

Т. М. ПОЛОНСЬКИЙ та Л. О. ПОЛОНСЬКА

## ВПЛИВ АЦЕТАТИВ НА КАПІЛЯРНУ АКТИВНІСТЬ АЦЕТАТНОЇ КИСЛОТИ

### В С Т У П

Солі ацетатної кислоти, як і нейтральні солі, підвищують поверхневий натяг води. Між концентрацією солі та підвищеннем поверхневого натягу існує в першому наближенні прямолінійна залежність вигляду:  $\sigma - \sigma_0 = km$ , де  $\sigma$  та  $\sigma_0$  — поверхневий натяг розчину солі та води,  $m$  — число молей солі в 1000 г води та  $k$  — постійна.

Органічні кислоти, як капілярноактивні речовини, сильно знижують поверхневий натяг води уже при малих концентраціях. Концентраційна залежність поверхневого натягу становить більш складну функцію, вона передається або рівнянням Шишковського, або частіше рівнянням Гіббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Якщо перейти до трикомпонентних систем, то співвідношення ускладнюються. Коли в розчині є два електроліти, то зміна поверхневого натягу звичайно приймається як сума мін, що виявляє кожна сіль окремо, її визначається рівнянням  $\sigma_{12} - \sigma_0 = k_1 m_1 + k_2 m_2$ , що було підтверджено в багатьох роботах.

Властивості розчинів неелектролітів або слабих електролітів, які знижують поверхневий натяг, та солей, які підвищують його, адитивне рівняння не може пояснити навіть наближено. Загальна зміна поверхневого натягу не буде лежати між змінами, які спричиняються наявністю окремих компонентів в розчині.

Із робіт по кількісному визначеню сивушного масла методом поверхневого натягу виходило, що капілярна активність органічних речовин збільшується в присутності нейтральних солей, незважаючи на те, що солі підвищують поверхневий натяг води.

Кількісне пояснення цього явища зводилось до того, що зменшення капілярної активності пояснювалось гідратацією

іонів солей, внаслідок чого активна маса води зменшується, а активна концентрація капілярної речовини буде підвищена і це обумовить зменшення поверхневого натягу солевого розчину капілярноактивної речовини в порівнянні з її чистоводним розчином. Однак така порівняно проста властивість трикомпонентних систем спостерігається не завжди.

Герц та Кнебель на прикладі вода—ацетон—сіль показали, що деякі солі, як, наприклад, хлориди Na, K, Ba, виявляли нормальний солевий ефект, тобто збільшували капілярну активність ацетону, тоді як хлориди та нітрати Li, Ca, Mg підвищували поверхневий натяг суміші  $H_2O - CH_3COCH_3$ . Цей факт автори пояснюють тим, що друга група солей, розчиняючись не лише в воді, а й в ацетоні, утворює з останнім сполуку. Тому концентрація вільних молекул ацетону, що є капілярноактивними, зменшується, а внаслідок цього поверхневий натяг такої системи повинен підвищитись.

Як бачимо, поверхневий натяг в системі вода — капілярноактивна речовина — сіль буде обумовлений не лише концентрацією солі та органічної речовини, але й поведінкою молекул останньої, тобто також і тим, чи буде сіль розчинятись в органічній речовині та чи буде якось реагувати з нею. Коли дві останні речовини утворюють нову сполуку, то величина поверхневого натягу буде в значній мірі залежати від ступеня капілярної активності цієї нової сполуки.

Як бачимо, співвідношення в трикомпонентній системі, коли сіль розчиняється і в органічній речовині, будуть складніші від випадку, коли сіль розчиняється лише в воді.

При дослідженні подібних систем ми частіше зустрічались з роботами, в яких вимірювання було зроблено при невеликих концентраціях капілярноактивних речовин в розчині. В більшості випадків зміні піддавались концентрації солей при постійному вмісті капілярноактивної речовини. Це пояснюється тим, що найбільша зміна поверхневого натягу спостерігається при малих концентраціях капілярноактивної речовини, а також і тим, що це дає можливість простижити вплив іонів в залежності від їх розміру, заряду та будови.

В цьому дослідженні як капілярноактивну речовину ми взяли ацетатну кислоту. Капілярноактивними речовинами були солі натрію та калію ацетатної кислоти. Ці системи ми вибрали тому, що ацетатна кислота добре розчиняє ацетати, таким чином, вони нагадують формально системи, в яких основа розподіляється в гомогенному середовищі між двома кислотами, які мало відрізняються силою.

Ацетатна кислота дисоціює на іони, причому ступінь дисоціації залежить не лише від концентрації кислоти, а й від кількості солі в суміші. Зміна ступеня дисоціації кислоти повинна впливати на зміну поверхневого натягу, бо капілярноактивними є лише недисоційовані молекули кислоти.

Дія солі, що пов'язана з поверхневими властивостями розчинів, адитивно складається з дії катіону та аніону. Додаючи сіль ацетатної кислоти до системи  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}$ , ми вводимо лише один сторонній катіон, а аніон уже є в чистоводному розчині ацетатної кислоти. Крім того, дія солей з одноіменним іоном на капілярну активність досліджується вперше, якщо не враховувати мильних розчинів.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Поверхневий натяг вимірювався методом максимального тиску. Для цього ми скористувалися загальновідомим приладом Ребіндра (1) з вертикальною манометричною шкалою. Радіус капіляра приладу ми не вимірювали, однак він був такий, що при утворенні пухирця повітря у воді різниця висот манометричної рідини дорівнювала 168 мм при  $t=25^\circ\text{C}$ . Вимірна посудина та капіляр перед вимірюванням кожного нового розчину вимивалися гарячим розчином перманганату та пізніше промивались хлоридною кислотою.

Оскільки ми не вимірювали радіус капілярного кінчика, то не мали можливості обчислити й поверхневий натяг в абсолютних одиницях. Інших приладів, за допомогою яких було б можливо обчислити поверхневий натяг в абсолютних одиницях вимірювання, ми також не мали. Тому в своїй роботі ми прийняли поверхневий натяг води, перегнаної двічі з перманганатом в кварцевому апараті, рівним 71,98 дин. $\cdot\text{см}^{-1}$ , що відповідало даним таблиць. Різниця висот рідини в манометрі при цьому дорівнювала 168 мм. Для перевірки приладу ми вимірювали максимальний тиск для очищених препаратів  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  та  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , причому поверхневий натяг відповідно був знайдений рівним 23,1; 21,85 та 27,2 дин. $\cdot\text{см}^{-1}$  при  $t=25^\circ\text{C}$ .

Одержані значення були близькими до табличних і це було ствердженням того, що для наших вимірювань вода була достатньо чистою.

Ацетатна кислота виготовлялась з кальбаумського препарату ацетатного ангідриду. Після подвійного виморожування відганялась з дефлегматором. Для дослідження відібрали фракцію, яка кипіла при  $t=116^\circ\text{C}$ , при  $p=742$  мм. Поверхневий натяг цієї кислоти був виміряний за допомогою приладу Ребіндра й був рівним 27,2 дин. $\cdot\text{см}^{-1}$ .

Солі ацетатної кислоти були чистими препаратами Кальбаума. При виготовленні водних розчинів  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в ацетатній кислоті сіль обезводнювалась. Для воднокислотних розчинів застосовували триводний гідрат.

Розчини для вимірювання готовили таким способом: при малому вмісті  $\text{CH}_3\text{COOH}$  виготовлювався розчин солі в воді, який і був розчинником для кислоти. При більшому вмісті

кислоти зручніше було виготовляти воднокислотні суміші. Ці суміші правила за розчинник для солей. Виготовлення розчинів проводилося зважуванням. Всі вимірювання проведені при постійній концентрації солі, а саме: 1 г.-екв. в 1000 г води, а зміна поверхневого натягу розглядається як функція концентрації ацетатної кислоти. Концентрація кислоти змінювалась в межах від 0 до 100 молярних частин. Результати вимірювання для чистоводного розчину кислоти подані на рис. 1 (ординати тут — поверхневий натяг, а абсциси — молярні частини компонентів).

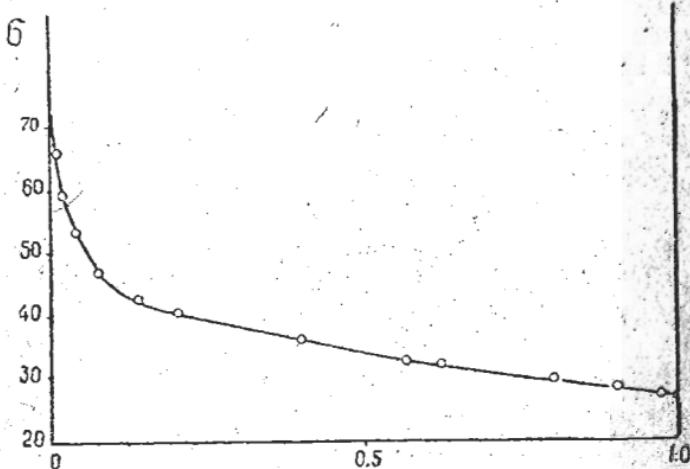


Рис. 1.

Аналогічні криві одержані й для солевих систем. На кривій, як бачимо, не спостерігається ніяких максимумів, а це приводить до висновку, що метод поверхневого натягу не дає можливості підтвердити наявність сполук  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CH}_3\text{COOH}-2\text{H}_2\text{O}$ , встановлених за допомогою питомої ваги системи  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}$  Глаголовою (2). З цієї кривої також бачимо, що значна зміна поверхневого натягу спостерігається для розчину з вмістом кислоти  $N=0,1$  мол. частини. Дослідження цієї частини кривої і становить найбільший інтерес. В цих межах концентрацію зручніше подавати не в молярних частинах, а г.-екв. кислоти в 1000 г води. Такий розрахунок ми й провели. Результати вимірювань для частини системи  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}$  та солевих розчинів при концентраціях, при яких проявляється активна дія ацетатної кислоти, подані в таблиці 1-й.

В другій колонці даної таблиці подані результати Друкера вимірювання поверхневого натягу водних розчинів ацетатної кислоти. Він в своїй роботі користувався концентраціями кислоти, визначеними г.-молями в 1000 г розчину. Шоб мати порівняльні результати, ми перерахували дані Друкера, і в таблиці 1-їй концентрації визначені г.-молями

кислоти в 1000 г води. Результати наших вимірювань, як це видно з таблиці, спочатку дещо нижчі, ніж визначено Друкером, і лише від концентрації  $\sim 4$  г.-екв. значення  $\sigma$  погоджуються. Така різниця пояснюється тим, що поверхневий натяг води  $\sigma_0$  Друкер обчислив  $= 73,07$  дин. $\cdot$ см $^{-1}$ , тоді як ми прийняли його  $\sigma_0 = 71,98$  дин. $\cdot$ см $^{-1}$ .

З даних вимірювань також входить, що солі при малих кількостях кислоти в системі підвищують поверхневий натяг, а при концентрації кислоти, що дорівнює  $\sim 0,42$  г.-екв., поверхневий натяг не змінюється від доданої солі.

Таблиця I

Поверхневий натяг розчинів ацетатної кислоти

Водний розчин			Солевий розчин $\text{CH}_3\text{COONa}$		Солевий розчин $\text{CH}_3\text{COOK}$	
г.-екв. 1000	$\sigma_B$	$\sigma_{\text{п/п}}$	г.-екв. 1000	$\sigma_{\text{дин.}} \cdot \text{см}^{-1}$	г.-екв. 1000	$\sigma_{\text{дин.}} \cdot \text{см}^{-1}$
0,0	73,07	71,98	0,00	72,98	0,00	72,65
0,08	—	70,18	0,069	70,86	0,160	69,2
0,359	66,2	65,5	0,24	67,5	0,380	65,41
0,585	—	62,98	0,671	61,7	0,915	59,94
1,052	59,85	59,36	0,898	59,42	1,955	54,51
1,682	—	55,78	1,302	56,71	2,92	50,86
2,004	55,5	54,6	1,704	54,86	4,50	47,07
2,62	—	52,18	2,65	51,5	—	—
3,25	—	50,39	4,50	46,92	—	—
3,966	48,55	48,55	4,703	46,8	—	—
5,3	—	46,8	—	—	—	—

Як бачимо, і для систем, які ми досліджували, спостерігається поведінка, аналогічна до поведінки в системах, що досліджувались раніше і в яких відсутня хімічна взаємодія між компонентами, а саме: при малих концентраціях ацетатної кислоти буде перемагати підвищуюча дія солі, лише трохи послаблена активністю кислоти, а коли кислоти більше в розчині, то додавання солі збільшить капілярну активність кислоти, тому що прибавка буде компенсована активністю кислоти, яка зросте.

Капілярна активність ацетатної кислоти в присутності нейтральних солей вимірювалась і раніше. Бельтон (4) вимірював поверхневий натяг розчинів ацетатної кислоти в присутності деяких одноодновалентних солей і прийшов до висновку, що на відміну від інших капілярноактивних речовин солі підвищують поверхневий натяг ацетатної кислоти.

Вігнер, Магазанік, Віртанен в протилежність Бельтону на прикладі хлоридів одновалентних та двовалентних металів спостерігали нормальні ефекти впливу солей на капілярну активність  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Наші вимірювання показують, що й для солей ацетатної кислоти спостерігається нормальна дія. Бельтон зробив висновок на основі вимірювань лише для одної водноацетатної суміші. Він вимірював вплив солей тільки на суміш, яка мала поверхневий натяг  $\sigma = 68,5 \text{ дин.}\cdot\text{см}^{-1}$ , що відповідало концентрації кислоти близько  $0,17 \frac{\text{г.}\cdot\text{мол.}}{1000}$ . В цій області концентрацій кислоти проявляється ще підвищуюча дія солі, тобто додавання солі до суміші збільшує поверхневий натяг. При більших концентраціях кислоти ефект був, би, безсумнівно, протилежний.

З наших вимірювань також виходить, що за силою дії на капілярну активність  $\text{CH}_3\text{COOH}$  катіони солей діють в такому порядку:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Це чітко видно з рис. 2, де на ординаті нанесені значення  $F = \sigma_s - \sigma$  проти концентрації  $C$ .

Таку неоднакову дію катіонів слід пояснити різними розмірами іонів.

Т. М. Полонський (3) на системі  $\text{H}_2\text{O}-n\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} - R_x$  (де  $R_x$  одноодновалентні та двоодновалентні солі) показав, що поведінка таких систем пояснюється рівнянням Шишковського

$$y = 1 - B \lg \left( 1 + \frac{C}{A} \right).$$

Ізотерми поверхневого натягу досліджених нами систем не відрізняються від ізотерм для систем з п-масляною

кислотою, тому нам здавалось, що емпіричне рівняння можливо застосувати до систем, в яких капілярноактивними речовинами взяті солі з одніменними іонами. Зважаючи на це, ми вирахували константи  $A$  та  $B$  рівняння, застосувавши його до великих концентрацій кислоти.

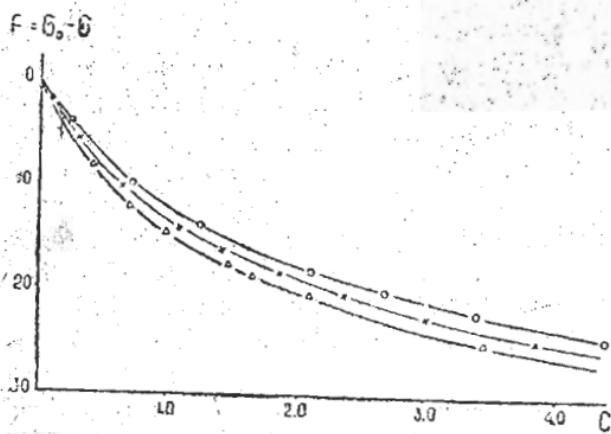


Рис. 2.

Пересічні значення констант подані нижче:

Система	A	B
Чистоводний розчин	0,477	0,348
Солевий розчин $\text{CH}_3\text{COONa}$	0,260	0,279
Солевий розчин $\text{CH}_3\text{COOK}$	0,294	0,317

Для перевірки того, як добре збігаються рівняння, ми порівняли спостережені значення у з обчисленими за формуллю. Результати перевірки для солевих систем подаються в таблиці 2-й.

Таблиця 2

Перевірка застосування рівняння  
Шишковського

п	Система: $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$				Система: $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COOK}$			
	С	У спост.	У вираж.	Δу	С	У спост.	У вираж.	Δу
1	0,070	972,9	971,1	+1,8	0,115	963,5	967,4	- 3,9
2	0,160	945,4	942,0	+3,4	0,217	935,9	943,3	- 7,4
3	0,275	918,1	912,6	+5,5	0,340	908,4	918,7	- 10,3
4	0,405	890,6	886,0	+3,4	0,490	880,0	893,2	- 13,2
5	0,560	863,2	860,9	+2,3	0,685	853,4	865,5	- 13,1
6	0,740	835,8	836,8	-1,0	0,900	825,9	839,7	- 13,8
7	0,96	808,5	812,6	-4,1	1,160	798,3	813,7	- 15,4
8	1,260	781,1	786,2	-5,1	1,530	770,8	782,9	- 12,1
9	1,670	753,7	757,2	-3,5	2,02	743,3	749,9	- 6,6
10	2,120	726,3	728,8	-2,5	2,55	715,8	720,8	- 5,0
11	2,710	698,8	704,9	-6,1	3,27	688,2	688,6	- 0,4
12	3,470	671,4	677,2	-5,8	4,17	660,7	655,9	+ 4,8
13	4,500	644,0	647,6	-3,6	-	-	-	-

Подані в таблиці 2-й значення у збільшенні в 1000 разів.

Як бачимо з таблиці, поведінка системи з натрій-ацетатом краще передається рівнянням Шишковського, ніж поведінка системи з калій-ацетатом, однак і в другому випадку різниці між спостереженими й обчисленими значеннями у не перевищують 2%.

Слід відзначити, що задовільна збіжність обчислених значень у із спостереженими властива порівняно великим концентраціям кислоти (понад 4 екв.), в той час як для чистоводних розчинів жирних кислот це рівняння є вірним для значно менших концентрацій.

При перевірці застосування рівняння Шишковського до досліджених тут систем концентрацію кислоти ми визначали вмістом г-еквівалентів останньої в 1000 г води. Якщо користуватись концентраціями, визначивши їх г.-молями в літрі розчину, то матимемо кращий збіг значень у, як це було встановлено на прикладі п-масляної кислоти в присутності солей. Однак ми не мали можливості в даній роботі провести такий розрахунок, бо відсутні дані про питому вагу обслідуваних нами систем.

Спостережене зменшене значення константи А в присутності солі, порівняно із значенням для чистоводного розчину, відбито вказує, що в присутності солі потрібно менше кислоти

для граничної адсорбції на одиницю поверхні. Щоб вияснити це, були обчислені величини Г рівняння Гіббса.

Результати подані на рис. 3.

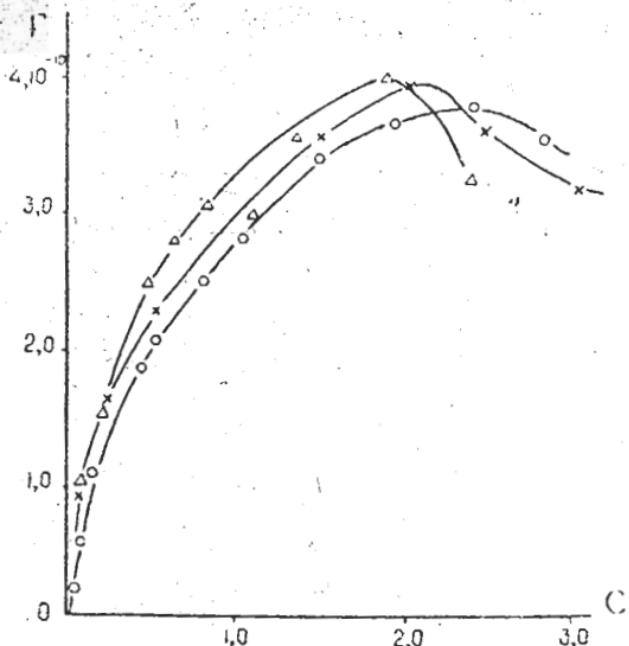


Рис. 3.

присутності солі, ніж потрібно її у вільному від солі розчині. Якщо прийняти таке положення, то теорію мономолекулярного шару Лангміора, Гаркінса не можна застосовувати до солевих розчинів капілярноактивних речовин.

Проте таких аномалій не спостерігаємо, якщо замість аналітичних концентрацій користуватись активностями недисоціованої частини ацетатної кислоти. Це показав Паліч на системі вода—уретан—соль та Горд і Райдел на фенолі в присутності  $\text{NaCl}$ , і це було стверджено Т. Полонським (3) на системі вода — п-асетатна кислота — соль.

Напевно і в даному випадку такі аномалії не мали б місця, якби ми користувалися активностями, замість аналітичних концентрацій при розрахунках адсорбції за рівнянням Гіббса. Криві ( $\Gamma$ — $C$ ) для солевих систем збігалися б з ізотермою, викресленою для чистоводного розчину кислоти.

На прикладі системи вода—уретан в присутності кількох солей було показано, виходячи з відомого рівняння Райдела і Шофільда, що коли зниження поверхневого натягу  $\Delta F = \sigma$ , —  $\sigma$  однакові для солевого та чистоводного розчину органічної речовини, то рівні й активності, тобто розчини при рівних значеннях  $F$  мають однакову активну концентрацію, незалежно від вмісту й характеру солі.

З рисунка виходить, що кожна ізотерма ( $\Gamma$ — $C$ ) має максимум, і цей максимум спостерігається, при менших концентраціях ацетатної кислоти, якщо до системи додано соль, ніж для чистоводного розчину кислоти.

Це, на перший погляд, можна було б пояснити тим, що для утворення насиченої поверхні товщиною в одну молекулу потрібна менша кількість ацетатної кислоти в

Це положення ми спробували застосувати до системи, дослідженої в цій роботі, і вирахували відносні коефіцієнти активності недисоційованої частини ацетатної кислоти в присутності ацетатів натрію та калію. Значення їх подані в таблиці 3-ї.

Таблиця 3

Відносні коефіцієнти активності  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
в солевих розчинах

г/екв. 1000	0,087	0,194	0,320	0,490	0,70	0,93	1,27	1,65	2,10	2,68	3,4
$f_{\circ B}$ в розч.											
$\text{CH}_3\text{COONa}$	1,243	1,213	1,185	1,224	1,250	1,297	1,323	1,309	1,255	1,27	1,254
$f_{\circ B}$ в розч.											
$\text{CH}_3\text{COONa}$	1,087	1,077	1,067	1,140	1,129	1,157	1,176	1,170	1,129	1,136	1,13

Розрахунки проведені графічно, з використанням кривих ( $F-C$ ), які подані на рис. 2. Якщо взяти відношення  $C_0/C = f_0$ , то при однакових значеннях  $F$  одержимо безпосередньо відносний коефіцієнт активності  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в солевому розчині. Тут  $C$  та  $C_0$  є концентрації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в солевому та у вільному від солі розчинах. Постійність значень  $f_0$ , як бачимо з таблиці 3-ої, можна розповсюдити до концентрацій кислоти, що близька 3,5 г молей в 1000 г води.

### ВИСНОВКИ

Вимірюючи поверхневий натяг розчинів ацетатної кислоти в присутності ацетатів натрію та калію при 25° С.

1. Для даних систем спостерігається нормальна дія солей. Іони підвищують капілярну активність  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в такому порядку:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ .

2. Вирахувані константи А та В рівняння Шишковського ѹ перевірена можливість його застосування до солевих систем.

3. Вирахувані відносні коефіцієнти активності ацетатної кислоти в присутності ацетатів натрію та калію.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Ребіндер П. А. Журн. эксп. біол. и мед. 4 934 (1927).
2. Глаголева Л. А. Журн. общ. хим. 15, 131 (1945).
3. Полонський Т. М. Труды Ин. хим. ХГУ 2, 105 (1936).
4. Belton I. W. Trans. Farad. Soc. 31, 1413, 1649 (1935); 33, 1449.

Т. М. ПОЛОНСКИЙ и Л. А. ПОЛОНСКАЯ.  
 ВЛИЯНИЕ АЦЕТАТОВ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ АКТИВНОСТЬ  
 УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Измерено поверхностное натяжение растворов уксусной кислоты в присутствии ацетатов калия и натрия.

Данные указывают на нормальное действие взятых солей. Показана возможность применения уравнения Шишковского к изученным солевым системам.

На основании опытных данных вычислены относительные коэффициенты активности уксусной кислоты в присутствии измеренных солей.

Кафедра физической химии.

Работа поступила в апреле 1947 г.