

1925

О правиле Траубе в применении к явлениям распределения.

А. Фрумкина.

Когда какое-нибудь вещество распределяется между двумя фазами, то коэффициент распределения K равен $e^{\frac{W}{RT}}$, где W есть работа, которую мы можем выиграть, перенося грамм-молекулу вещества из одной фазы в другую. Если обозначить через W_{CH_2} величину работы, соответствующую одной группе CH_2 , то для членов гомологического ряда в первом приближении должно иметь место следующее соотношение

$$W_n = W_1 + (n-1) W_{CH_2},$$

где W_n есть работа, соответствующая n -тому члену. Величина W_n должна поэтому расти с длиной цепи в арифметической, а величина K в геометрической прогрессии. Если этот ход мыслей применить к вопросу о распределении вещества между серединой раствора и поверхностью, как это сделал уже Лэнгмюир, то получается известное правило Траубе о возрастании адсорбируемости в гомологических рядах; на явления распределения между двумя фазами это рассуждение, насколько я знаю, еще не было распространено ¹⁾. В литературе имеются несколько серий наблюдений, позволяющие проверить эти соображения. Результаты этих наблюдений здесь сопоставлены.

¹⁾ Фюнер (Ber. 57, 510, 1924) указал на аналогичную правилу Траубе закономерность для падения растворимости в воде в гомологических рядах, не дав ей теоретического истолкования. Нетрудно формулировать условия, которые должны быть выполнены для того, чтобы такая закономерность имела бы место; на хорошо известном примере двухосновных кислот мы видим, что эти условия во всяком случае не всегда выполняются. Зато отношение растворимостей в двух растворителях действительно должно изменяться в каждом гомологическом ряду в геометрической прогрессии.

Вода/хлопковое масло ¹⁾

	K
CH_3OH	103,6 } 3,66
C_2H_5OH	28,3 } 4,42
C_3H_7OH	6,41 } 3,77
изо- C_4H_9OH	1,70 } 3,62
изо- $C_5H_{11}OH$	0,47 }

Пары/вода (100°) ³⁾

	K
CH_3OH	10,9 } 0,71
C_2H_5OH	15,4 } 0,73
C_3H_7OH	20,9 } 0,50
C_4H_9OH	41,5 } 0,83
изо- $C_5H_{11}OH$	49,6 }

Вода/бензол ²⁾

	K
CH_3COOH	18,2 } 5,16
C_2H_5COOH	3,57 } 3,85
C_3H_7COOH	0,929 } 3,47
C_4H_9COOH	0,0268 } 4,32
$C_5H_{11}COOH$	0,0062 }

Пары/вода (100°) ⁴⁾

	K
$HCOOH$	0,38 } 0,60
CH_3COOH	0,64 } 0,50
C_2H_5COOH	1,28 } 0,64
C_3H_7COOH	2,00 } 0,56
C_4H_9COOH	3,57 }

Данные, относящиеся к распределению между паром и водой, позволяют сделать некоторые выводы, имеющие значение для теории адсорбции. А именно, из данных Дюкло следует, что при перенесении группы CH_2 из середины жидкости в пространство, наполненное паром, силы сцепления, действующие между частицами жидкости, производят работу W , равную $-RT \ln 0,62$, т. е. 350 малым калориям (число 0,62 взято, как геометрическое среднее из всех приведенных значений K). Из измерений же Ребиндера ⁵⁾, который определял поверхностные натяжения растворов жирных кислот при температурах, доходящих до 100°, следует, что адсорбируемость масляной кислоты превышает адсорбируемость пропионовой при 100° в 2,4 раза; отсюда для работы адсорбции W'' , которую производят силы сцепления, выдавливая группу CH_2 из середины раствора на его поверхность, получается значение, равное 650 мал. кал. Если мы вычтем величину W из W'' , то мы получим $W' = 300$ мал. кал., т. е. величину той работы, которую нужно затратить, чтобы удалить группу CH_2 с поверхности воды в пространство, наполненное паром. Эта работа положительна, иначе говоря, углеводородная цепь притягивается поверхностью

¹⁾ Роф и Рид. Journ. Am. Chem. Soc. 38, 2316 (1916).

²⁾ Броун и Бэри. Journ. Chem. Soc. 123, 2430 (1923). Жирные кислоты в бензоле ассоциированы, так что закон распределения в его простейшей форме неприменим, приведенные здесь значения K соответствуют концентрации бензольной фазы, равной 0,1 норм.

³⁾ Дюкло. Ann. chim. et phys. (5) 14, 310 (1878).

⁴⁾ Дюкло. Ann. Inst. Pasteur 9, 267 (1895); ср. также Апсон, Плам и Шотт. Journ. Am. Chem. Soc. 39, 731 (1917).

⁵⁾ Zeitsch. f. physik. Chem. 111, 447 (1924).

воды, а отсюда следует, что она должна лежать всей своей длиной на поверхности, пока для этого есть достаточно места. Этим доказывается правильность первоначального представления Лэнгмюра, которое потом оспаривалось Адамом¹⁾. Для комнатной температуры этот расчет нельзя провести количественно, так как при этой температуре упругость паров жирных кислот (или спиртов) над их водными растворами не были измерены, — но из возрастания растворимости в воде в ряду метан—этан—пропан можно заключить, что при комнатной температуре величина W , повидимому, отрицательна, так что W'' даже больше, чем W' .

Москва.

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

¹⁾ Proc. Roy. Soc. (A), 101, 527 (1922).