

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ НА РТУТИ В СПИРТОВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Р. С. Майзлит, И. П. Твердовский и А. Н. Фрумкин

Изучение адсорбции этилового спирта из спиртоводных растворов, насыщенных солью, на границе с ртутью при различных ее поляризациях, с одной стороны, и на границе с воздухом, — с другой, позволяет изучить влияние электрического поля на адсорбцию органических молекул и провести сравнение структур поверхностного слоя на обеих границах раздела.

Гиббс установил соотношения, позволяющие определить величины адсорбции на границе раздела двух фаз по изменению пограничного натяжения с составом системы. Для получения определенных численных значений поверхностного избытка или адсорбции Γ какого-либо компонента необходимо выбрать положение границы раздела в неоднородной области между двумя объемными фазами. Общее уравнение Гиббса применимо к любому положению этой поверхности раздела. Обычно применяемое адсорбционное уравнение Гиббса является частным случаем общего уравнения, который соответствует такому положению делящей поверхности, когда поверхностный избыток одного из компонентов равен нулю.

Для границы со ртутью изменение пограничного натяжения с активностью поверхностно-активного вещества может быть определено из электрокапиллярных измерений. Этот метод и был использован нами в настоящей работе.

Имеющиеся в литературе данные по электрокапиллярным измерениям относятся к спиртоводным растворам, равноконцентрированным относительно соли, в то время как применение уравнения Гиббса для расчета адсорбции требует постоянства активности соли. Кроме того, при расчете адсорбции поверхностно-активного вещества влиянием соли на активность спирта либо пренебрегали совсем, либо считали его незначительным и пользовались при расчете величиной активности изучаемого компонента в соответствующей двойной системе без соли. На это обстоятельство уже указывалось в одной из наших работ [1]. Из-за отсутствия в литературе данных по активности спирта в таких тройных системах, в которых активность соли была бы постоянна, расчеты адсорбции не могли быть проведены с достаточной точностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрокапиллярные измерения производились нами в спиртоводных растворах, насыщенных солью, в которых одновременно была также определена активность спирта и воды [2], так как присутствие соли изменяет активность обоих компонентов раствора. В качестве электролитов были избраны NaCl и NH_4Cl , которые заметно растворяются в концентрированных спиртовых растворах, а NH_4Cl — и в безводном спирте. Соль вводилась в раствор до состояния насыщения в присутствии твердой фазы. Все измерения производились при 30°C . В этих условиях NaCl и NH_4Cl в твердой фазе не образуют гидратов и сольватов, и, таким образом, в системе всегда осуществлялось равновесие относительно одинаковой по составу твердой фазы.

Поверхностное натяжение спиртоводных растворов на границе с воздухом измерялось для тех же растворов методом наибольшего давления пузырьков. Электрокапиллярные измерения производились при помощи капиллярного электрометра Гуи. Ртуть очищалась встряхиванием с хромовой смесью (3%-ный раствор бихромата калия в 15% H_2SO_4) в делительной воронке, затем тщательно промывалась водой и многократно пропускалась через колонку, заполненную подкисленным азотной кислотой 5%-ным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Тщательно промытая дистиллированной водой и высушенная ртуть затем дважды перегонялась. Очистка реактивов описана нами ранее [2]. Все опыты со спиртоводными растворами производились в термостате при температуре $30,00^\circ \pm 0,02^\circ \text{C}$.

Калибровка капилляра производилась при комнатной температуре, поправка на которую вводилась затем в формулу, по которой рассчитывалось пограничное натяжение. Калибровочная электрокапиллярная кривая измерялась в 1*N* растворе Na_2SO_4 относительно нормального каломельного электрода. Вспомогательным электродом при электрокапиллярных измерениях спиртоводных растворов служил хлор-серебряный электрод на основе платиновой спирали, впаянной в стеклянную трубку. Платиновая спираль серебрилась в растворе аргентоцианида калия, а затем хлорировалась по рецепту Кармоди [3]. Потенциал электрода проверялся относительно водородного электрода в 0,1*N* HCl и был равен $0,3510 + 0,0005 \text{ V}$.

Сосуд для электрокапиллярных измерений отличался от обычно применяемого наличием второй ячейки, соединенной с основной сифоном. Оба сосуда и сифон наполнялись исследуемым раствором. В основную ячейку через шлиф вводился капилляр электрометра, в дополнительную — хлорсеребряный электрод. Погрешность определения высоты ртутного столба, давящего на мениск ртути в капилляре, равна 0,4 мм, что составляет 0,10—0,15% измеряемой величины. Такова же относительная погрешность вычисляемой величины поверхностного натяжения. Воспроизводимость составляла в среднем 0,5 дин/см, что равно 0,2%.

Для измерения поверхностного натяжения на границе с воздухом мы пользовались прибором конструкции, предложенной М. Г. Воронковым [4], позволяющим продавливать пузырьки воздуха с очень малой скоростью, что достигается вращением поршня с винтовой нарезкой, присоединенного через тройник к капилляру. Для измерения давления служил спиртовый микроманометр.

Электрокапиллярные измерения спиртоводных растворов, насыщенных NaCl и NH_4Cl

Для случая спиртоводных растворов, насыщенных NaCl , нами были измерены электрокапиллярные кривые ряда растворов, содержащих от 0 до 84% спирта в растворителе. Электрокапиллярные кривые для более концентрированных относительно спирта растворов измерить не удалось из-за низкой электропроводности последних. Результаты измерений приведены на рис. 1. На оси абсцисс отложен потенциал ртути φ в вольтах относительно потенциала хлорсеребряного электрода в том же растворе ($\varphi = 0$ отвечает значению потенциала ртути, равному потенциалу вспомогательного электрода). На оси ординат отложено пограничное натяжение σ в дин/см. Каждая точка кривой отвечает среднему значению, найденному из двух-трех параллельных опытов. Верхняя кривая — электрокапиллярная кривая насыщенного водного раствора NaCl , ее мы будем называть основной или исходной кривой. Измерения производились в интервале от 0 до $-1,7 \text{ V}$. Положение катодного конца определялось наступающим электролизом раствора, положение анодного конца — наступающей при более положительных значениях φ неподвижностью мениска.

Из рис. 1 видно, что с ростом концентрации спирта в растворителе максимум соответствующей кривой понижается по величине по сравнению с максимумом исходной кривой, сдвигаясь одновременно влево относительно него, в сторону меньшего катодного потенциала ртути. Электрокапиллярная кривая становится все более несимметричной; срез распространяется на все большую часть кривой.

Пограничное натяжение при потенциалах более катодных, чем потенциал электрокапиллярного максимума, сильно уменьшается при возрастании содержания спирта, причем первые порции спирта, прибавленные к воде, сильно понижают пограничное натяжение, последующие — все меньше. Электрокапиллярные кривые для 56,8 и 77,2% спирта уже близки друг к другу. Кривая для 84,1% спирта обладает характерной особенностью: лишь в области электрокапиллярного максимума она лежит несколько

ниже предыдущей кривой. При всех остальных потенциалах она поднимается выше кривой для 77,2%, а при потенциалах, отвечающих анодному и катодному концам кривой, поднимается выше всех кривых.

Для системы этиловый спирт — вода — $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{насыщ.})}$ удалось измерить полную серию электрокапиллярных кривых растворов, содер-

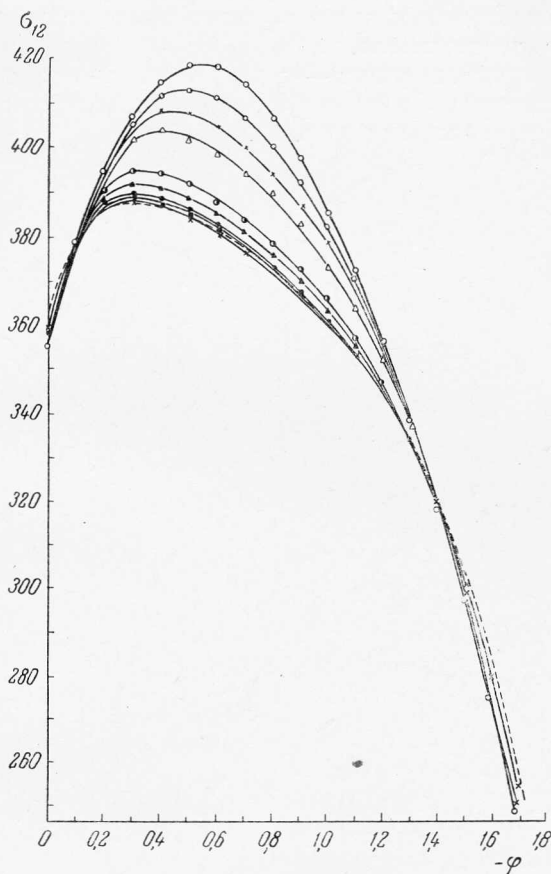


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые в спирто-водных растворах, насыщенных хлористым натрием: ○ — вода; □ — 1,9%; × — 3,5%; △ — 6,0%; ● — 13,7%; ▲ — 26,4%; ● — 42,6%; ■ — 56,8%; × — 77,2%; --- — 84,1% спирта в растворителе

жащих от 0 до 100% спирта в растворителе. В растворах, содержащих 93,7 и 99,8% спирта, наблюдалась малая подвижность ртутного мениска в капилляре.

Результаты измерений пограничного натяжения для этих растворов приведены на рис. 2 в тех же координатах. Электрокапиллярные кривые рассматриваемой системы совершенно аналогичны электрокапиллярным кривым спиртоводных растворов, насыщенных NaCl . Кривая для 85,3% спирта расположена в случае присутствия NH_4Cl так же, как кривая для 84,1% спирта предыдущей системы. Последующие две кривые растворов, содержащих 93,7 и 99,8% спирта, еще больше подчеркивают рассмотренную закономерность: чем меньше воды в растворе, тем выше его пограничное натяжение при потенциалах, отвечающих анодному и катодному концам электрокапиллярной кривой.

Поверхностное натяжение спиртоводных растворов, насыщенных NaCl и NH_4Cl , на границе с воздухом

Поверхностное натяжение на границе с воздухом измерялось нами методом наибольшего давления пузырьков при 30°C . Результаты измерений поверхностного натяжения водноспиртовых растворов, не содержащих соли и насыщенных NaCl и NH_4Cl , приведены на рис. 3. По оси ординат отложено поверхностное натяжение σ_{23} в дин/см, по оси абсцисс — весовой процент спирта в растворителе.

Для двойной системы спирт — вода наши данные сравнивались с результатами Моргана и Найдила [5], полученными по методу взвешивания капель (верхняя кривая рис. 3).

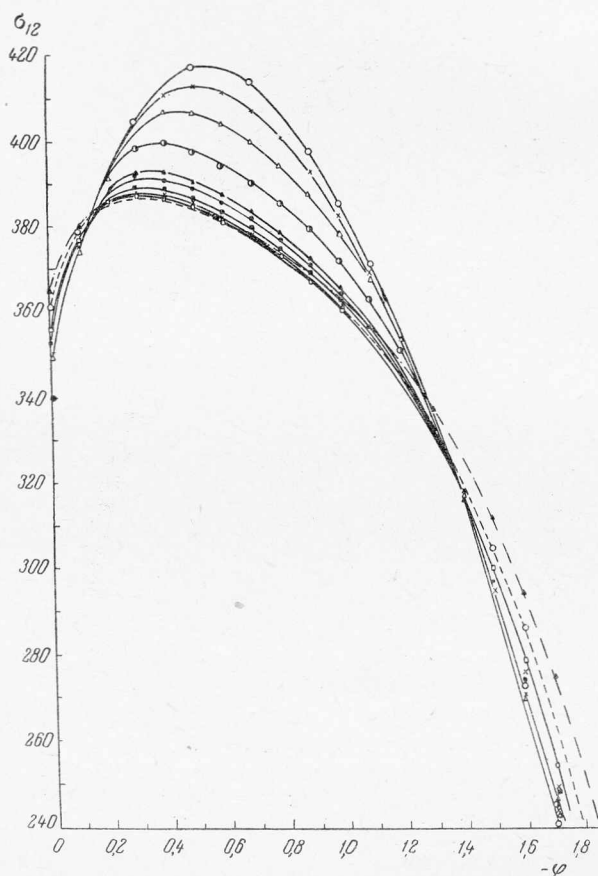


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые в спиртоводных растворах, насыщенных хлористым аммонием; $\circ$ — вода; $\times$ — 3,0%; Δ — 6,8%; $\bullet$ — 15,1%; $\blacktriangle$ — 26,8%; $\bullet$ — 47,2%; $\blacksquare$ — 60,2%; $\times$ — 68,2%; $\square$ — 85,3%; $\circ$ — 93,7%; $\blacktriangle$ — 99,8% спирта

Как видно из рис. 3, соль повышает поверхностное натяжение воды, причем действие NaCl выражено сильнее, чем действие NH_4Cl .

При 30°C $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 71,2$ дин/см; $\sigma_{\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}} (\text{насыщ.}) = 80,2$ дин/см и $\sigma_{\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}} (\text{насыщ.}) = 78,6$ дин/см.

Спирт и соль влияют на поверхностное натяжение воды по-разному: спирт, являясь веществом поверхностно-активным, понижает σ воды; соль же, напротив, повышает поверхностное натяжение. Одновременно, повышая активность спирта, введение солей приводит к увеличению его адсорбции и дополнительному снижению поверхностного натяжения. Кривые, приведенные на рис. 3, передают суммарное действие соли.

Как видно из рисунка, влияние высаливания спирта солью сказывается сильнее, чем непосредственное повышение поверхностного натяжения, вызванное отрицательной адсорбцией соли, так как кривые для растворов, содержащих соль, расположены, за исключением начальной точки, ниже соответствующей кривой для двойной системы спирт — вода.

Чтобы исключить влияние высаливания спирта, значения поверхностного натяжения для различных растворов были нанесены на график относительно активности спирта в них. При этом получились кривые, изображенные на рис. 4. Из рис. 4 ясно видно действие солей на поверхностное

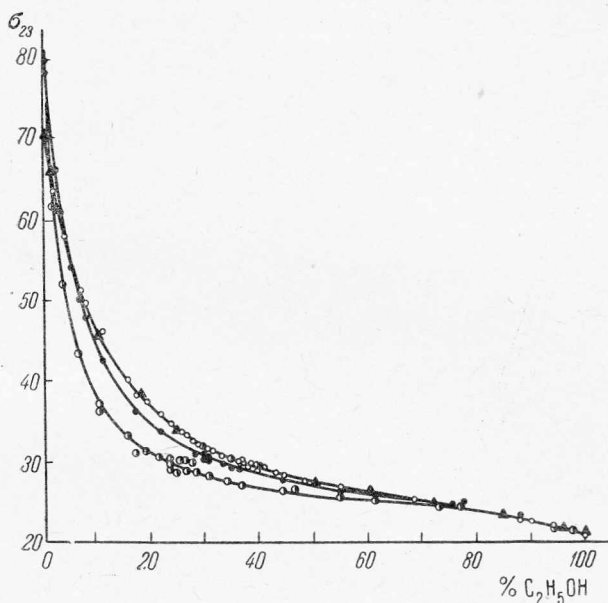


Рис. 3. Поверхностное натяжение на границе с воздухом: ○ — система спирт — вода (наши данные); ▲ — данные Моргана и Найдила; ● — система спирт — вода — хлористый аммоний; ◼ — система спирт — вода — хлористый натрий

натяжение спиртоводных растворов при постоянной активности спирта. Обе соли, как NaCl, так и NH_4Cl , повышают поверхностное натяжение спиртоводных растворов подобно тому, как они повышают его в случае чистой воды, и в случае спиртоводных растворов действие NaCl выражено сильнее, чем действие NH_4Cl .

Начиная с состава растворов, активность спирта в которых превышает 0,3, различие в действии солей перестает обнаруживаться. В растворах же с активностью спирта, превышающей 0,6, действие солей не сказывается совсем в связи с падением растворимости соли.

Расчет адсорбции этилового спирта на ртути

Уравнение, соответствующее общему условию равновесия по Гиббсу при $T = \text{const}$, имеет вид:

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение, Γ_i — величина адсорбции i -х компонентов раствора, μ_i — их химические потенциалы.

Применив теорию Гиббса к поверхностному равновесию на границе раствор — ртуть, один из нас [6] вывел следующее адсорбционное уравнение:

$$d\sigma = - \Gamma_{Hg} d\mu_{Hg} - \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \Gamma_{Hg_2^{++}} d\mu_{Hg_2^{++}} - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (2)$$

в котором смысл величин ясен из вышесказанного. В случае чистой ртути $d\mu_{\text{Hg}} = 0$.

Выберем положение границы раздела таким, чтобы $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Тогда

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2^{++}} d\mu_{\text{Hg}_2^{++}} - \sum_i \Gamma_i^{(1)} d\mu_i, \quad (3)$$

$\Gamma_i^{(1)}$ — адсорбция при выборе положения делящей поверхности, отвечающем $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Величины $\Gamma_i^{(1)}$ обозначают количества молей всех компонентов, которые должны быть введены в раствор при увеличении по-

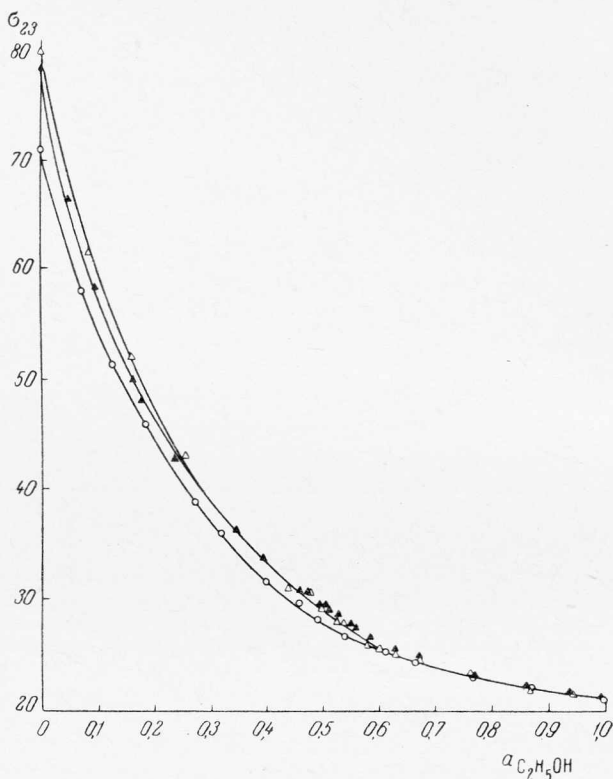


Рис. 4. Влияние солей на поверхностное натяжение спиртоводных растворов на границе с воздухом в зависимости от активности спирта: ○ — спирт — вода; ▲ — спирт — вода — NH_4Cl ; Δ — спирт — вода — NaCl

верхности ртути на 1 см^2 , с тем чтобы концентрация соответствующих веществ в растворе не изменилась.

Введение ионов Hg_2^{++} в раствор при увеличении поверхности должно компенсировать изменение концентрации, связанное с зарядением поверхности раздела ртуть — раствор. Если обозначить через ε плотность заряда на этой границе раздела, то

$$\Gamma_{\text{Hg}_2^{++}} = \frac{\varepsilon}{2F}. \quad (4)$$

Вместо величины $d\mu_{\text{Hg}_2^{++}}$ можно ввести в уравнение (3) величину $d\varphi$, где φ — разность потенциалов между ртутью и раствором, измеренная относительно любого постоянного электрода сравнения

$$d\mu_{\text{Hg}_2^{++}} = 2Fd\varphi. \quad (5)$$

Из (3), (4) и (5) следует, что

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \sum_i \Gamma_i^{(1)} d\mu_i. \quad (6)$$

Уравнение (6) удобно применять к результатам электрокапиллярных измерений в разбавленных растворах. Сравнивая величины σ при условии постоянства φ и величины μ_i для всех компонентов, кроме одного, трудно найти величину $\Gamma^{(1)}$ для этого компонента.

Однако уравнение это не применимо к концентрированным растворам и, в частности, к случаю перехода от одного растворителя к другому, так как в этом случае потенциалы электродов сравнения не могут быть сопоставлены друг с другом и, следовательно, не может быть выполнено условие их постоянства.

Если пользоваться постоянным электродом сравнения, вынесенным из раствора, как это делали, например, А. Н. Фрумкин [7] и Окрент [8], то возникают трудности, связанные с невозможностью вычисления потенциалов на границе двух растворов различного состава, когда оба они не являются разбавленными растворами в одном и том же растворителе. Поэтому для применения к концентрированным системам уравнению (3) необходимо придать другую форму.

Проведем эти преобразования для случая рассматриваемой нами системы, в состав которой входят вода, спирт, ионы ртути, натрия (или NH_4 и хлора). В этом случае

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2}^{(1)} d\mu_{\text{Hg}_2} - \Gamma_{\text{Cl}^-}^{(1)} d\mu_{\text{Cl}^-} - \Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)} d\mu_{\text{Na}^+} - \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{(1)} d\mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}. \quad (7)$$

Так как сумма всех зарядов в поверхностном слое равна нулю, то

$$\Gamma_{\text{Cl}^-}^{(1)} = 2\Gamma_{\text{Hg}_2}^{(1)} + \Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)}.$$

Если ввести это выражение в уравнение (7), получим

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2}^{(1)} d\mu_{\text{Hg}_2} - 2\Gamma_{\text{Hg}_2}^{(1)} d\mu_{\text{Cl}^-} - \Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)} d\mu_{\text{Cl}^-} - \Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)} d\mu_{\text{Na}^+} - \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{(1)} d\mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}};$$

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2}^{(1)} (d\mu_{\text{Hg}_2} + 2d\mu_{\text{Cl}^-}) - \Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)} (d\mu_{\text{Cl}^-} + d\mu_{\text{Na}^+}) - \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{(1)} d\mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}.$$

Перейдем теперь от химических потенциалов ионов к химическим потенциалам молекул:

$$d\mu_{\text{Hg}_2} + 2d\mu_{\text{Cl}^-} = d\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2},$$

$$d\mu_{\text{Na}^+} + d\mu_{\text{Cl}^-} = d\mu_{\text{NaCl}},$$

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2}^{(1)} d\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)} d\mu_{\text{NaCl}} - \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{(1)} d\mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}. \quad (8)$$

Предположим, что измерение потенциала производится не против постоянного электрода сравнения, а против электрода, обратимого относительно аниона хлора и погруженного в тот же раствор, как это имело место в нашей работе. Тогда, если мы сохраним прежнее обозначение для величин разности потенциалов между ртутью и электродом сравнения φ , то

$$d\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 2Fd\varphi. \quad (9)$$

Так как уравнение (4) сохраняет силу и в нашем случае, то из уравнений (4), (8) и (9) получается

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \Gamma_{\text{Na}^+}^{(1)} d\mu_{\text{NaCl}} - \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{(1)} d\mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}. \quad (10)$$

Применение уравнения (10), в отличие от уравнения (6), уже не ограничено условиями разбавленности раствора.

Поскольку в наших опытах исследуемый раствор был насыщен относительно NaCl (или NH_4Cl), то химический потенциал этого вещества в различных растворах оставался постоянным и равным химическому потенциалу его в твердой фазе:

$$d\mu_{\text{NaCl}} = 0.$$

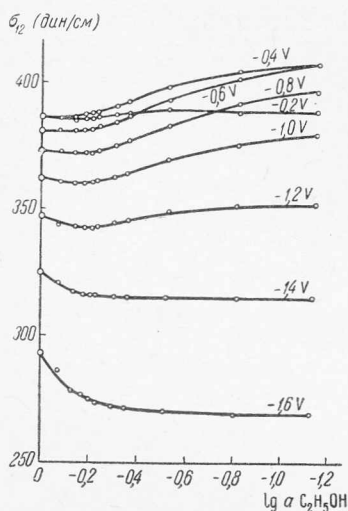


Рис. 5. Кривые зависимости пограничного натяжения от $\lg a$ спирта для системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$

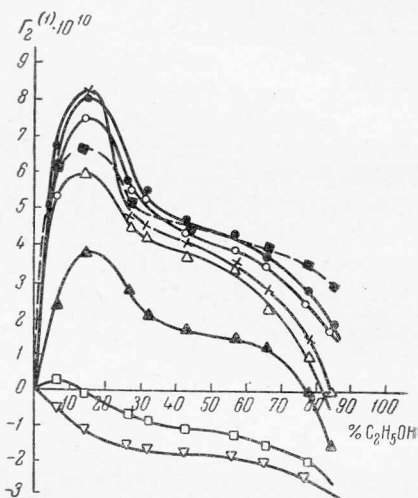


Рис. 6. Изотермы адсорбции при различных потенциалах для системы спирт — вода — хлористый натрий: ○ — 0,4; ● — 0,6; × — 0,8; △ — 1,0; ▲ — 1,2; □ — 1,4; ▽ — 1,6 В; • — $\varphi_{\text{макс}}$

Отсюда следует, что $d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{(1)} d\mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, а при постоянном потенциале φ

$$\Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{(1)} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}\right)_{\varphi}. \quad (11)$$

или

$$\Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{(1)} = -\frac{1}{2,303RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lg a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}\right)_{\varphi}.$$

В случае расчета адсорбции на незаряженной ртутной поверхности из значений пограничного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой (в точке нулевого заряда ртути) при различных активностях спирта в растворе потенциал φ не остается постоянным, так как он (потенциал нулевого заряда) зависит от концентрации спирта в растворе.

Однако следующее уравнение показывает справедливость применения уравнения Гиббса и для этого случая:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial a}\right)_{\varphi=\varphi_{\text{макс}}} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a}\right)_{\varphi=\text{const}} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{a=\text{const}} \frac{\partial \varphi_{\text{макс}}}{\partial a}. \quad (12)$$

Так как в максимуме электрокапиллярной кривой $(\partial\sigma/\partial\varphi)_{a=\text{const}} = 0$, то второе слагаемое в правой части уравнения (12) исчезает. В результате $(\partial\sigma/\partial a)_{\varphi=\varphi_{\text{макс}}} = (\partial\sigma/\partial a)_{\varphi=\text{const}}$.

Величины адсорбции спирта вычислялись по уравнению (14) графическим методом из наклона кривых зависимости пограничного натяжения от $\lg a$ спирта (при постоянном φ) в присутствии NH_4Cl , изображенных на рис. 5. Аналогичная форма кривых наблюдается для растворов, содержащих NaCl . Точность определения адсорбции составляет примерно 10%.

На рис. 6 представлены изотермы адсорбции этилового спирта при различных потенциалах для тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NaCl}_{(\text{насыщ.})}$; на рис. 7 — аналогичные изотермы в координатах адсорбции — весовой процент спирта в растворителе для тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{насыщ.})}$.

Пунктиром на обоих рисунках показаны кривые, соответствующие адсорбции при потенциалах электрокапиллярного максимума, т. е. на незаряженной ртутной поверхности.

Значение адсорбции, вычисленное из наклона кривой $\sigma_{\text{макс}} - \lg a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, наиболее удобно и правильно сравнивать с адсорбцией на границе раствор — воздух, так как в обоих случаях адсорбция происходит на незаряженной поверхности.

Адсорбция спирта на границе раствор — воздух рассчитывалась аналогично из наклона кривых $\sigma_{23} - \lg a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ как для спиртоводных растворов, не содержащих соли, так и для обеих тройных систем. Лишь в последних двух случаях получаются значения адсорбции, которые могут быть сравнены со значениями адсорбции спирта на незаряженной ртутной поверхности.

Изотермы адсорбции спирта на границе с воздухом в координатах адсорбция — весовой процент спирта в растворителе изображены на рис. 8. Величины адсорбции, находимые по уравнению (11), не всегда соответствуют обычному представлению о величине поверхностного избытка.

Так, как видно из рис. 6 и 7, при потенциалах $-1,4$ и $-1,6$ В в концентрированных относительно спирта растворах наблюдается значительная отрицательная адсорбция спирта. Отрицательной адсорбции спирта соответствует, очевидно, положительная адсорбция воды. Действительно, если провести поверхность раздела так, чтобы гиббсовская адсорбция спирта (а не воды) равнялась нулю, то адсорбция воды выразится как $\Gamma_2^{(2)}$.

Величины адсорбции воды на заряженной ртутной поверхности были рассчитаны нами для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{насыщ.})}$ из наклона кривых $\sigma_{12} - \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$. Результаты расчета адсорбции воды приведены в табл. 4.

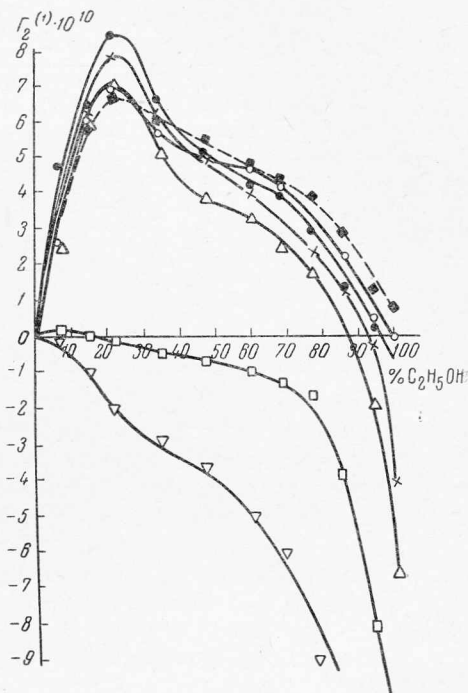


Рис. 7. Изотермы адсорбции при различных потенциалах для системы спирт — вода — хлористый аммоний: $\circ$ — 0,4; $\bullet$ — 0,6; $\times$ — 0,8; Δ — 1,0; $\square$ — 1,4; ∇ — 1,6 В; $\circ - \circ$ — $\varphi_{\text{макс}}$

Таблица 1

Адсорбция воды из спиртоводных растворов, насыщенных NH_4Cl , на границе со ртутью

Состав растворителя		Потенциал в вольтах						
		-0,2	-0,4	-0,6	-0,8	-1,2	-1,5	-1,7
Вес. % спирта	Вес. % воды	Адсорбция воды $\Gamma_1^{(2)} \cdot 10^{10}$ г-молей/см ²						
6,8	93,2	-37,4	-151,0	-476,0	-152,0	—	+23,4	—
26,8	73,2	-28,8	-99,7	-73,7	-50,4	-38,3	+17,5	+21,3
34,8	65,2	-23,2	-30,1	-53,2	-42,5	-30,5	+14,5	+19,5
60,2	39,8	-8,3	-10,9	-18,2	-14,7	-13,0	+11,0	+14,4
77,0	23,0	-1,3	-4,1	-3,4	-3,0	-0,9	+6,7	+8,9
85,3	14,7	+0,05	-0,6	0	0	+0,3	+4,6	+5,9

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все изотермы адсорбции этилового спирта на ртути, изображенные на рис. 6 и 7, за исключением кривых, отвечающих потенциалам $-1,4$ и $-1,6$ В, имеют характерную форму: после крутого подъема вверх кривая достигает максимума, различного по величине для разных потенциалов, и затем опускается вниз до

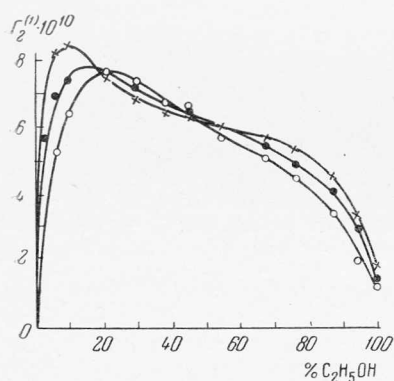


Рис. 8. Изотермы адсорбции спирта на границе раствор — воздух: ○ — спирт — вода; ● — спирт — вода — NH_4Cl ; × — спирт — вода — NaCl

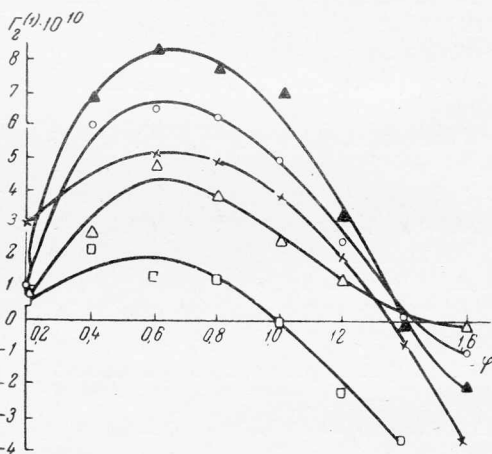


Рис. 9. Адсорбция спирта на границе ртуть — раствор в зависимости от потенциала (система $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$): Δ — 6,8%; ○ — 15,19; ▲ — 26,8%; × — 47,2%; □ — 85,3% спирта

значения адсорбции, равного $4,5 \cdot 10^{-10}$ — $5,5 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см². При средних концентрациях спирта наблюдается очень пологий участок кривой, за которым, начиная с 60% спирта в растворителе, адсорбция снова уменьшается.

Изотермы адсорбции спирта из растворов, насыщенных NaCl , достигают максимума при 13% спирта, а для растворов, насыщенных NH_4Cl , при 22% спирта в растворителе. Максимальное значение адсорбции достигается при потенциалах $-0,6$ и $-0,8$ В и равно для обеих систем приблизительно $8,4 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см².

В области очень концентрированных спиртовых растворов ($>90\%$ спирта) изотермы адсорбции для потенциалов $-0,8$ и $-1,0$ В переходят в сторону отрицательных значений адсорбции, для $-1,4$ и $-1,6$ В кривые лежат почти полностью в области отрицательной адсорбции.

Уже из рассмотрения систем электрокапиллярных кривых (рис. 1 и 2) следовало, что при прибавлении к спирту воды поверхностное натяжение при больших катодных потенциалах ртути в капилляре не возрастало, как можно было ожидать, а падало. Из этого факта следует, что при сильной катодной поляризации ртутного мениска вода адсорбируется положительно из спиртовых растворов. Аналогичное явление наблюдается и на анодном конце электрокапиллярной кривой, но выражено оно значительно слабее.

Положительная адсорбция воды из спиртоводных растворов обусловлена высокой полярностью воды, значительно превышающей полярность спирта, как видно из значений диэлектрических постоянных

$$D_{\text{H}_2\text{O}}^{30^\circ} = 76,8; \quad D_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{30^\circ} = 27,4.$$

Поэтому при потенциалах ртути, значительно удаленных от потенциала электрокапиллярного максимума, т. е. в тех случаях, когда плотность зарядов двойного электрического слоя на границе ртуть — раствор велика, происходит адсорбция полярных молекул воды, втягивающихся в пограничную область зарядами двойного электрического слоя.

Адсорбция спирта в зависимости от потенциала для растворов, насыщенных NH_4Cl , с различным содержанием спирта в растворителе представлена на рис. 9. Для растворов, содержащих NaCl , наблюдается аналогичная система кривых.

Из рассмотрения кривых, изображенных на рис. 9, следует, что адсорбция спирта с увеличением катодного потенциала ртути растет, достигает наибольшего значения при потенциалах, лежащих в области электрокапиллярного максимума, и затем уменьшается, переходя в отрицательную адсорбцию.

Отрицательная адсорбция спирта — десорбция его с поверхности ртути — начинается для растворов со средним содержанием спирта при потенциалах, близких к $-1,4\text{V}$, а для растворов, содержащих больше 60% спирта, при потенциалах $-1,2$ и $-1,3\text{V}$. Для 85% спиртового раствора, насыщенного NH_4Cl , десорбция спирта начинается при потенциале $-1,0\text{V}$. Величина отрицательной адсорбции спирта увеличивается с ростом его концентрации в растворе.

Адсорбция воды в зависимости от потенциала представлена на рис. 10, из которого видно, что с увеличением количества воды в растворе увеличивается ее положительная адсорбция при больших катодных потенциалах ртути. Потенциал начала положительной адсорбции смещается по мере возрастания концентрации воды (уменьшение содержания спирта) в сторону больших катодных потенциалов. Таким образом чем меньше воды в растворе, тем при меньшем катодном потенциале начинается ее положительная адсорбция. Величина положительной адсорбции воды возрастает с ростом ее концентрации.

Изотермы адсорбции спирта на границе раствор — незаряженная ртуть изображены на рис. 11, из которого видно, что адсорбция спирта из растворов, насыщенных NaCl , растет быстрее, чем из растворов, насыщенных NH_4Cl . Для первых максимум адсорбции достигается при 13% спирта, для вторых — лишь при 22% спирта в растворителе. Величина адсорбции в максимуме для обеих систем одинакова.

Адсорбция спирта на границе раствор — незаряженная ртуть сравнивалась с адсорбцией на границе раствор — воздух. На рис. 8 изображены изотермы адсорбции спирта на границе с воздухом для двойной системы спирт — вода и для обеих исследованных тройных систем.

В случае двойной системы изотерма адсорбции довольно круто поднимается вверх, достигает максимума при 22 вес. % спирта (10% молярных), что согласуется с данными Вин-Джонса [9]. Далее на кривой наблюдается

почти линейное снижение адсорбции, за которым следует более крутой спад. Максимум адсорбции равен $7,6 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см².

Адсорбционная кривая, вычисленная Батлером и Вайтманом [10], имеет аналогичный вид, но максимум адсорбции по их данным имеет место при 15 мол. % спирта. Величина адсорбции в максимуме, по данным Ватлера и Вайтмана, близка к нашей и равна $6,9 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см².

Изотерма адсорбции спирта из спиртоводных растворов, насыщенных NaCl и NH₄Cl, изображены на том же рисунке. В случае присутствия соли адсорбция растет с возрастанием концентрации спирта в растворе значительно быстрее. В случае растворов, содержащих NaCl, максимальное

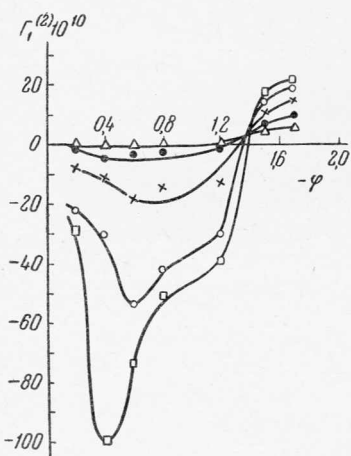


Рис. 10. Адсорбция воды на границе ртуть — раствор в зависимости от потенциала (система $C_2H_5OH-H_2O-NH_4Cl$): Δ —14,7%; $\bullet$ —23,0%; $\times$ —39,8%; $\circ$ —65,2%; $\square$ —73,2% воды

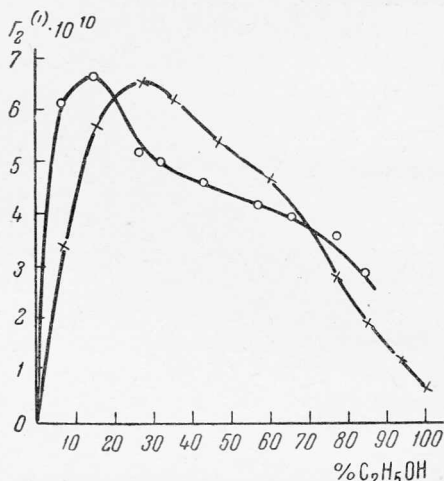


Рис. 11. Адсорбция спирта на границе незаряженная ртуть — раствор; $\circ$ — спирт — вода — NaCl; $\times$ — спирт, — вода — NH_4Cl

значение адсорбции, равное $8,4 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см², достигается 10 вес. % спирта в растворителе. В случае спиртоводных растворов, насыщенных хлористым аммонием, адсорбция в максимуме равна $7,8 \cdot 10^{-10}$ г-молей/см². Достигается это значение при 18 вес. % спирта.

Максимум адсорбции имеет место при одном и том же значении активности спирта, равном 0,35. Величины адсорбции при одинаковой активности спирта в растворе для исследованных систем возрастают в ряду: спиртоводные растворы без соли < спиртоводные растворы, насыщенные NH_4Cl , < спиртоводные растворы, насыщенные NaCl.

Растворенная соль повышает адсорбцию спирта подобно тому, как она повышает упругость пара над раствором. Механизм обоих явлений одинаков. Электрическое поле, создаваемое в растворе ионами соли, выталкивает малополярный растворитель — спирт в поверхностный слой и в газовую фазу.

Изотермы адсорбции для границы раствор — воздух сравнивались с изотермами адсорбции на границе незаряженная ртуть — раствор. Ход изотермы адсорбции спирта для каждой системы на границе незаряженная ртуть — раствор и на границе раствор — воздух аналогичен. Так же круто увеличивается адсорбция на обеих границах раздела для растворов, насыщенных NaCl; максимум адсорбции достигается при одинаковом содержании спирта в растворе. То же относится к изотермам адсорбции из спиртоводных растворов, насыщенных NH_4Cl .

Максимум адсорбции во всех системах достигается при приблизительно одинаковой активности спирта в растворе (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение адсорбции спирта на незаряженной поверхности ртути и на границе
раствор — воздух

Система	Граница раздела	$\Delta\sigma_0$	$\Gamma_2^{(1)} \cdot 10^{10}$	Положение максиму- ма адсорбции	
				вес. % спирта	a спирта
Спирт — вода	Раствор — воздух . .	50,7	7,6	22	0,35
Спирт — вода— NH_4Cl (насыщенный)	Раствор — воздух . .	49,1	7,8	18	0,35
	Ртуть — раствор . .	30,3	6,5	22	0,40
Спирт — вода — NaCl (насыщенный)	Раствор — воздух . .	52,7	8,4	10	0,35
	Ртуть — раствор . .	31,9	6,7	13	0,35

Для сравнения влияния спирта на поверхностное натяжение растворов на обеих границах раздела было также рассчитано относительное понижение поверхностного натяжения, вызванное присутствием на поверхности

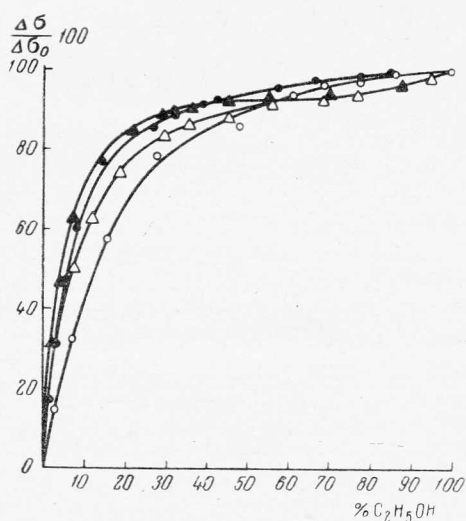


Рис. 12. Относительное понижение поверхностного и пограничного натяжения. Система $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$: $\blacktriangle$ — на границе с воздухом; $\bullet$ — на границе с ртутью; система $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$: Δ — на границе с воздухом; $\circ$ — на границе с ртутью

раздела адсорбированного слоя молекул спирта. Относительное понижение поверхностного и пограничного натяжения рассчитывалось как отношение разности поверхностных натяжений воды, насыщенной солью, и исследуемого раствора к разности поверхностных натяжений воды и спирта, соответственно насыщенных солью,

$$\Delta = \frac{\sigma_{\text{вода} + \text{соль}} - \sigma_{\text{вода} + \text{соль} + \text{спирт}} \cdot 100}{\sigma_{\text{вода} + \text{соль}} - \sigma_{\text{спирт} + \text{соль}}} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_0} \cdot 100.$$

Такое сравнение проведено для обеих исследованных систем. Результаты его представлены на рис. 12.

Одинаковый ход кривых $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_0} \cdot 100$ — с имеет место в обоих случаях и наряду с идентичностью изотерм адсорбции указывает на сходные свойства и сходную структуру поверхностных слоев исследованных растворов на границе с ртутью и воздухом.

Что касается абсолютной величины адсорбции, то величина ее на границе раствор — воздух несколько превышает адсорбцию на границе незаряженная ртуть — раствор. Снижение поверхностного натяжения при переходе от растворов вода — соль к растворам спирт — соль ($\Delta\sigma_0$) на границе раствор — воздух превышает соответствующую величину на границе ртуть — раствор. Это находится в хорошем согласии с результатами, полученными ранее одним из нас [6].

Меньшая адсорбция этилового спирта на ртути по сравнению с адсорбцией на границе с воздухом (при прочих равных условиях) может быть объяснена несколько меньшей степенью ориентации органических молекул на границе с ртутью, чем на границе с воздухом. В случае менее упорядоченной структуры поверхностного слоя в последнем должно содержаться меньшее количество молекул поверхностно-активного вещества.

ВЫВОДЫ

1. Измерены две серии электрокапиллярных кривых, отвечающие изученным системам этиловый спирт — вода — $\text{NaCl}_{(\text{насыщ.})}$ и этиловый спирт — вода — $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{насыщ.})}$, из которых следует, что пограничное натяжение водного раствора соли в области электрокапиллярного максимума понижается с введением спирта в раствор: прибавление воды к спиртовому раствору соли также приводит к понижению пограничного натяжения на обоих концах электрокапиллярной кривой.

2. Рассчитана по уравнению Гиббса адсорбция спирта на границах ртуть — раствор в зависимости от состава раствора при различных потенциалах ртути, и показано, что с увеличением концентрации спирта адсорбция его сначала растет, проходит через максимум и затем уменьшается, переходя в отрицательную адсорбцию.

Максимум адсорбции для системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ отвечает 13% спирта, а для системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ — 22% спирта в растворителе.

3. Установлено, что отрицательной адсорбции спирта соответствует положительная адсорбция воды. Расчетом показано, что для адсорбции воды в системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ потенциал начала положительной адсорбции (десорбции спирта) зависит от концентрации раствора: чем меньше содержится воды в растворе, тем при менее катодном потенциале начинается положительная адсорбция.

4. Измерено методом наибольшего давления пузырьков поверхностное натяжение на границе раствор — воздух спиртоводных растворов, без соли и насыщенных соответственно хлористым натрием и хлористым аммонием. Рассчитанные изотермы адсорбции на границе с воздухом показали, что обе соли повышают адсорбцию спирта и смещают максимум адсорбции в сторону менее концентрированных спиртовых растворов.

5. Из проведенного сравнения изотерм адсорбции на границах раствор — воздух и незаряженная ртуть — раствор следует, что структура поверхностных слоев идентична для обеих рассмотренных границ.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Твердовский и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 21, 819, 1947.
2. Р. С. Майзлиш и И. П. Твердовский, Журн. физ. хим., 27, 1597, 1953.
3. W. S a r m o d y, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 2901, 1929.
4. М. Г. Воронков, Зав. лаборатория, 13, 240, 1947.
5. J. M o r g a n a. M. N e i d l e, Journ. Amer. Chem. Soc., 35, 1856, 1913.
6. А. Н. Фрумкин, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 7, 239, 1928.
7. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 103, 43, 1922; Электрокапиллярные измерения и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
8. Ch. O s k r e n t, Journ. Phys. Chem., 35, 3354, 1931.
9. W. W y n n e — J o n e s, Phil. Mag., 12, 907, 1931.
10. J. B u t l e r a. A. W i g h t m a n, Journ. Chem. Soc. (Lond.), 2089, 1932.