

К вопросу о строении поверхностного слоя.

Часть V.

Об одном способе проверки уравнения Гиббса.

А. Фрумкина.

Опытная проверка уравнения Гиббса сопряжена, как известно, с довольно значительными трудностями. Для случая границы между воздухом и жидкостями только Доннату и Бэркеру¹⁾, работавшим с растворами нониловой кислоты, удалось получить сколько нибудь удовлетворительное согласие между теорией и опытом. Проверка эта может быть, однако, очень просто выполнена, если воспользоваться такими веществами, которые, подобно лауриновой кислоте, соединяют высокую капиллярную активность с очень малой растворимостью в воде. Если нанести на поверхность подкисленной воды некоторое количество лауриновой кислоты, растворенной в петролейном эфире, то слой лауриновой кислоты, остающийся после испарения эфира, исчезает лишь очень медленно, в чем можно убедиться, наблюдая значение потенциала в пространстве над водой (см. ч. IV). Для промежутка времени, не превышающего минуту, этот слой можно считать практически нерастворимым. Если наносить петролейный эфир по каплям, то наблюдается следующее. До тех пор, пока поверхность не насыщена и поверхностное натяжение понижается лауриновой кислотой, каждая капля растягивается в плоский диск, от краев которого непрерывно отрываются маленькие капельки, пока вся капля не исчезнет без остатка. Если же нанести каплю раствора на поверхность, уже насыщенную, то петролейный эфир спокойно испаряется; измеряя время испарения с помощью секундомера можно очень резко определить момент насыщения, и таким образом я нашел, что для насыщения поверхности подкисленной воды, равной 201 кв. см. ($t=19^\circ$), требуется 14 капель раствора лауриновой кислоты, каждая капля которого содержит

$1,49 \cdot 10^{-6}$ гр. кислоты. Отсюда нетрудно вычислить значение Γ в гр. мол. на кв. см.:¹⁾

$$\Gamma = \frac{1,49 \cdot 10^{-6} \cdot 14}{201 \cdot 208} = 5,2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{гр. мол.}}{\text{см.}^2}$$

С другой стороны, как я показал в третьей части этой работы, можно предварительно растворить лауриновую кислоту в воде и, исходя из ее растворов, получить равновесные значения поверхностного натяжения, если только достаточно долго ждать, т. е. если выбрать как раз диаметрально противоположные условия опыта. В 3-ей части работы приведены три серии наблюдений, которые дают зависимость между концентрацией и поверхностным натяжением растворов лауриновой кислоты. Числа эти были нанесены на миллиметровую бумагу и по ним была графически вычислена величина $-\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c}$ для концентраций, близких к концентрации насыщенного раствора. Для $-\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c}$ получились следующие значения: 14,4; 12,6; 14,7, в среднем 13,9. Отсюда для адсорбированного количества по Гиббсу получается величина

$$-\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} = \frac{13,9}{292 \cdot 8,32 \cdot 10^7} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

В третьей части этой работы было показано, что γ , с кривая всех жирных кислот от масляной до лауриновой можно удовлетворительно выразить аналитически, принимая предельное значение Γ равным $5,4 \cdot 10^{-10}$. Я проделал, однако, указанное здесь вычисление, чтобы по возможности избежать каких бы то ни было теоретических представлений. Заметим еще, что по Гаркинсу и Робертсу²⁾ для каприновой кислоты, близкой по своим свойствам к лауриновой, предельное значение Γ (вычисленное) равно $5,5 \cdot 10^{-10}$. Мы видим таким образом, что согласие между наблюдаемым и вычисленными значениями во всяком случае вполне удовлетворительное. Описанный метод является несомненно простейшим и точнейшим методом проверки формулы Гиббса.

Москва
Химический Ин-тут В.С.Н.Х.
имени Л. Карпова.

¹⁾ Для стеариновой кислоты таким же методом получается $\Gamma = 7,3 \cdot 10^{-10}$, в то время как точное значение по Адаму равно $7,9 \cdot 10^{-10}$. Метод этот применим и к другим поверхностям; так, пользуясь им, я нашел, что 1 кв. см. поверхности ртути насыщается $4,8 \cdot 10^{-10}$ гр. мол. иодоформа.

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 44, 653 (1922).