

К вопросу о строении поверхностного слоя.

А. Фрумкина.

Часть III. Капиллярные кривые высших жирных кислот и уравнение состояния поверхностного слоя.

В этой статье приняты следующие обозначения:

γ_0 — поверхностное натяжение растворителя;

γ — поверхностное натяжение раствора;

$\Delta = \gamma_0 - \gamma$;

Γ — адсорбированное количество растворенного вещества в грамм-молекулах на см.²;

$s = \frac{1}{\Gamma}$, молекулярная поверхность, т. е. поверхность, которая покрывается грамм-молекулой адсорбированного вещества;

c — концентрация (в грамм-молекулах на литр) и μ — термодинамический потенциал растворенного вещества;

Γ_∞ — предел, к которому стремится Γ при возрастании c ;

$x = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$, поверхностная концентрация адсорбированного вещества;

$s_\infty = \frac{1}{\Gamma_\infty}$;

δ — толщина поверхностного слоя;

W — работа, которую нужно произвести против поверхностных сил, чтобы перенести одну грамм-молекулу вещества с поверхности раствора во внутрь.

Как известно, для разбавленных растворов неэлектролитов по Гиббсу имеет место следующее соотношение:

$$\Gamma = -\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} = -\frac{c}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial c} = \frac{c}{RT} \frac{\partial \Delta}{\partial c} \quad (1)$$

Если величина x мала, иначе говоря, если поверхностный слой далек от насыщения, то, как следует из данных Траубе¹⁾ и Шишковского²⁾:

$$\Delta = \alpha c \quad (2)$$

где α есть постоянная величина. Из ур. (1) мы получаем в этом случае:

$$\Gamma = \frac{\alpha}{RT} c = \beta c \quad (3)$$

и

$$RT\Gamma = \Delta$$

откуда

$$\Delta s = RT \quad (4)$$

Постоянную β можно выразить через величины δ и W ; как легко показать, имеет место следующее соотношение

$$1000\beta = \delta e^{\frac{W}{RT}} \quad (5)$$

Соотношения эти были впервые выведены Лэнгмуром³⁾. Из ур. (4) следует, что понижение поверхностного натяжения вызывается осмотическим давлением адсорбированных молекул, которое может быть вычислено по закону ван't Гоффа.

Ур. (2) перестает выражать факты, когда поверхностная концентрация становится более значительной; Шишковский⁴⁾ первый дал уравнение, которое в случае ряда поверхностноактивных веществ может быть применено при любой концентрации. Уравнение это имеет следующий вид:

$$\Delta = b \ln \left(\frac{c}{a} + 1 \right) \quad (6)$$

где b и a — постоянные величины.

Из ур. (1) и ур. (6) следует, что

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{bc}{c+a}$$

Таким образом

$$b = RT\Gamma_\infty, \quad a = \frac{\Gamma_\infty}{\beta}$$

и

$$\Gamma = \frac{\beta c \Gamma_\infty}{\beta c + \Gamma_\infty} \quad (7)$$

$$\Delta = RT\Gamma_\infty \ln \left(\frac{\beta c}{\Gamma_\infty} + 1 \right) \quad (8)$$

1) Lieb. Ann. 265, 71 (1891).

2) Zeit. phys. Chem. 64, 385 (1908).

3) Journ. Am. Chem. Soc. 39, 1883—94 (1917). См. также Герцфельд, Zeitschr. f. physik. Chem. 107, 74 (1923).

4) Loc. cit.

Лэнгмур, который указал на связь между ур. (7) и ур. (6), дал и кинетический вывод адсорбционного ур. (7)¹⁾. А именно, если пренебречь силами, действующими между адсорбированными молекулами, по сравнению с силами, действующими между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя, то число молекул растворенного вещества, адсорбирующихся в течение единицы времени на поверхности, должно быть пропорционально числу молекул, попадающих за это же время на еще не занятую часть поверхности, т.е. величине $s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right)$. Число молекул, которые в течение единицы времени покидают поверхность при тех же условиях, должно быть пропорционально количеству адсорбированного вещества; таким образом в равновесии

$$\Gamma = \beta c \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right),$$

откуда и получается ур. (7).

Исключая c из ур. (7) и (8), мы получим:

$$\Delta = RT\Gamma_{\infty} \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right) = -\frac{RT}{s_{\infty}} \ln \left(1 - \frac{s}{s_{\infty}}\right) = -\frac{RT}{s_{\infty}} \ln (1 - x) \quad (9)$$

Если мы обозначим через p осмотическое давление концентрированного раствора с молярной концентрацией y , то в тех случаях, когда можно пренебречь теплотой разбавления, имеет место следующее соотношение:

$$p = -\frac{RT}{V} \ln (1 - y),$$

где V есть молекулярный объем растворителя.

Это выражение совершенно аналогично ур. (9), так что мы можем считать, что вообще в пределах применимости ур. (6), понижение поверхностного натяжения вызвано осмотическим действием адсорбированных молекул²⁾.

Из опытных данных следует, что уравнение Шишковского применимо только до тех пор, пока молекулярный вес растворенного вещества не превышает известного предела.

Как видно из работы самого Шишковского, отклонения делаются заметными уже в случае валериановых и в особенности в случае капроно-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1369 (1918).

²⁾ По Адаму, Proc. Roy. Soc. (A) 101, 526 (1922), в случае отсутствия взаимодействия между адсорбированными молекулами, уравнение состояния поверхностного слоя должно иметь следующий вид: $\Delta (s - \text{const.}) = RT$. Отсюда с помощью ур. (1) получается такое соотношение между Δ и s :

$$c = \text{const.}' \Delta e^{\frac{\Delta \text{ const.}}{RT}}.$$

Соотношение это однако совершенно не подтверждается результатами опыта.

вых кислот, если же перейти к кислотам с 7, 8 и 9 атомами углерода, которые были исследованы Форхом¹⁾ и Доннаном и Бэркером²⁾, во наблюдаются капиллярные кривые совершенно иного типа, которые не могут быть выражены ур. (6) хотя бы приблизительно (см., напр., капиллярную кривую каприловой кислоты, рис. 3, средняя кривая). Характерным отличием этих кривых является пологий начальный отрезок; отношение $\Delta : s$, которое в случае низших кислот при уменьшении концентрации монотонно приближается к верхнему пределу, в этом случае сначала проходит через максимум и затем опять падает. Это явление нельзя объяснить электролитической диссоциацией кислот, так как тип кривой остается прежним как после пересчета концентраций на недиссоциированные молекулы, так и после прибавления к раствору минеральных кислот (см. ниже), в присутствии которых диссоциацией органической кислоты можно пренебречь; таким образом, этому факту нужно дать другое объяснение.

Кислоты с 7—9 атомами углерода можно рассматривать, как промежуточное звено между низшими кислотами, подчиняющимися уравнению Шишковского, и высшими, в воде уже нерастворимыми. Последние дают на поверхности воды «тонкие слои», механические свойства которых нам хорошо известны благодаря работам А. Покельс, Рэля, Дево, Марселена, Лабруста, а в особенности благодаря исследованиям Лэнгмура³⁾ и Адама⁴⁾. В этом случае мы можем непосредственно из опыта определить зависимость между величинами Δ и s , характеризующую эти слои. Результаты исследований Адама, заслуживающих наибольшего доверия, можно резюмировать следующим образом. Если мы нанесем величину Δ , как функцию величины s при различных температурах, то мы получим для каждого вещества семейство кривых, весьма напоминающих p, v кривые однородного вещества в критической области (см. заимствованный из работы Адама рис. 1, на котором нанесены Δ, s кривые для миристиновой кислоты; значения s относятся здесь не к грамм-молекуле, а к одной молекуле и выражены в 10^{-16} см.²). Если исходить из «конденсированного» слоя, который получается при достаточно больших значениях Δ и не слишком высоких температурах, и уменьшать величину Δ , то величина s сначала лишь очень медленно возрастает, совершенно так же, как медленно возрастает объем жидкости, когда мы уменьшаем внешнее давление. При довольно резко обозначенном значении Δ , слой начинает распространяться по поверхности, причем величина Δ лишь очень мало меняется, т. е. происхо-

¹⁾ Wied. Ann. 68, 801 (1899).

²⁾ Proc. Roy. Soc. (A) 85, 575 (1911).

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 39 1858 (1917).

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. (A) 101, 452, 516 (1922), 103, 676, 687 (1923). Journ. phys. chem. 29, 87 (1925). См. также А. Фрумкин. Успехи физических наук 4, 172 (1924).

дит явление совершенно аналогичное испарению жидкости (величина Δ должна была бы, собственно говоря, при этом оставаться строго постоянной, чего в действительности не наблюдается; к этому обстоятельству мы еще вернемся). Наконец, после того как величина s достигла некоторого

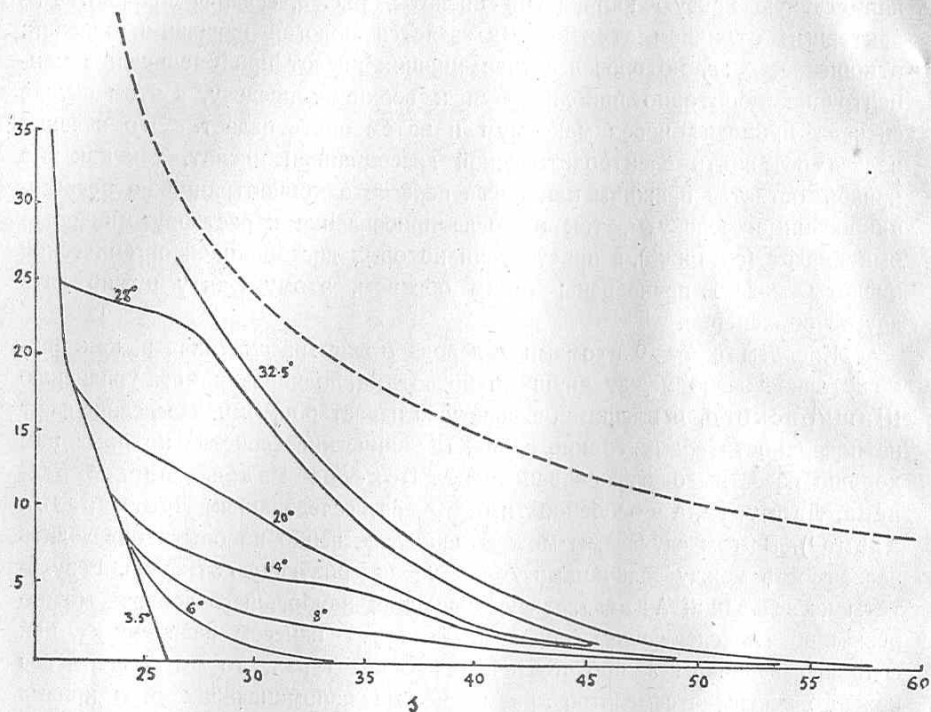


Рис. 1.

предела, дальнейшее испарение сопровождается сильным падением Δ , т. е. происходит то же, что и при расширении пара. Иначе говоря, вещество пленки из состояния, аналогичного жидкому, теперь перешло в состояние аналогичное газообразному. При достаточно низкой температуре испарение начинается лишь при столь малых значениях Δ , что их уже нельзя измерить (рис. 1, $t=3,5^\circ$). Таким образом, механические свойства этих слоев характеризуются типичными явлениями конденсации; иначе говоря, силы притяжения между молекулами, которыми мы могли пренебречь в случае низших кислот, играют теперь доминирующую роль. Чтобы показать, насколько велико влияние притягательных сил и выше «критической точки», я нанес на тот же чертеж рядом с кривыми Адама кривую (пунктир), вычисленную по ур. (9), принимая, что $s_\infty = 21 \cdot 10^{-16}$ и $t=32,5^\circ$. Мы видим, насколько значения Δ , соответствующие реальным

условиям при той же температуре, меньше, чем они должны были бы быть в отсутствии притягательных сил.

В случае растворимых веществ мы на основании наблюдаемых Δ , s кривых с помощью ур. Гиббса могли вычислить теоретический ход Δ , s кривых; теперь мы пойдем обратным путем и на основании наблюдаемых

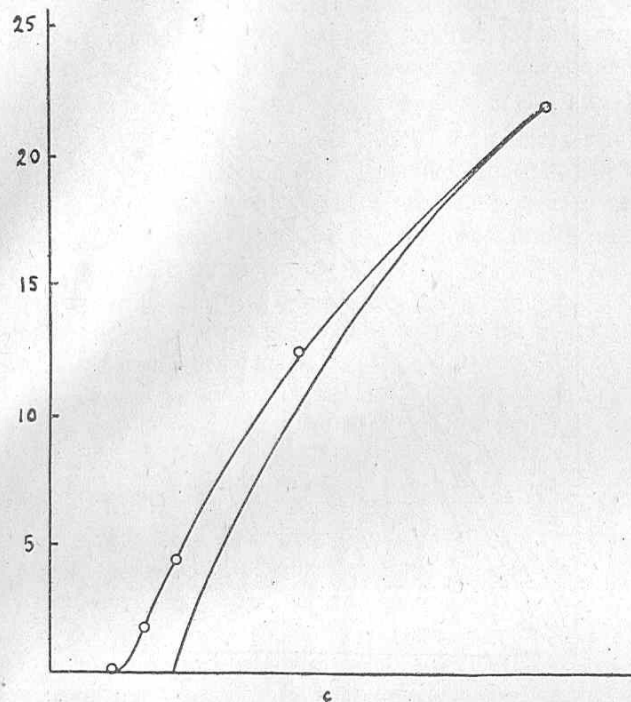


Рис. 2.

Δ , s кривых вычислим теоретический ход Δ , s кривых. Интегрируя ур. (1), мы получаем в самом общем случае

$$\ln \frac{c_M}{c_N} = \frac{1}{RT} \int_N^M s d\Delta = \frac{s_z}{RT} (M-N) \dots \dots \dots (10)$$

где M и N —два произвольные значения Δ ; c_M , s_M и c_N , s_N —соответствующие значения s и s_z лежит между границами s_M и s_N . Таким образом, если величина s известна, как функция от Δ , и если мы знаем положение одной произвольной точки на Δ , s кривой, то всю Δ , s кривую можно построить по частям с любой точностью с помощью ур. 10. Результаты такого расчета приведены на рис. 2. Верхняя Δ , s кривая была вычислена по Δ , s кривой Адама для миристиновой ки-

слоты (C_{14}) при $32,5^\circ$, в то время как кружки соответствуют значениям Δ , которые я наблюдал при 18° на растворах лауриновой кислоты (C_{12}). Температуры эти были подобраны таким образом, потому что по Адаму для нерастворимых кислот удлинение цепи на один атом C

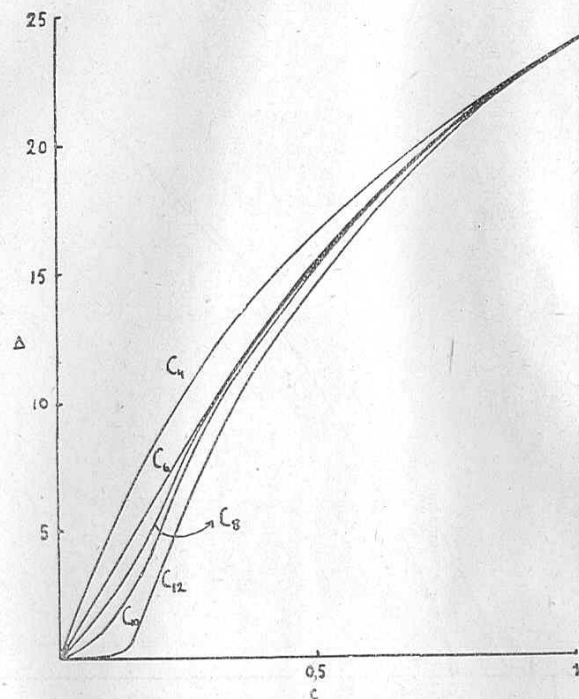


Рис. 3.

имеет на форму Δ, c кривой примерно такое же влияние, как понижение температуры на 10° . При начертании экспериментальных данных для Δ масштаб концентраций был определен так, чтобы самое большое найденное из опыта значение Δ попало бы на теоретическую кривую; мы видим, что при таком выборе масштаба и все другие наблюдаемые значения в точности совпадают с вычисленными. Таким образом, отклонение формы Δ, c кривой от той, которая наблюдается у низших членов гомологического ряда, обуславливается приближением к области конденсационных явлений. Если мы перейдем к телам с более короткой цепью, то влияние притягательных сил будет мало по малу исчезать, а форма Δ, c кривой будет все более приближаться к той, которая может быть выражена ур. (6). Эти соотношения иллюстрируются рис. 3, на котором изображены

найденные экспериментальным путем Δ, c кривые для лауриновой кислоты (18°), каприновой кислоты (25°), каприловой кислоты (25° , по моим данным, измерения в присутствии избытка HCl), капроновой кислоты и масляной кислоты (по Шишковскому, 18° , концентрации перечислены мною на концентрации недиссоциированных молекул). Для того чтобы облегчить сравнение этих кривых при начертании их, значение, соответствующее $\Delta = 24$ абс. ед., было принято во всех случаях за единицу. В действительности значению $\Delta = 24$ абс. ед. соответствуют следующие значения c : для лауриновой кислоты $5,8 \cdot 10^{-6}$, для каприновой $9,24 \cdot 10^{-5}$, для каприловой $11,9 \cdot 10^{-4}$, для капроновой $20,7 \cdot 10^{-3}$ и для масляной $26,1 \cdot 10^{-2}$.

Рассмотрим теперь несколько подробнее форму этих Δ, c кривых. Простейший и крайний случай (рис. 2, нижняя кривая) мы имеем перед собой, когда Δ, c кривая подобна Δ, c кривой миристиновой кислоты при $3,5^\circ$ (см. рис. 1). В этом случае из ур. (10) следует, что Δ, c кривая, исходя из точки, соответствующей насыщенному раствору, начинается почти логарифмической ветвью, которая с достаточным приближением может быть выражена уравнением:

$$\Delta = \text{const} - \frac{RT}{s_\xi} \ln c,$$

где s_ξ равно примерно $24 \cdot 10^{-16} \times 6,06 \cdot 10^{23} = 145 \cdot 10^7 \frac{\text{см.}^2}{\text{гр. мол.}}$. Эта ветвь пересекает ось абсцисс при конечном значении c ; при этом значении c исчезает, следовательно, внезапно «конденсированный» адсорбированный слой и на его месте появляется «газообразный» слой с гораздо большим значением s , который уже не дает заметного понижения поверхностного натяжения¹⁾. При меньших концентрациях могут существовать лишь «газообразные» слои, при больших лишь «конденсированные», а в указанной точке Δ, c кривой два различных слоя могут сосуществовать друг с другом.

Я сделал попытку вывести уравнение, которое дало бы нам возможность выразить аналитически различные Δ, c кривые. Я исходил при этом из ур. (9) и ввел в него член, выражающий действие притягательных сил. По аналогии с ур. Ван дер Ваальса можно попытаться дать этому члену вид $-\frac{a}{s^2}$, где a есть постоянная величина. Мы получаем таким образом:

$$\Delta = -\frac{RT}{s_\infty} \ln(1-x) - \frac{a}{s^2} = -\frac{RT}{s_\infty} \ln(1-x) - a'x^2$$

и по ур. (1)

$$d \ln c = \frac{s_\infty d\Delta}{RTx} = \frac{dx}{(1-x)x} - \frac{2a's_\infty}{RT} dx,$$

¹⁾ Общую термодинамическую теорию этих явлений дал П. Эренфест. *Rec. Trav. Chim.* 42, 784 (1923).

откуда

$$\ln Bc = \ln \frac{x}{1-x} - \frac{2a's_{\infty}}{RT} x^1) \dots \dots \dots (11),$$

где B есть постоянная величина. Если мы введем еще следующие обозначения: $0,434 \frac{a's_{\infty}}{RT} = a''$, $\frac{RT}{0,434s_{\infty}} = A$, то мы получим окончательно:

$$\frac{\Delta}{A} = -\lg(1-x) - a''x^2 \dots \dots \dots (12)$$

$$Bc = \frac{x}{1-x} \cdot 10^{-2a''x} \dots \dots \dots (12-a)$$

Если $a'' = 0$, то эта система уравнений сводится к ур. Шишковского; если a'' отлично от нуля, то при данных A и B для каждого значения c можно из ур. (12-а) вычислить соответствующее значение x и, подставляя его в ур. (12), найти и соответствующее значение Δ . Мы сравним теперь результаты такого рода расчета с данными опыта. В таблице 1 приведены числа, относящиеся к изокапроновой кислоте, исследованной Шишковым. Значения c в таблице выражают концентрации недиссоциированных молекул; я вычислил их из данных Шишковского, принимая, что постоянная диссоциации изокапроновой кислоты равна $1,5 \cdot 10^{-5}$. Значения Δ даны не в абс. ед., а также как у Шишковского в тысячных долях поверхностного натяжения чистой воды; значения Δ набл. заимствованы у Шишковского, значения c выч. I вычислены из исправленных концентраций по формуле Шишковского $\Delta = -411 \lg \left(\frac{c}{0,0043} + 1 \right)$, а Δ выч. II — по системе уравнений:

$$\frac{\Delta}{410} = -\lg(1-x) - 0,36x^2$$

$$122c = \frac{x}{1-x} \cdot 10^{-0,72x}$$

1) Из ур. (7) и (5) следует:

$$c = \frac{\Gamma_{\infty}}{\beta} \frac{x}{1-x} = \frac{1000}{s_{\infty}\delta} e^{-\frac{W}{RT}} \frac{x}{1-x}.$$

Если мы введем в ур. (11) новую постоянную W , приняв, что $B = \frac{s_{\infty}\delta}{1000} e^{\frac{W}{RT}}$, то мы получим

$$c = \frac{1000}{s_{\infty}\delta} e^{-\frac{(W+2a'\Gamma)}{RT}} \frac{x}{1-x}.$$

Таким образом, введение аттракционной постоянной в уравнение состояния эквивалентно допущению линейного возрастания работы W с величиною Γ .

ТАБЛИЦА 1

10^3c	Δ набл.	Δ выч. I.	Δ выч. II.	x
1,64	38	57,5	37,9	0,225
2,21	50,5	73,9	52,1	0,311
2,88	69,5	91,2	68,9	0,409
3,75	90,5	111,9	90,9	0,5205
4,92	117	136,2	118,7	0,631
6,38	151,5	162,4	150,0	0,7198
8,34	187	192,5	186,1	0,7905
10,9	226	225,3	225,1	0,8434
14,2	265,5	260,4	266,1	0,8823
18,7	308,5	299,3	309,8	0,9118
24,3	353	338,1	353,1	0,9331
31,7	398,5	379,2	397,4	0,9491
41,3	442	421,6	442,3	0,9612
53,8	487,5	464,6	487,8	0,9704
70,1	531,5	507,8	533,7	0,97738
91,2	580	553,2	579,6	0,98267

Мы видим, что расхождение между данными опыта и ур. Шишковского действительно исчезает после введения аттракционной постоянной.

В таблице 2 сопоставлен ряд значений Δ (в абс. ед.), измеренных мною, со значениями, вычисленными по ур. (12) и (12-а). Так как все исследованные растворы содержали HCl в концентрации, равной 0,07 норм., то диссоциацией жирных кислот можно было пренебречь; чтобы уменьшить произвол при выборе постоянных, я принял, как это делает и Шишковский, что величина s_{∞} имеет для всех исследованных кислот то же значение, $18,6 \cdot 10^8$, которое легко вычислить на основании ур. Δ , с кривой изокапроновой кислоты (см. эксп. часть). Этим допущением определяются величины постоянных A , которые зависят, кроме как от s_{∞} , только еще от температуры. Из таблицы 2 видно, что при подходящем выборе аттракционной постоянной, величина которой, как и следовало ожидать, растет вместе с длиной цепи, можно всегда добиться удовлетворительного согласия между теорией и опытом.

ТАБЛИЦА 2.

Наприловая кислота. $t=25^\circ$; $A=30,7$. $B=1,19$. 10^3 , $a''=0,6$

10^3c	Δ набл.	x	Δ выч.
0,073	1,4	0,114	1,40
0,147	3,05	0,279	3,05
0,294	8,1	0,692	7,6
0,588	15,0	0,8778	15,0
1,176	23,45	0,9448	23,55
2,352	32,7	0,9734	32,4

Каприловая кислота. $t=5,5^\circ$; $A=28,7$, $B=1,57 \cdot 10^4$, $a''=0,8$.

$10^5 c$	Δ набл.	x	Δ выч.
0,406	0,7	0,078	0,9
0,812	2,1	0,226	2,1
1,62	7,9	0,856	7,3
3,25	14,9	0,9424	15,2
6,50	23,7	0,9736	23,5

Лауриновая кислота. $t=9,5^\circ$; $A=29,1$; $B=8,2 \cdot 10^4$; $a''=1,2$.

$10^6 c$	Δ набл.	Δ выч.
0,38	0,4	0,5
0,56	0,5	0,5
0,75	1,6	1,0
1,12	5,3	5,3
2,25	13,8	13,7
4,5	22,4	22,4

Коснемся теперь еще вкратце зависимости характера кривых, определяемых ур. (12) и (12а) от величины постоянной a'' .

1) Δ, x кривая. Все Δ, x кривая начинаются при $x=0$ со значения $\Delta=0$ и оканчиваются при $x=1$ значением $\Delta=\infty$. Если $a'' < 2 \lg_{10} e = 0,8686$, то на Δ, x кривой нет ни максимума, ни минимума; если же $a'' > 2 \lg_{10} e$, то на каждой кривой имеется максимум при $x = \frac{a'' - \sqrt{a''^2 - 2a'' \lg_{10} e}}{2a''}$ и минимум при $x = \frac{a'' + \sqrt{a''^2 - 2a'' \lg_{10} e}}{2a''}$. Часть кривой между максимумом и минимумом, вдоль которой величина Δ падает при возрастании x , конечно не может иметь физического значения, и действительно, можно показать, что она соответствует неустойчивым состояниям. Мы проведем здесь это доказательство. Каждому значению Δ , лежащему между пределами $\Delta_{\text{макс.}}$ и $\Delta_{\text{мин.}}$, соответствуют на Δ, x кривой три различных значения x ; таким образом могут существовать три слоя различной плотности, обладающие тем же значением Δ . Мы выведем теперь термодинамические условия сосуществования двух таких слоев; при этом нам будет удобнее воспользоваться, в качестве переменной, величиной s , а не величиной x (см. рис. 4, на котором изображена Δ, s кривая, вычисленная по ур. (12), принимая $a''=1,2$ и $A=30,0$). Предположим, что некоторому значению Δ соответствуют два различных значения s : u и v ($u > v$). Интегрируя величину Δds между пределами u и v , мы получаем

$$\int_v^u \Delta ds = - \int_v^u s d\Delta + [\Delta s]_v^u = -RT \int_v^u d \ln c + [\Delta s]_v^u = [RT \ln c + \Delta s]_v^u.$$

Для того, чтобы эти слои могли сосуществовать, необходимо, чтобы $\ln c_u = \ln c_v$ и $\Delta_u = \Delta_v$; отсюда следует, что

$$\int_v^u \Delta ds = \Delta(u-v) \dots \dots \dots (13)$$

Это условие совершенно аналогично известному условию сосуществования жидкости и пара Максвелла и Клаузиуса. На каждой Δ, s

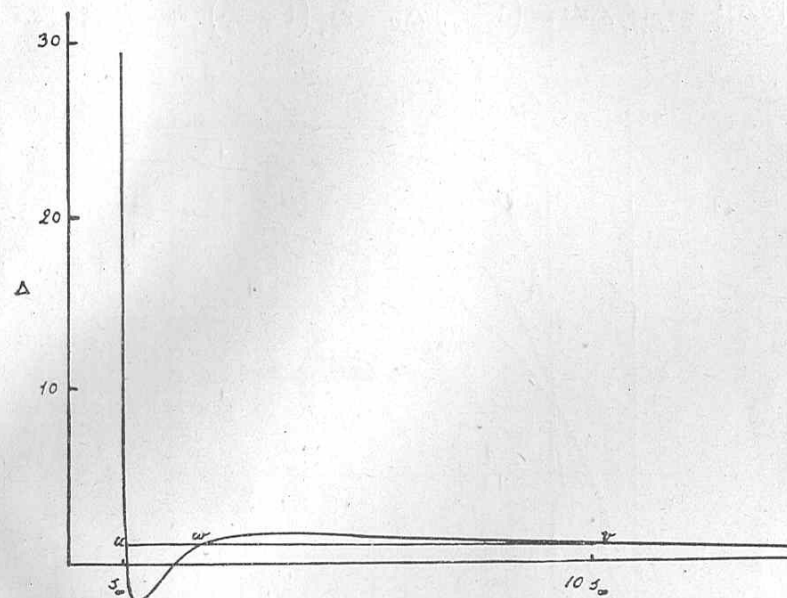


Рис. 4.

кривой ему может удовлетворять только одна пара слоев; теперь остается показать, что слои со значениями s , которые лежат в промежутке между u и v , неустойчивы. Свободная энергия адсорбированного слоя θ_1 по Гиббсу равна

$$\theta_1 = \gamma + \mu \Gamma = \gamma_0 - \Delta + \frac{\mu}{s}.$$

Если величина s лежит между пределами u и v , то тоже количество вещества, вместо того, чтобы равномерно распределиться по поверхности, может распасться на две поверхностные фазы со значениями s , равными u и v . В этом случае свободная энергия будет равна

$$\theta_2 = \gamma_0 - \Delta_v + \frac{\mu v}{s} = \gamma_0 - \Delta_u + \frac{\mu u}{s},$$

так как $\Delta_u = \Delta_v$ и $\mu_u = \mu_v$. Остается показать, что $\theta_1 - \theta_2 > 0$, и что, следовательно, устойчивому состоянию соответствует второй случай. Примем сначала, что $u < s < w$ (см. рис. 4).

Тогда:

$$\theta_1 - \theta_2 = (\Delta_v - \Delta) + \frac{1}{s}(\mu - \mu_v) = (\Delta_v - \Delta) + \frac{1}{s} \int_{\Delta_v}^{\Delta} s d\Delta = (\Delta_v - \Delta) + \frac{1}{s} [s\Delta]_v^s - \frac{1}{s} \int_v^s \Delta ds = \left(1 - \frac{v}{s}\right) \Delta_v - \Delta_\xi \left(1 - \frac{v}{s}\right), \text{ где } v < \xi < s.$$

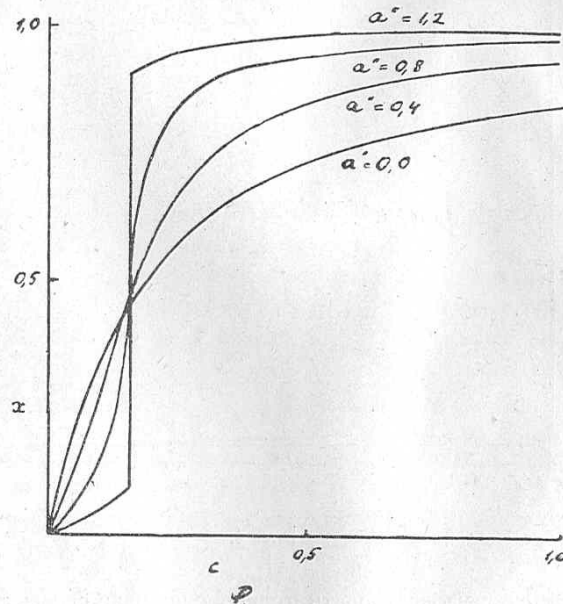


Рис. 5.

Отсюда следует, что

$$\theta_1 - \theta_2 = (\Delta_v - \Delta_\xi) \left(1 - \frac{v}{s}\right) > 0.$$

Подобным же образом может быть исчерпан и случай $w < s < u$ 1).

2) x, c кривая. Картину изменения формы x, c кривых при возрастании a'' дает рис. 5; значение $c=1$, как и на рис. 3, соответствует концентрации, при которой $\Delta = 24,0$ абс. ед.

1) Термодинамическое условие равновесия (13), которое было здесь выведено, конечно, совершенно не связано со специальной формой уравнения состояния (12).

3) Δ, c кривая. На основании рис. 3 можно себе составить представление о постепенном изменении формы Δ, c кривых. На рис. 6 изображена полная Δ, c кривая при $a'' = 1,2$ (точка $c=1$ имеет то же значение, что и на рис. 3 и 5); часть, нарисованная пунктиром, соответствует неустойчивым состояниям. По положению двойной точки кривой можно вы-

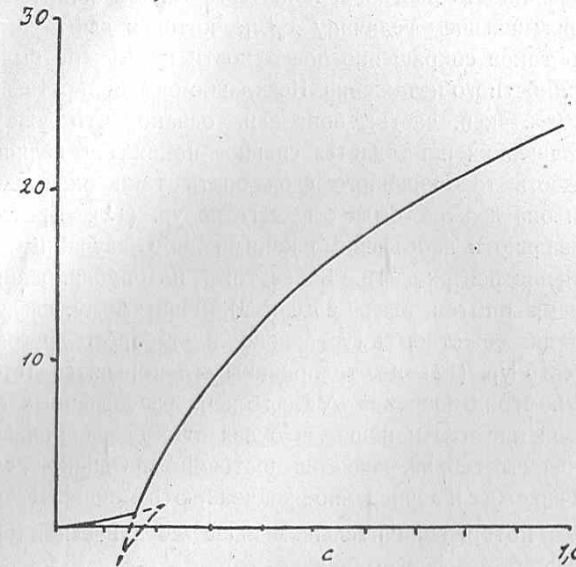


Рис. 6.

числить величины Δ и c ($\Delta=1,0$ и $c=0,161$), а отсюда и значения x ($x_1=0,10$ и $x_2=0,9025$), соответствующие сосуществующим слоям.

Мы видим, таким образом, что ур. (12) и (12а) не только выражают с достаточной точностью наблюдаемые Δ, c кривые, но и позволяют предвидеть конденсационные явления в поверхностном слое в случае высших членов гомологического ряда. Тем не менее было бы неправильно, в особенности в области конденсационных явлений, считать ур. (12) истинным уравнением состояния поверхностного слоя. Дело в том, что в этой области форма Δ, x кривой сравнительно мало влияет на форму Δ, c кривой: весьма различным Δ, x кривым могут соответствовать почти что совпадающие Δ, c кривые. Так как кроме того Δ, c кривые могут быть определены из опыта лишь со сравнительно небольшой точностью, то на основании найденных на опыте Δ, c кривых можно лишь очень грубо судить о характере Δ, x кривых. Если же мы сравним Δ, x кривые, вычисленные по ур. (12), с Δ, x кривыми, которые Адам непосредственно наблюдал, то мы сразу же натолкнемся на резкие противоречия. Прежде

всего бросается в глаза, что плотность газообразного слоя, находящегося в равновесии со слоем конденсированным в действительности гораздо больше, чем она должна была бы быть по ур. (12). Мы не будем здесь касаться этого вопроса подробнее, ибо недостаточность ур. (12) можно показать и на основании опытов над растворами. А именно, если быстро уменьшать поверхность раствора, покрытого газообразным слоем в отношении, не превышающем величину x_2/x_1 , которая для $a'' = 1,2$ равна по ур. (12) 9, то такое сокращение поверхности не должно было бы вызвать падения поверхностного натяжения. Несколько опытов, поставленных в этом направлении (см. эксп. часть), показали, однако, что уже при гораздо меньших сокращениях наблюдается сильное понижение величины γ , иначе говоря, плотность газообразного слоя опять таки оказывается гораздо большей, чем она должна была бы быть по ур. (12). Противоречие это несомненно реально и необъяснимо какими либо случайными факторами, вроде загрязнения поверхности. Более того, из опубликованных в самое последнее время опытов Марселена ¹⁾, повидимому, следует, что это противоречие не может быть устранено и выбором другого уравнения состояния вместо ур. (12), и что причины его коренятся гораздо глубже. Марселен измерил значения Δ для очень разбавленных газообразных слоев олеиновой кислоты и нашел, что для этих слоев произведение $\Delta \cdot s$, как того и требует теория, является постоянным. Однако, если вычислить по данным Марселена численное значение этого произведения, то получается величина, которая значительно меньше теоретической (около $2,7 \cdot 10^9$ вместо $2,4 \cdot 10^{10}$). Это явление можно объяснить только предполагая, что газообразные слои высших кислот состоят не из отдельных молекул, а из агрегатов молекул, своеобразных поверхностных мицелл. Только когда будет построена теория, которая наряду с явлениями конденсации сумеет охватить и эти явления ассоциации, мы будем иметь точное представление о процессах, происходящих в поверхностном слое.

Экспериментальная часть.

Измерения поверхностного натяжения растворов производились по методу Вильгельми. К одному ребру покровного стеклышка, шириной в 2 см. и толщиной в 0,15 мм., припаивалась тонкая стеклянная палочка. Другой конец этой палочки был вделан сургучом в стеклянную трубку, наполненную ртутью. Последняя подвешивалась к коромыслу аналитических весов, с которого была снята чашка. На другую чашку накладывались разновески так, чтобы в точности уравновесить всю систему. Если теперь

погрузить покровное стеклышко в исследуемую жидкость, то для восстановления равновесия нужно увеличить нагрузку на $2(l+d)\gamma - P$, где l —ширина, d —толщина покровного стеклышка, а P —вес вытесненной им воды. Последняя величина является только поправкой, которая к тому же совершенно выпадает при определении Δ , так как плотности исследованных растворов не отличались от плотности воды, и покровное стеклышко погружалось всегда до той же глубины. Погружение это производилось так, чтобы величина свободной, непокрытой водой поверхности стеклышка была возможно мала. При безукоризненной чистоте сосуда и стеклышка и тщательной защите от пыли этот метод дает вполне удовлетворительные результаты: так, для воды при 18° я нашел в среднем для γ значение 73,3 абс. ед. вместо 72,9, при дифференциальных определениях ошибка не превышает 0,2 абс. ед. ¹⁾.

Исследуемый раствор помещался всегда в том же самом сосуде, емкостью примерно в 600 куб. см.; наполнение сосуда производилось с помощью промывалки. Все растворы были подкислены соляной кислотой до 0,07 норм. В случае растворов каприловой кислоты поверхностное натяжение устанавливалось практически моментально, в случае каприновой кислоты в течение нескольких минут, в случае лауриновой кислоты только в течение нескольких часов. Последнее не удивительно, так как в этом случае вещество, необходимое для образования поверхностного слоя, должно частью продиффундировать из глубины равной нескольким миллиметрам. На растворах лауриновой кислоты можно наблюдать характерную зависимость поверхностного натяжения от времени. Одна такая серия наблюдений приведена в таблице 3, полагая начальная часть кривой находится в полном согласии с теорией.

ТАБЛИЦА 3.

$$c = 1,5 \cdot 10^{-6}; t = 19,7^\circ$$

Время	γ
0"	72,5
30'	72,5
1"	70,8
2"50'	67,7
5"50'	67,0
6"30'	66,8
28"50'	66,1

¹⁾ Описанный метод имеет перед методом отрывания, часто применявшимся в последнее время, то преимущество, что применяя этот метод, мы избегаем неизбежного при методе отрывания расширения поверхности в момент измерения; с другой стороны метод отрывания дает, в отличие от метода Вильгельми, результаты, не зависящие от краевого угла.

¹⁾ Compt. Rend. 178, 1079; 179, 33 (1924).

Жирные кислоты были очищены перекристаллизацией из водного спирта и перегонкой под уменьшенным давлением; очищенные препараты имели следующие точки плавления: лауриновая кислота 43,5°; каприновая 30,3°—31,0°; каприловая 14°—14,5°. Кроме кривых, приведенных в теоретической части, мною были получены еще следующие данные.

ТАБЛИЦА 4.

Лауриновая к-та t=18°		Лауриновая к-та t=29°		Каприновая к-та t=25°	
10%с	Δ	10%с	Δ	10%с	Δ
0,312	0,1	0,77	0,32	0,43	0,50
0,625	0,2	0,96	0,80	0,87	1,28
0,936	1,7	1,93	6,36	1,73	4,57
1,25	4,3	3,87	14,60	3,46	11,67
2,5	12,4	7,75	24,15	6,92	19,95
5,0	21,8	—	—	21,3	35,34
нас. (5,8 · 10 ⁻⁶) 23,7					

Укажем теперь еще вкратце, как из найденных на опыте Δ , с кривых могут быть вычислены постоянные ур. (12) и (12а). Напишем эти уравнения в таком виде

$$\Delta' = \frac{\Delta}{A} = -lg(1-x) - a''x^2$$

$$c' = Bc = \frac{x}{1-x} 10^{-2a''x}$$

Обозначим через $x_{0,8}$ корень уравнения $\Delta' = 0,8$, через $c'_{0,8}$ соответствующее значение c и через c'' отношение $c':c'_{0,8}$. Нанесем теперь на миллиметровую бумагу семейство Δ', c'' кривых, соответствующих различным значениям a'' ($a'' = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; \infty$); все кривые этого семейства проходят через точку $\Delta' = 0,8; c'' = 1$. Постоянная A равна $\frac{RT}{0,434 s_{\infty}}$; можно принять, что величина s_{∞} для всех исследованных кислот имеет то же значение. Допущение это, строго доказуемое для случая кислот, исследованных Шишковским ($C_3—C_6$), дает во всяком случае достаточное приближение и для высших гомологов. Таким образом, постоянную A можно вычислить из постоянной b в уравнении Шишковского; при 18° в абс. ед. получается $A = 30,0$ ¹⁾. Дальнейший расчет может быть теперь произведен следующим образом. Наблюдаемые значения Δ делятся на A , и графически определяется значение c ($c_{0,8}$), при ко-

¹⁾ У Шишковского $b = 411$ и $\gamma_0 = 1000$; отсюда $A = 0,411 \times 72,87 = 29,95$; $s_{\infty} = \frac{2,302 \cdot 8,319 \cdot 291 \cdot 10^7}{29,95} = 18,6 \cdot 10^8$; $\Gamma_{\infty} = 5,37 \cdot 10^{-10}$.

тором $\Delta' = \frac{\Delta}{A} = 0,8$. Если разделить теперь все значения c на $c_{0,8}$, то из наблюдаемой Δ , с кривой мы получим Δ', c'' кривую; определив графически ее положение в семействе Δ', c'' кривых нетрудно найти с достаточной точностью значение постоянной a'' . После этого из ур. (12) можно уже найти величину $x_{0,8}$, а из нее с помощью ур. (12а) и величину $c'_{0,8}$; отношение $c'_{0,8}:c_{0,8}$ определяет величину постоянной B .

Опыты с сокращением поверхности производились следующим образом. Исследуемый раствор помещался в коническую колбу, к которой сбоку был припаян стеклянный шарик с трубкой, как в адсорбционном приемнике Фрезениуса. Трубка была закрыта каучуком с краном. В начале опыта большая часть раствора всасывалась в шар, кран закрывался, и вся система оставлялась в покое на 24 часа, чтобы в поверхностном слое установилось равновесие. После этого в колбу вводился измерительный прибор, кран открывался, и жидкость устремлялась вверх, сокращая свою поверхность. Через 1/2 минуты после открытия крана можно было уже измерить значение поверхностного натяжения, быстро возрастающее со временем. Отношение величины поверхности, покрытой адсорбированным слоем до и после сокращения, при такой постановке опыта не может быть точно определено; так как этот слой покрывает и часть поверхности стекла. Некоторое представление о величине этого отношения мы получаем, сравнивая величины свободной поверхности раствора до и после сокращения.

Приведем здесь результаты одного ряда таких опытов; величины поверхности до и после сокращения равнялись соответственно 30 и 20,5 см.². Значения Δ_1 относятся к первоначальной, значения Δ_2 к сократившейся поверхности.

ТАБЛИЦА 5.

Лауриновая кислота t=14°

10%с	Δ_1	Δ_2
0,36	0,08	0,21
0,48	0,36	0,88
0,60	0,40	1,82
0,72	0,43	3,5
0,84	0,57	7,8
0,96	1,18	16,3
1,20	3,00	21,1
1,44	4,30	25,4
1,80	5,56	24,9

Выводы

Отклонение формы капиллярных кривых высших кислот, вплоть до лауриновой кислоты, от формы кривых, которые наблюдаются у низших кислот, обуславливаются действием притягательных сил между длинными углеводородными цепями; слои, которые образуются благодаря адсорбции на поверхности растворов, с удлинением цепи, все более и более приближаются по своим свойствам к тем слоям, которые можно получить, нанося на поверхность воды жирные кислоты с еще более длинными цепями, в воде уже нерастворимые. Вводя в уравнение Ш и ш к о в с к о г о член, выражающий количественно действие этих притягательных сил, можно получить уравнение, с достаточной точностью выражающее все наблюдаемые капиллярные кривые и позволяющее предсказать возникновение конденсационных явлений в поверхностном слое в случае высших гомологов. На ряду с этими конденсационными явлениями полная теория должна еще принять во внимание и явления полимеризации молекул, также происходящие в поверхностном слое.

Большая часть описанных в этой части работы опытов была выполнена еще в 1920 году в лаборатории физической химии Одесского университета.

Москва.

Химический Институт В.С.Н.Х.
имени Л. Карпова.