществ обычного дифильного строения при адсорбции из неполярных растворителей определяется преимущественно работой выталкивания на поверхность раздела полярных групп молекул при очень слабом влиянии на величину работы адсорбции размеров цепей, т. е. с весьма малым коэффициентом правила Траубе (значение этого коэффициента $\beta \approx 1,2-1,3$ вместо $\beta = 3,4$ в водных растворах).

Рассмотренное явление сольватации адсорбционных слоев на границе раздела двух жидких фаз, связанное с резким ослаблением сил взаимодействия в них, может, повидимому, оказаться существенным при истолковании некоторых вопросов стабилизации эмульсий.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Таубман, ДАН, **71**, 343 (1950). ² А. Таубман, ДАН, **29**, 23 (1940).
³ А. Таубман, ЖОХ, **1**, 1039 (1932). ⁴ R. Schofield and E. Rideal, Proc. Roy. Soc., **109**, 57 (1925); **110**, 167 (1926). ⁵ А. Фрумкин, Тр. Хим. ин-та им. Карпова, **4**, 56 (1925). ⁶ А. Фрумкин, там же, **4**, 75 и 88 (1925).