

С. С. С. Р.
№ 60 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х. № 60

Труды Химического Института имени Л. Я. Карпова
Выпуск 3

15-го ноября 1924 г.

СБОРНИК РАБОТ
ПО ЧИСТОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ДИРЕКТОРА ИНСТИТУТА
А. Н. БАХА

МОСКВА — 1924

К вопросу о строении поверхностного слоя.

Часть II. Разности потенциалов на границе между воздухом и растворами соединений жирного ряда.

А. Фрумкина.

В первой части этой работы ¹⁾ было показано, что электрокапиллярные свойства растворов неорганических электролитов зависят от величины сродства аниона к воде: если сродство это велико (F', SO_4''), то соль совершенно не адсорбируется (наибольшее повышение поверхностного натяжения γ , отсутствие заряжения поверхности); если же сродство это мало (J', CNS'), то происходит заметное проникновение соли в поверхностный слой, поверхностное натяжение повышается гораздо меньше, и поверхность приобретает отрицательный заряд. Строение двойного слоя на границе $\frac{\text{воздух}}{\text{вода}}$ можно в этом случае представить следующей схемой: $\frac{J-J-}{K+K+}$ или $\frac{Cl-Cl-}{H+H+}$, иначе говоря, мы встречаемся здесь с простейшим случаем ориентировки частиц адсорбированного вещества. В этой части работы будет показано, как можно истолковать результаты наблюдений над растворами поверхностно активных веществ жирного ряда, исходя из этого же представления об ориентировке адсорбированных частиц, которым мы обязаны по преимуществу работам Langmuir'a и Harkins'a ³⁾.

Опытная часть.

Прибор, который применялся при этих измерениях для определения разности потенциалов между воздухом и раствором, не отличался ничем существенным от описанного в первой части работы (стр. 107—109).

¹⁾ Сборник работ, издаваемый Карповским Ин. № 2 стр. 106 (1924).

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 39, 1848 (1917).

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 39, 354, 451, (1917); 41 970 (1919); 42, 700 (1920); 43, 35 (1921).

В случае сильно активных веществ активный раствор тек всегда снаружи (трубка 1_1), так как, как показал уже Кенрик ¹⁾, при обратном расположении, электромоторная сила цепи не достигает своего полного значения. Но и при таком расположении равновесие адсорбции не успевает установиться, если поверхностная активность растворенного вещества превышает известный предел; наблюдаемая разность потенциалов зависит в этом случае от скорости истечения жидкости из трубки 1_1 . В случае растворов капроновой кислоты зависимость эту можно констатировать, хотя и с трудом, в случае растворов гептиловой кислоты она настолько сильно выражена, что точные измерения, даже при самых маленьких скоростях истечения, делаются уже невозможными. В виду этого я ограничился при описываемых измерениях, поскольку я пользовался не электролитами, такими соединениями, которые содержали не более 6 атомов углерода. Результаты опытов, выполненных этим способом, отмечены цифрой 1.

При работе со слабо-активными веществами, исследуемый раствор в целях экономии материала служил обычно внутренней жидкостью, т.-е. вытекал из капиллярного отверстия; этим же методом приходилось пользоваться в тех случаях, когда нельзя было добиться равномерного смачивания исследуемым раствором стеклянной трубки (растворы эфира). Результаты опытов, выполненных этим способом, отмечены цифрой 2.

Электрометр безукоризненно устанавливается в случае растворов кислот, несколько хуже в случае растворов алкогелей и аминов, если же исследуемое вещество мало растворимо и очень летуче (сложные эфиры и т. д.), часто наблюдаются сильные колебания электрометра, значительно понижающие точность отчета. В качестве жидкости для сравнения применялись всегда 0,01 н. H_2SO_4 или 0,01 н. KCl ; приведенные числа дают таким образом величину разности потенциалов между воздухом и раствором, отнесенную к разности потенциалов воздух / 0,01 н. H_2SO_4 , которая впрочем тождественна с разностью потенциалов воздух/вода (см. часть I, стр. 126;) величина c обозначает концентрацию в грамм-молекулах на литр раствора. Чтобы увеличить электропроводность, к поверхностно-активному раствору обычно прибавлялся неорганический электролит (H_2SO_4 , KCl , HCl) в концентрации равной примерно 0,01 н. — 0,001 н. Как видно из ниже-следующих измерений, такое содержание электролита не может иметь влияния на величину заряжения.

0,5 мол. $CCl_3CH(OH)_2$	+ 0,03 н. KCl	+ 0,3 н. KCl	+ н. KCl
— 302	— 303	— 312	— 329
1,03 мол. C_2H_5OH	+ 0,01 н. KCl	+ 0,1 н. KCl	+ н. KCl
235	234,5	240	260

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 646 (1896).

Таким образом абсолютная величина заряжения несколько увеличивается только при значительных концентрациях KCl . Неорганические электролиты во многих случаях прибавлялись и к таким растворам, которые сами по себе уже обладали достаточной электропроводностью при этом имелось в виду возможное понижение степени электролитической диссоциации или гидролиза исследуемого вещества.

В качестве промежуточной жидкости применялся нас. KCl , при чем какие-либо поправки на диффузионные потенциалы не вводились. Препараты, с которыми я работал, за немногими исключениями, были получены от Кальбаума.

Ниже приведены результаты всех моих наблюдений, разбитые для удобства по группам.

Кислоты.

1) Муравьиная кислота $HCOOH$. 2.

c :	0,32	1,00	2,50	10,6
	—22	—43	—61,5	—85,5

2) Уксусная кислота CH_3COOH + 0,1 н. KCl . 1.

c :	0,017	0,048	0,157	0,477	0,958	1,59	1,95	4,19	4,60
	5,5	15,5	47,5	108	161,5	199	214	259	271

2a) Уксусная кислота CH_3COOH + 0,01 н. H_2SO_4 . 1.

c :	0,0175	0,052	0,156
	6	17	45

2b) Уксусная кислота CH_3COOH . 1.

c :	6,10	7,54	8,36	9,11	9,54	11,74	12,68	12,94	14,18	14,28	15,54
	274	283	285	283	285	304	318	310	315	315	312

3) Уксуснокислый натрий CH_3COONa . 2.

c :	0,17	0,67	2,0	3,0
	—1	—5,5	—1,5	2

4) Хлоруксусная кислота $CH_2ClCOOH$. 1.

c :	0,13	0,39	0,91	2,60
	—25,5	—56	—93	—126

5) Хлоруксуснокислый натрий $CH_2ClCOONa$. 2.

c :	0,354	1,00	1,29	2,91
	—18,5	—36	—42	—100

6) Дихлоруксусная кислота $CHCl_2COOH$. 2.

c :	0,095	0,19	0,38	0,76	1,52
	—66	—135	—202	—252	—262

7) Трихлоруксусная кислота CCl_3COOH . 1.

c: 0,027 0,054 0,163 0,568 1,22 1,86
 —34 —62 —154,5 —367,5 —447,5 —487

8) Трихлоруксуснокислый калий CCl_3COOK . 2.

c: 0,047 0,141 0,282 0,60 1,0 2,0 2,8
 —44 —73,5 —103 —156 —215,5 —304 —371

9) Трибромуксусная кислота CBr_3COOH . 2.

c: 0,034 0,069 0,231 0,537 0,86
 —33 —58 —219,5 —342 —379

10) Иодуксусная кислота CH_2ICOOH . 2.

c: 0,205 0,41 1,23 1,85
 —40 —66 —88 —104

11) Циануксусная кислота CH_2CNCOOH . 2.

c: 0,5 2,0
 —3 —16

12) Пропионовая кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 0,01$ н. H_2SO_4 . 1.

c: 0,021 0,042 0,106 0,247 0,616 1,59 3,86
 23 48 109 183 244,5 298 317

13) α -хлорпропионовая кислота $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$. 2.

c: 0,025 0,10 0,20 0,60
 1 2 8 0

14) β -хлорпропионовая кислота $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$. 2.

c: 0,014 0,054 0,135 0,285
 0 16 21 3

15) Масляная кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 0,01$ н. H_2SO_4 . 1.

c: 0,0015 0,0061 0,0153 0,0306 0,0574 0,076 0,163 0,502 0,758
 4,5 22,5 61 119,5 177,5 213 285 340 349

16) Маслянокислый натрий $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa} + 0,005$ н. NaOH . 2.

c: 0,03 0,06 0,19 0,40 0,56 1,40 2,80
 —12 —15,5 —21 —24 —21 —11,5 3,5

17) Изомасляная кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 0,01$ н. H_2SO_4 . 1.

c: 0,0050 0,0248 0,124 0,62
 31 125 276 353

18) Валериановая кислота $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH} + 0,01$ н. H_2SO_4 . 1.

c: 0,00264 0,0066 0,033 0,132 0,323
 32 90,5 258 339 355

19) Капроновая кислота $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH} + 0,01$ н. H_2SO_4 . 1.

c: 0,00061 0,00243 0,00487 0,0195 0,078
 24 125 197,5 296,5 340

20) Гептиловая кислота $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH} + 0,01$ н. H_2SO_4 . 1.

c: 0,00024 0,00048 0,00103 0,00450 0,00715 0,00992
 20 70 180 245 290 305

21) α -кетоновая кислота $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH} + 0,01$ н. HCl . 1.

c: 0,0149 0,0448 0,112 0,448 0,67
 48 144 272 430 451

22) Олеиновокислый калий $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK} + 0,05$ н. KOH . 1.

c: 0,000024 0,00024 0,0024 0,0072 0,023
 —7 —55 —91 —96 —87

22a) Олеиновокислый калий $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$. 1.

c: 0,0072 0,036
 —36 —32

23) Щавелевая кислота COOHCOOH . 2.

c: 0,2 0,5
 —8 —26

24) Малоновая кислота $\text{COOHCH}_2\text{COOH}$. 2.

c: 1,0 3,0
 —6,5 —10,5

25) Янтарная кислота $\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. 2.

c: 0,1 0,5
 20,5 57

Спирты.

26) Метиловый спирт $\text{CH}_3\text{OH} + 0,01$ н. HCl . 2.

c: 0,62 1,24 3,1 6,2 12,4 18,6 24,53 (990/о)
 72,5 126 200 269 323 353 378

27) Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,01$ н. HCl . 2.

c: 0,103 0,172 0,43 1,03 3,46 8,6 17,0 (990/о).
 50 75,5 151,5 231,5 337 373 378

28) Этиленхлоргидрин $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$. 2.

с: 0,125 0,25 0,50 1,00 2,42 4,97
5 8 10 4 —15 —28,5

29) Пропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ + 0,01 н. H_2SO_4 . 2.

с: 0,04 0,20 1,0 2,0 4,33
54 187,5 316,5 352 362

30) Изоамиловый спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ + 0,002 н. HCl . 1.

с: 0,0022 0,0074 0,026 0,081 0,165 0,231
26 107 193 246 264 282

31) Аллиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ + 0,05 н. KCl . 2.

с: 0,034 0,107 0,43 2,15 4,31
32 95 207 293 311

32) Глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ + 0,01 н. HCl . 2.

с: 4,17 3,67
22 46

Альдегиды и кетоны.

33) Паральдегид $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ нас. + 0,01 н. H_2SO_4 . 1.

355

34) Хлоральгидрат $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ + 0,01 н. H_2SO_4 . 1.

с: 0,021 0,052 0,157 0,42 1,05 4,85
—26 —66 —157 —286 —372 —442

35) Ацетон CH_3COCH_3 + 0,01 н. H_2SO_4 . 2.

с: 0,025 0,20 1,0 2,0 4,0 5,8
51 205 377 430 481 500

35а) Ацетон CH_3COCH_3 безводн. + 0,12 н. LiCl . 2.

575

36) Диэтилкетон $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ + 0,01 н. KCl . 1.

с: 0,00305 0,00611 0,0183 0,0733 0,22 0,44
53 98 206 371 440 475

Простые и сложные эфиры.

37) Этиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ + 0,01 н. H_2SO_4 . 2.

с: 0,01 0,07 0,36 0,89
63 251 452 520

38) Уксусноэтиловый эфир $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ + 0,01 н. H_2SO_4 . 1.

с: 0,0069 0,069 0,345 0,691
91,5 390 565 573

39) Хлоруксусноэтиловый эфир $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ + 0,01 н. H_2SO_4 . 1.

с: 0,0102 0,0306 0,0765 0,153
75,5 183,5 270 317

40) Пропионовопропиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7$ + 0,01 н. KCl .

с: 0,00018 0,000906 0,00181 0,00453 0,0151 0,0453
16,5 74 136 284 454 546

Амины и соли замещенных аммониев.

41) Этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. 1.

с: 0,05 0,20 0,605 1,00 1,21 2,01 3,20 5,00
44 133 246 306 313 382 436 507

42) Хлористоводородный этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$ + 0,03 н. HCl . 2.

с: 0,76 2,29
57 123

43) Сернокислый этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,03 н. H_2SO_4 . 2.

с: 0,09 0,28 0,84
17 35,5 65,5

44) Диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. 1.

с: 0,05 0,29 2,0 3,9
260 434 584 617

44а) Диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ + 0,02 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. 1.

с: 0,0054 0,0105 0,0405
46 85 206

45) Сернокислый диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,03 н. H_2SO_4 . 2.

с: 0,155 0,775 1,55
54 143 221

46) Триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot 2$.

c: 0,01 0,029 0,085 0,30 0,81
58,5 155 302 434 520,5

47) Хлористоводородный триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl} + 0,03 \text{ н. HCl} \cdot 2$.

c: 0,13 0,40 0,81
20 43,5 70

48) Триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot 2$.

c: 0,146 0,73
578 630?

48a) Триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + 0,02 \text{ н. Ba(OH)}_2 \cdot 1$.

c: 0,0001 0,0004 0,002 0,004 0,010 0,029
13 41 133 215 348 442

49) Хлористоводородный триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl} + 0,01 \text{ н. HCl} \cdot 2$.

c: 0,18 0,58 1,31
90 167 251

50) Хлористый тетраметиламмоний $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} \cdot 2$.

c: 0,08 0,403 1,21
6,5 32,5 78

51) Хлористый тетрэтиламмоний $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot 2$.

c: 0,088 0,263 0,88 2,63
60,5 105 189,5 335

52) Иодистый тетрэтиламмоний $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I} \cdot 2$.

c: 0,05 0,10 0,20 0,30 0,50
36 66,5 101 134 167,5

53) Гидрат окиси тетрэтиламмония 0,204 н. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$

94

Группа мочевины.

54) Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 0,01 \text{ н. KCl} \cdot 2$.

c: 1,0 7,0
1 23,5

55) Тиомочевина н. $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 0,01 \text{ н. KCl} \cdot 1$.

32

Галоидозамещенные углеводороды.

56—58) Иодистый метил, этил, четыреххлористый углерод CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, CCl_4 нас. + 0,01 н. H_2SO_4 .

0

59) Хлороформ $\text{CHCl}_3 + 0,01 \text{ н. H}_2\text{SO}_4$.

c: 0,032 0,072
—18,5 —47,5

Результаты наблюдений для каждого вещества можно графически представить в виде кривой. Кривая I на рис. 1 (пропионовая кислота) приведена здесь, как типичный пример кривых органических неэлектролитов и слабых электролитов (кривые галоидозамещенных уксусных кислот также относятся к этому типу). Кривые эти начинаются с прямолинейного отрезка, иначе говоря, величина заряжения в начале кривой пропорциональна концентрации, при более высоких концентрациях она растет медленнее и приближается к некоторому определенному пределу ϵ_∞ . Кривые эти во многих случаях удается выразить с достаточным приближением с помощью уравнения адсорбционной изотермы Лангмюира: $\epsilon = \frac{A\epsilon}{1+B\epsilon}$, в котором A и B постоянные величины. В качестве примера приведем кривую уксусной кислоты. В таблице I ϵ выч. суть значения ϵ , вычисленные по формуле $\epsilon = 318,5 \frac{1,08c}{1+1,08c}$.

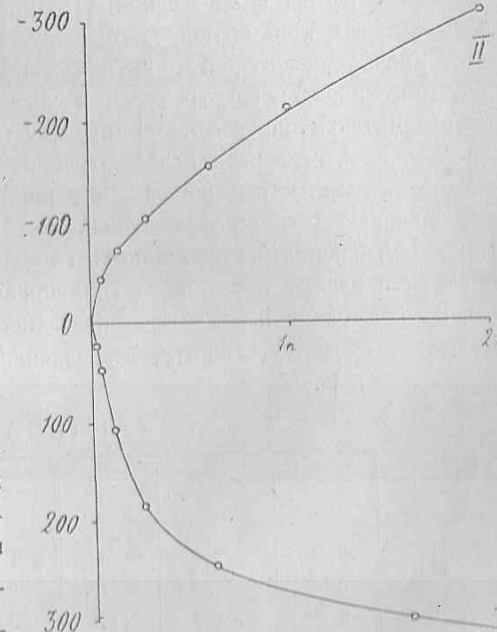


Рис. 1

ТАБЛИЦА I.

c	ϵ набл.	ϵ выч.	c	ϵ набл.	ϵ выч.
0,017	5,5	5,5	0,958	161,5	160,5
0,048	15,5	16	1,59	199	201
0,157	47,5	46	1,95	214	216
0,477	108	108			

Совпадение превосходно, однако, его нужно считать, по видимому, до некоторой степени случайным, так как в других случаях наблюдаются значительные систематические отклонения. При возрастании числа углеродных атомов в ряду жирных кислот наблюдается следующее изменение формы кривой: у масляной кислоты отношение $\epsilon : c$ остается постоянным в большем интервале концентраций, чем это совместимо с Лангмюировским уравнением, у капроновой же и гептиловой кислот отношение это сначала даже растет вместе с концентрацией и только потом начинает убывать, так что кривые получают точку перегиба.

Кривые поверхностно-активных нейтральных солей не имеют прямолинейного начального отрезка, и с увеличением концентрации величина ϵ не стремится к определенному пределу (о вероятной причине этого явления см. ч. I, стр. 122). Если заряд поверхности нейтральной солью достигает заметной величины в не слишком концентрированных растворах, то ϵ, c кривая во многих случаях может быть хорошо выражена с помощью уравнения адсорбционной изотермы Фрейндлиха. В качестве примера приведем ϵ, c кривую трихлоруксуснокислого калия (рис. I, кривая II). В таблице II под ϵ выч. приведены значения ϵ , вычисленные по формуле $\epsilon = -209c^{0,52}$. Некоторые соединения (этиленхлоргидрин, масляно-

ТАБЛИЦА II.

c	ϵ набл.	ϵ выч.	c	ϵ набл.	ϵ выч.
0,047	— 44	— 42,5	1,0	— 215,5	— 209
0,141	— 73,5	— 75,5	2,0	— 304	— 299,5
0,282	— 103	— 108	2,8	— 371	— 357,5
0,60	— 156	— 160,5			

кислый натрий) дают эффекты, знак которых зависит от концентрации. Абсолютная величина эффекта в этих случаях всегда очень мала. Ниже мы еще вернемся к этим аномальным кривым.

Кривые метилового и этилового алкоholes и ацетона были продолжены до индивидуальных веществ (уксусной кислоты до 88 $^{\circ}$ / $_{10}$).

Теоретическая часть.

Уже Кенрик указал на то, что изменение скачка потенциала на границе воздух/раствор находится в тесной зависимости от накопления поверхностно-активного вещества в поверхностном слое. Собранный экспериментальный материал позволяет проследить эту зависимость точнее. Достаточно бросить хотя бы беглый взгляд на полученные данные, чтобы убедиться в существовании параллелизма между капиллярной активностью исследованных соединений и их способностью заряжать поверхность, ибо вещества, которые мало изменяют поверхностное натяжение раствора, как щавелевая кислота, глицерин, мочевины, дают эффекты очень слабые и лишь в очень концентрированных растворах. С другой стороны, при увеличении числа атомов углерода в молекуле те же самые заряды наблюдаются при все меньших и меньших концентрациях. Выясним теперь, какова количественная связь между электрометрически измеренной активностью и числом атомов углерода в молекуле, начиная с ряда нормальных жирных кислот. При этом необходимо, однако, исключить муравьиную кислоту, которая заряжает поверхность воды отрицательно. Уксусная кислота заряжает положительно, причем ϵ_{∞} можно считать равным 285 милливольтам (в совсем крепких растворах наблюдаются правда еще несколько более высокие эффекты, но при 285 кривая имеет явный перегиб). Для пропионовой кислоты с помощью графической экстраполяции мы получаем ϵ_{∞} равным 320, для трех последующих кислот можно принять $\epsilon_{\infty} = 350$. Данные, относящиеся к гептиловой кислоте уже недостаточно точны для этих расчетов. Исходя из значений ϵ_{∞} по ϵ, c кривой каждой кислоты определялись три соответствующие значения ϵ , равным $1/4$, $1/2$ и $3/4$ предельного значения ϵ_{∞} , и полученные таким образом числа сравнивались между собой. Результаты расчета приведены в таблице III; в последнем столбце

ТАБЛИЦА III.

	$1/4$	$1/2$	$3/4$	
$C_2H_4O_2$	0,260	0,765	1,95	
$C_3H_6O_2$	0,075 } 3,47	0,185 } 4,13	0,575 } 3,39	3,66
$C_4H_8O_2$	0,022 } 3,41	0,055 } 3,36	0,137 } 4,18	3,65
$C_5H_{10}O_2$	0,0068 } 3,23	0,0147 } 3,74	0,0347 } 3,95	3,64
$C_6H_{12}O_2$	0,00176 } 3,87	0,00378 } 3,89	0,0110 } 3,15	3,64

даны арифметические средние трех отношений концентраций, найденных для каждой пары кислот.

Из этих данных видно, что средняя активность возрастает от кислоты к кислоте в постоянном отношении, равном 3,65, и то время как из измерений поверхностного натяжения для этого отношения получается как известно число 3,2 (правило Траубе). Хотя расхождение между этими двумя числами и превышает несколько возможные ошибки наблюдения, все же такое совпадение результатов, полученных двумя совершенно различными методами, убедительно доказывает, что наблюдаемые разности потенциалов должны быть истолкованы, как адсорбционные.

Подобные же колеблющиеся около числа 3 значения коэффициента возрастания активности наблюдаются также и в других гомологических рядах, как видно из табл. IV, относящейся к спиртам ($\epsilon_{\infty} = 378$, значение ϵ_{∞} для безводного метилового и этилового спирта), табл. V, относящейся к кетонам ($\epsilon_{\infty} = 575$, значение ϵ для безводного ацетона) и табл. VI, от-

ТАБЛИЦА IV.

	$1/4$	$1/2$	$3/4$	
$\text{CH}_3\text{O} \dots \dots$	0,82	2,70	7,30	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \dots \dots$	0,22	0,65	1,85	3,95
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \dots \dots$	0,079	0,202	0,65	2,95

ТАБЛИЦА V.

	$1/4$	$1/2$	$3/4$	
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \dots \dots$	0,104	0,42	2,03	
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \dots \dots$	0,0102	0,0354	0,186	11 = 3,3 ²

ТАБЛИЦА VI.

	$1/4$	$1/2$	$3/4$	
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \dots \dots$	0,0135	0,0415	0,104	
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 \dots \dots$	0,0020	0,00515	0,0154	7,2 = 2,7 ²

носящейся к сложным эфирам ($\epsilon_{\infty} = 610$, экстраполировано из кривой уксусноэтилового эфира). В последнем случае и при сопоставлении значений поверхностного натяжения растворов ¹⁾ получается несколько более низкое значение коэффициента возрастания активности, чем в других рядах (в среднем как раз число 7,2, приведенное здесь).

Как видно из табл. VII, правило Траубе применимо и к ряду $\text{NH}_3 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. В этом случае сравнению подвергались концентрации недиссоциированных молекул, соответствующие зарядениям, равным 150, 300 и 450 милливольтам (в случае ди- и триэтиламина ϵ_{∞} равно 620—630, в случае аммиака и этиламина значение ϵ недоступно непосредственному опытному определению).

ТАБЛИЦА VII.

	150	300	450	
$\text{NH}_3 \dots \dots$	2,66	9,16	—	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \dots \dots$	0,23	0,90	3,50	10,9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \dots \dots$	0,0206	0,070	0,32	11,7
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \dots \dots$	0,00223	0,0067	0,0305	10,1

Теоретическое истолкование, данное Лангмюиром ²⁾ правилу Траубе, сводится к следующему: Обозначим через W_{n+1} и W_n работы, которые нужно затратить, чтобы перенести с поверхности раствора во внутрь молекулы, содержащие соответственно $(n+1)$ и n атомов углерода. Поверхностная активность вещества должна возрастать при удлинении цепи в постоянном отношении, если разность $W_{n+1} - W_n$ есть постоянная положительная величина, иначе говоря, если каждая вновь появляющаяся в молекуле, группа $-\text{CH}_2-$ может занять в поверхностном слое положение энергетически равноценное положению остальных групп $-\text{CH}_2-$. Если это условие не выполнено, то и правило Траубе не должно быть применимо. Случай такого рода мы имеем в гомологическом ряду NH_4Cl , $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$. Очевидно, что в то время, как первые три этильные группы под действием поверхностных сил должны в большей или меньшей степени ориентироваться наружу, — четвертая группа C_2H_5 вследствие симметрии иона $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, по необходимости, должна остаться обращенной внутрь жидкости. Соответственно, в указанном ряду активность растет только до четвертого члена, а затем, при переходе

¹⁾ Lieb. Ann. 263, 45 (1891).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1887 (1917).

к последнему, падает, как видно из табл. VIII, в которой приведены концентрации растворов, соответствующие значениям ϵ , равным 120 (ион NH_4 вообще не дает положительного заряжения, см. ч. I, стр. 114).

ТАБЛИЦА VIII.

$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$	2,2	} 3,9
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{H} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$. . .	0,57	
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl}$	0,275	} 3,2
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{Cl}$	0,34	

Если поверхностное натяжение растворов капиллярно-активного вещества измерено при разных концентрациях, то с помощью формулы Гиббса можно вычислить величину адсорбции Γ в молях на см^2 и сравнить ее с величиной ϵ . Я проделал такой расчет для ряда исследованных мною веществ. При этом оказалось, что отношение $\epsilon:\Gamma$, вообще говоря не постоянно, а обнаруживает заметный ход, особенно сильно выраженный у низших членов гомологических рядов. В таблице IX приведены в качестве характерного примера данные, относящиеся к масляной кислоте. По Шишковскому ¹⁾ в этом случае имеется следующая зависимость между понижением поверхностного натяжения $\Delta\gamma$ (в абс. ед.) и концентрацией $\Delta\gamma = 30,1 \lg(1 + 19,6c)$, откуда с помощью формулы Гиббса нетрудно найти, что $\Gamma = 5,43 \cdot 10^{-10} \frac{19,6c}{1 + 19,6c} \text{ мол. см}^{-2}$. По этой формуле и были вычислены значения Γ в таблице IX.

ТАБЛИЦА IX.

c	ϵ	$\Gamma \cdot 10^{10}$	$(\epsilon:\Gamma) 10^{-10}$
0,0061	22,5	0,58	38
0,0153	61	1,25	49
0,0306	119,5	2,04	59
0,0574	177,5	2,77	64
0,076	213	3,25	66
0,163	285	4,14	69
0,502	340	4,92	69
0,758	349	5,12	69

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 385 (1908).

Мы видим, что отношение $\epsilon:\Gamma$ не остается постоянным, а правильно возрастает при возрастании Γ . В настоящее время нет данных, которые бы дали нам возможность определить, зависит ли это явление от изменения степени ориентировки молекул или же от условий гидратации. Подобный же, более или менее ясно выраженный ход отношения $\epsilon:\Gamma$ наблюдается и у уксусной и изомасляной кислот, метилового, этилового и пропилового алкоholes и у ацетона. В некоторых случаях (капроновая кислота, уксусно-этиловый эфир) отношение $\epsilon:\Gamma$ остается практически постоянным. Числа, относящиеся к уксусно-этиловому эфиру приведены в табл. X. По данным Траубе ¹⁾, для понижения поверхностного натяжения в растворах уксусноэтилового эфира получается следующая интерполяционная формула: $\Delta\gamma = 25,1 \lg(1 + 25,7c)$, откуда следует, что $\Gamma = 4,53 \cdot 10^{-10} \frac{25,7c}{1 + 25,7c}$. По этой формуле и были вычислены значения Γ в таблице X.

ТАБЛИЦА X.

c	ϵ	$\Gamma \cdot 10^{10}$	$(\epsilon:\Gamma) 10^{-10}$
0,0069	91,5	0,68	134
0,069	390	2,90	136
0,345	565	4,08	139
0,691	573	4,29	134

В этом случае величина заряжения является, таким образом, мерой адсорбции вещества. Как будет показано ниже, заряжение, наблюдаемое в растворах таких веществ, как этиленхлоргидрин и маслянокислый натрий, является результатом суммирования двух эффектов с противоположными знаками. Если оба слагаемые по разному зависят от концентрации, то может легко случиться, что суммарное заряжение изменит свой знак при определенной концентрации, как это и наблюдается в действительности.

Перейдем теперь к сравнению эффектов, получающихся с различными соединениями. Наиболее целесообразным было бы пользоваться при этом величинами $\epsilon:\Gamma$. К сожалению, для большинства исследованных мною растворов не имеется подходящих измерений поверхностного натяжения, так что вычисление величины Γ неосуществимо. Мне пришлось ограничиться поэтому сравнению величин $\epsilon_{\text{св}}$; ошибка, которая может вследствие этого произойти, однако, вряд ли велика, так как предел, к которому стремится величина Γ при возрастании концентрации ($\Gamma_{\text{св}}$), мало зависит от

¹⁾ loc. cit.

природы вещества, по крайней мере поскольку можно судить по имеющемуся экспериментальному материалу ¹⁾.

В качестве исходной точки мы должны взять при этом чистую поверхность воды. Относительно расположения молекул на поверхности воды неизвестно ничего определенного; мы примем, что молекулы воды располагаются таким же образом, как и молекулы неорганических кислот, так что строение поверхности воды можно будет грубо иллюстрировать сле-

дующей схемой $\begin{array}{c} \text{O} & - & \text{O} \\ | & & | \\ \text{H} & - & \text{H} & - & \text{H} & - & \text{H} \\ & + & & + & & + & & + \end{array}$. При таком расположении наружная сторона поверхности воды должна быть заряжена отрицательно, как это обыкновенно и предполагалось на основании явлений катафореза и других. Во всяком случае, скачок потенциала обусловливаемый молекулами H_2O , как будет показано ниже, не велик, так что выбор основной схемы не имеет существенного значения для последующих рассуждений.

Если заместить один атом Н в молекуле воды метильной группой, то получающаяся при этом молекула CH_3OH должна совершенно определенным образом ориентироваться под действием поверхностных сил: «гидрофобная» группа CH_3 будет направлена наружу, а «гидрофильная» группа

OH — внутрь: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ —, поверхность заряжается положительно. Если за-

местить теперь метил этилом, то величина предельного заряжения, как показывает опыт, не изменяется, иначе говоря, связь $\text{C} - \text{C}$ не имеет полярного характера. И в других гомологических рядах длина цепи не имеет никакого, или во всяком случае существенного, влияния на величину предельного заряжения. Если же заместить теперь второй атом Н в молекуле воды алкилом, то получающаяся при этом молекула простого эфира должна будет распо-

ложиться следующим образом: $\begin{array}{c} \text{R} & \text{R} \\ | & | \\ \text{O} & - & \text{O} \\ | & & | \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$, и предельное заряжение возрастет

соответственно с 380 до примерно 550 милливольт. Подобно молекуле простого эфира должна расположиться и молекула кетона. Не зная ничего о распределении зарядов в карбоксильной группе, мы не можем объяснить, почему кислоты (за исключением муравьиной) дают приблизительно такое же заряжение, как и спирты; во всяком случае, как и следовало ожидать, переход от кислоты к сложному эфиру сопровождается опять-таки

резким повышением величины предельного заряжения: $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{R} & \text{R}_1 \\ | & | \\ \text{C} & - & \text{C} \\ / \quad \backslash & / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} & \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

¹⁾ См. Лангмюр, loc. cit., стр. 1892.

При переходе же от кислот к солям положительное заряжение должно сильно уменьшиться или даже перейти в отрицательное, так как отрицательный эффект связи $-\text{CO}_2-\text{Na}$ должен значительно превышать отрицательный эффект связи $-\text{CO}_2-\text{H}$. Опыт показывает, что действия обоих противоположно направленных полярных связей солей жирных кислот взаимно почти уничтожаются, так что маслянокислый натрий, несмотря на очень значительное понижение поверхностного натяжения ($\Delta\gamma$ в норм. растворе равно 5,8) ¹⁾ дает лишь ничтожные электрические эффекты. Можно сказать, что эффект, зависящий от адсорбции бутират-аниона, как раз компенсируется эффектом, зависящим от его ориентировки. Таким образом, порядок величины эффекта, производимого сочетанием $-\text{CO}_2, \text{Na}$, тот же, что и эффекта, производимого связью $-\text{C}-\text{O}$; отсюда можно заключить, что связь $-\text{CO}_2-\text{H}$ может дать лишь гораздо меньший эффект. В еще большей степени это относится к связи $-\text{O}-\text{H}$, так что заряжение, зависящее от молекул самой воды, может во всяком случае достигнуть лишь незначительной величины, на что уже было указано выше.

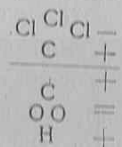
Перейдем теперь к явлениям, которые наблюдаются при введении в молекулу поверхностно-активного вещества атома хлора. Опыт показывает, что положительное заряжение поверхности при этом резко убывает или переходит даже в отрицательное. Так, напр., для уксусной кислоты $\epsilon_\infty = 285$, для монохлоруксусной примерно — 150, для дихлоруксусной — 280 и трихлоруксусной — 600. Пропионовая кислота дает значение ϵ_∞ , равное 320, хлорпропионовые — значения ϵ_∞ , равные примерно 0; этиловый спирт $\epsilon_\infty = 380$, монохлоргидрин этилена ϵ_∞ примерно — 30; уксуснокислый этил $\epsilon_\infty = 610$, хлоруксуснокислый этил $\epsilon_\infty = 410$. Можно, казалось бы, предположить, особенно в случае галоидозамещенных уксусных кислот, что обнаруживающиеся отрицательные эффекты являются следствием адсорбции аниона, так как при введении хлора степень электролитической диссоциации резко возрастает. Результаты опыта несовместимы, однако, с таким допущением. Действительно, отрицательное заряжение наблюдается и в случае хлоргидрина этилена, вообще не обладающего кислотными свойствами, в то время как хлоральгидрат, который, как кислота, несравнимо слабее уксусной ($k = 10^{-11}$) сообщает поверхности воды почти такой же высокий отрицательный заряд, как и трихлоруксусная кислота (ϵ_∞ примерно — 500). Отрицательный эффект можно объяснить таким образом только непосредственным влиянием присутствия атомов хлора. Однако, чтобы сделать отсюда определенный вывод относительно знака полярности связи $\text{C}-\text{Cl}$, нужно еще выяснить, каким образом располагаются атомы

¹⁾ Lascaray, Kolloidzeitschr., 34, 73 (1924).

Cl на поверхности раствора. С этой целью мы сравним действия солей уксусной кислоты и галоидозамещенных уксусных кислот на поверхность воды. При этом получается такая картина (по Траубе ¹⁾):

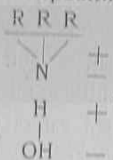
$(\gamma - \gamma_0)$	в норм. растворе.
$\text{Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0,4
$\text{Na C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$	0,1
$\text{Na C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2$	-1,9
$\text{Na C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$	-7,4

Иначе говоря, адсорбируемость растет при введении каждого последовательного атома $-\text{Cl}$, и работа, которую нужно выполнить против поверхностных сил для того, чтобы перевести атом Cl с поверхности раствора во внутрь, положительна. Атомы хлора под действием поверхностных сил таким образом ориентируются наружу, и мы должны приписать им отрицательный заряд. Схема расположения адсорбированной молекулы трихлоруксусной кислоты имеет следующий вид:



Любопытно, что отрицательный заряд атомов Cl можно констатировать уже на хлороформе. Иодистый метил и этил, однако, не дали измеримых эффектов, что объясняется, вероятно, малой растворимостью и большой летучестью этих соединений. Иодуксусная и трибромуксусная кислоты заряжают поверхность воды почти до такого же отрицательного потенциала, как и соответствующие хлорозамещенные кислоты.

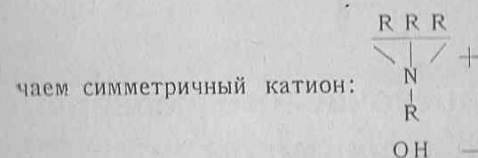
В то время как последовательное вступление алкильных групп в молекулу воды сопровождается возрастанием величины предельного заряжения, в случае молекулы аммиака наблюдаются совершенно иные соотношения. Правда, значения ϵ_∞ для аммиака и этиламина не удается найти непосредственно из опыта, но ди- и триэтиламин имеют равные значения ϵ_∞ , и из применимости правила Траубе, в той форме, в которой оно было формулировано выше, к соответствующим ϵ , по кривым следует, что и первые два вещества должны иметь приблизительно то же значение ϵ_∞ . Отсюда получается следующая модель ориентировки адсорбированной молекулы амина



¹⁾ Verh. d. deutsch. phys. Ges. 10, 889 (1908).

где R могут быть как алкилы, так и атомы водорода. Разница в поведении молекул NH_3 и H_2O объясняется, по всей вероятности, более высоким зарядом центрального атома первой молекулы.

Наконец, если заместить четвертый водород алкилом, то мы полу-



В тесной связи с изученными здесь явлениями находится зарядение поверхности ртути при адсорбции поверхностно-активных веществ, которое ведет к смещению максимума электрокапиллярной кривой и потенциала капельного электрода ¹⁾. И в этом случае алифатические кислоты, алко-голи, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры и амины заряжают прилегающую к воде фазу положительно, в то время как галоидозамещенные соединения дают эффекты обратного знака. Количественного совпадения, правда, не наблюдается, но это может быть объяснено различной степенью ориентировки. Заметим еще, что уже Гуи ²⁾ указал на ориентировку адсорбированных молекул, как на возможную причину зарядения поверхности ртути.

Химический Институт
имени Л. Я. Карпова.
Москва.

¹⁾ Gouy. Ann. de chim. et phys. (8) 8 291; 9 75 (1906); Frumkin. Zeitschr. physik. Chem. 103, 63, 68 (1922).

²⁾ Ann. de Phys. (9) 7, 175 (1917).