*Записки Ленинградского орденов Ленина Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова. т. XLII, вып. 3, 1963 г.*

# ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ПРОВЕРКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ

*М. Г. Татарская*

Результаты измерения поверхностного натяжения одних и тех же растворов, полученные различными исследователями, часто отличаются один от другого. Несмотря на то, что эти различия невелики, в ряде случаев они имеют существенное значение. Поэтому целесообразно иметь метод проверки экспериментальных данных определения поверхностного натяжения $\sigma$.

Для чистых неполярных жидкостей метод расчета $\sigma$ предложен Е. С. Роскиным [1], для растворов — К. Ф. Белоглазовым [2].

Настоящая работа предпринята с целью проверки справедливости последнего метода.

Уравнение свободной поверхностной энергии растворов при отсутствии адсорбции, выведенное К. Ф. Белоглазовым, имеет вид

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \frac{S_2}{S_1}\frac{N\sigma_2}{1-N}}{1 + \frac{S_2}{S_1}\frac{N}{1-N}},$$

где $\sigma$, и $\sigma_2$ — удельные поверхностные энергии раствора и его составляющих;

$S_1$ и $S_2$ — молярные площади компонентов раствора;

$N$ — молярная доля второго компонента.

Решая основное уравнение относительно $\frac{S_2}{S_1}$ получим

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma - \sigma_2}\frac{1-N}{N} = z.$$

При отсутствии адсорбции (концентрация веществ в поверхностном слое и в растворе одинакова) отношение молярных площадей с концентрацией не изменяется и $\frac{S_2}{S_1} = z = \text{const}$. Таким образом, постоянство величины $z$, легко вычисляемой по данным опыта, подтверждает справедливость полученных значений $\sigma$ раствора (при условии справедливости $\sigma$ исходных веществ).

К. Ф. Белоглазов привел ряд примеров, иллюстрирующих постоянство $z$ при изменении концентрации раствора. Ошибки отдельных измерений подчеркиваются значениями $z$, отклоняющимися от постоянной величины.

По К. Ф. Белоглазову, при адсорбции одного из компонентов в поверхностном слое или изменении молекулярного состояния компонентов (ассоциация или диссоциация) отношение молярных площадей из-

меняется с изменением концентрации раствора. В подобных случаях точность опытных данных может быть доказана плавным изменением $z$ с изменением $N$. Признаком плавности может служить отсутствие изменения знака разности между последующим и предыдущим значением $z$.

Рассмотрим примеры определений поверхностного натяжения растворов полярного вещества в аполярном растворителе, т. е. систем, в которых должно наблюдаться изменение величины $z$ с концентрацией (рис. 1). Такое изменение доказывает не только справедливость полученных данных, но и наличие адсорбции одного из компонентов в по-

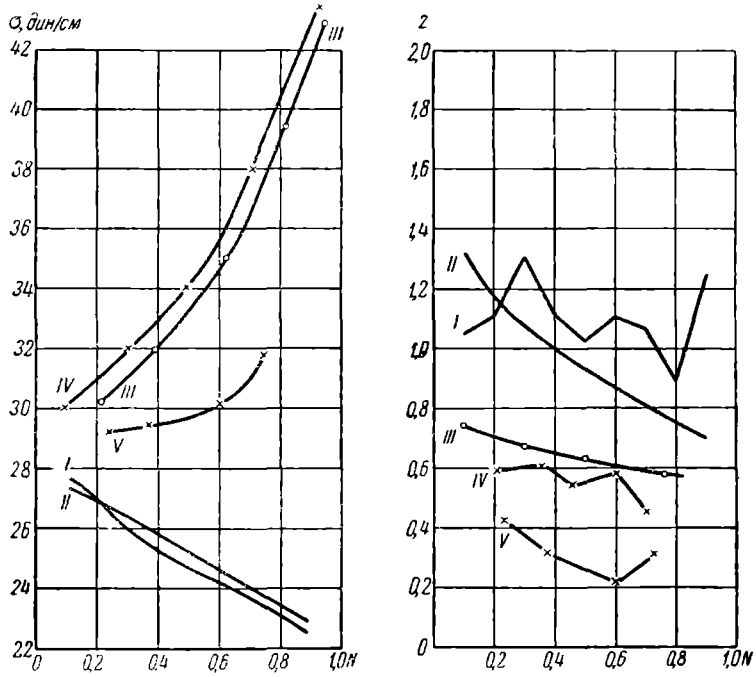



Рис. 1. Значения σ и $z$ для растворов этилового спирта в бензоле (по данным: *I* — Старобинца [3]; *II* — Моргана и Скарлетта [5]), нитробензола в бензоле (по данным: *III* — Гаммика [6]; *IV* — Сегдена [7]) и нитрометана в бензоле (по данным: *V* — Гаммика)

верхностном слое (так как степень ассоциации полярного вещества при изменении его концентрации в аполярном растворителе не изменяется).

Как видно из рис. 1, расхождения в значениях σ, полученных различными исследователями для одних и тех же растворов, невелики, причем во всех случаях наблюдаются плавные изменения поверхностного натяжения с концентрацией раствора, что не позволяет вскрыть ошибок отдельных измерений. Величина $z$ изменяется плавно не во всех случаях и дает возможность заключить, что для растворов этилового спирта в бензоле справедливы лишь данные Моргана и Скарлетта [5] (кривая *II*), а для растворов нитробензола в бензоле — данные Гаммика [6] (кривая *III*). Требуют корректировки, по-видимому, данные Гаммика по определению поверхностного натяжения растворов нитрометана в бензоле (кривая *V*).

Сравнение величин σ и $z$ показывает, что небольшие расхождения в определении первой вызывают значительные изменения последней.

Проверка данных Старобинца и Пикулика [4], проведенная тем же методом (см. таблицу), указывает на их справедливость, причем одно-

временно подтверждается вывод исследователей о наличии адсорбции бензола в феноле, бензиловом спирте и нитробензоле и почти полном отсутствии адсорбции бензола в хлорбензоле (в последнем случае значение $z$ практически постоянно).

**Значения $\sigma$ и $z$ для растворов бензилового спирта, фенола, нитробензола и хлорбензола в бензоле (при 70°) [4]**

| | Бензиловый спирт | | Фенол | | Нитробензол | | Хлорбен | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $z$ | | $z$ | | $z$ | | |
| 0 | 21,3 | — | 21,3 | — | 21,3 | — | 21,3 | |
| 0,1 | 21,4 | 0,065 | 22,4 | 0,82 | 23,1 | 1,05 | 21,6 | 0,51 |
| 0,2 | 22,9 | 0,52 | 23,3 | 0,72 | 24,1 | 0,80 | 22,0 | 0,57 |
| 0,3 | 24,0 | 0,56 | 24,2 | 0,65 | 25,3 | 0,71 | 22,4 | 0,57 |
| 0,4 | 25,4 | 0,62 | 25,2 | 0,62 | 26,4 | 0,63 | 22,9 | 0,60 |
| 0,5 | 27,0 | 0,65 | 26,2 | 0,59 | 27,7 | 0,60 | 23,5 | 0,68 |
| 0,6 | 28,7 | 0,75 | 27,3 | 0,56 | 29,2 | 0,57 | 24,1 | 0,67 |
| 0,7 | 30,5 | 0,83 | 28,7 | 0,55 | 30,9 | 0,54 | 24,6 | 0,62 |
| 0,8 | 32,1 | 0,84 | 30,2 | 0,52 | 32,8 | 0,50 | 25,3 | 0,63 |
| 0,9 | 33,6 | 0,79 | 32,5 | 0,62 | 35,3 | 0,48 | 26,0 | 0,57 |
| 1,0 | 35,3 | — | 34,5 | | 38,5 | | 26,9 | — |
| | | | | | | | | 0,60 |

Примечание. $N$ — молярная доля бензилового спирта, фенола, нитробензола и хлорбензола.

Нами методом капиллярного поднятия измерены величины поверхностного натяжения растворов фенола, анилина и бензилового спирта в четыреххлористом углероде (при различных температурах и концентра-

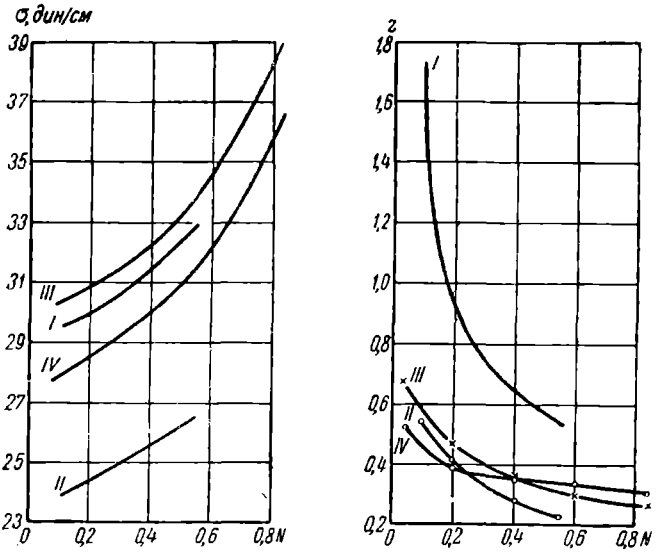



Рис. 2. Значения $\sigma$ и $z$ для растворов фенола (*I* — при 20°, *II* — при 50°) и анилина (*III* — при 20°; *IV* — при 50°) в четыреххлористом углероде

циях). Плавное изменение $z$ в случае первых двух растворов (рис. 2) позволяет считать полученные результаты достаточно точными и свидетельствует о наличии адсорбции четыреххлористого углерода. Для

растворов бензилового спирта кривые $z$ имеют изломы (рис. 3), что указывает на ошибки эксперимента.

Методом К. Ф. Белоглазова, позволяющим не только выявить отдельные ошибки эксперимента, но и исправить их, нами рассчитаны истинные значения σ.

Приводим такие расчеты для некоторых растворов бензилового спирта в $CCl_4$ по выправленным точкам кривой $z=f(N)$:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $N$ | 0,306 | 0,598 | 0,402 | 0,598 | 0,306 |
| $t°$ | 0 | 0 | 20 | 20 | 50 |
| $z_{эксп}$ | 0,49 | 0,37 | 0,34 | 0,36 | 0,44 |
| $z_{выпр}$ | 0,39 | 0,33 | 0,36 | 0,33 | 0,40 |
| $\frac{\sigma_2 zN}{zN} \quad \frac{\sigma_1(1-N)}{(1-N)}$ | 31,27 | 33,98 | 29,74 | 31,75 | 25,56 |

Приведенные примеры показывают возможность использования величины $z$ для проверки и исправления данных определения поверх

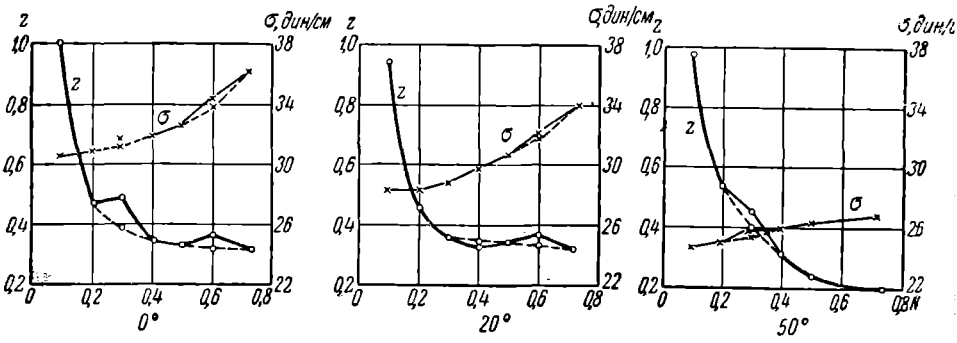



Рис. 3. Значения σ и $z$ для растворов бензилового спирта в четыреххлористом углероде

ностного натяжения растворов и для суждения о характере строения поверхностного слоя: адсорбции одного из компонентов в случае растворов полярного вещества в аполярном растворителе.

## ВЫВОДЫ

1. Подтверждена возможность использования метода К. Ф. Белоглазова для проверки справедливости экспериментальных данных определения поверхностного натяжения растворов и для суждения о наличии адсорбции одного из компонентов в поверхностном слое.

2. Измерено поверхностное натяжение растворов фенола, бензилового спирта и анилина в четыреххлористом углероде при различных концентрациях и температурах.

По величине $z$ из уравнения К. Ф. Белоглазова доказана справедливость полученных данных и установлено, что во всех указанных случаях имеет место адсорбция четыреххлористого углерода в поверхностном слое.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Роскин Е. С. Об одном косвенном методе определения поверхностного натяжения неполярных жидкостей. Журн. физ. химии, 1955, № 29.

2. Белоглазов К. Ф. Уравнение свободной поверхностной энергии бинарных растворов при отсутствии адсорбции. Зап. ЛГИ, 1956, т. XXXVI, вып. III.

3. Старобинец Г. Л. Адсорбционные слои и диэлектрическая поляризация растворов спиртов жирного ряда в бензоле. Журн. физ. химии, 1951, № 25.

4. Старобинец Г. Л. и Пикулик В. А. Строение адсорбционного слоя на границе концентрированный неводный раствор — воздух. Журн. физ. химии, 1958, № 32.

5. Morgan D. A., Scurlett. A. J. Amer. Chem. Soc., , p. 39.

6. Hammick. J. Amer. Chem. Soc. 1929, p. 724.

7. Sugden S. J. Amer. Chem. Soc., 1924, p. 125.