

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. ГЕРОВИЧ, В. СМИРНОВА и М. ТЕТЕРИНА

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК КОНДЕНСИРОВАННЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 IX 1951)

В работе Гаркинса и Моргана (¹) был указан случай, когда органические вещества, как, например, фенантрен, молекулы которого не содержат полярных групп, распространялись на поверхности концентрированного раствора хлористого кальция с образованием полимолекулярных пленок. Авторы характеризовали свойства образующихся пленок на основании кривых зависимости двухмерного давления пленки от площади, приходящейся на одну молекулу.

В настоящей работе были исследованы электрические свойства пленок неполярных соединений с целью выяснения механизма их образования на поверхности водных растворов. В качестве неполярных соединений были взяты следующие конденсированные ароматические углеводороды: фенантрен, антрацен, 1,2-бензантрацен и тетрацен.

Измерение поверхностного потенциала пленок, образованных этими веществами, в зависимости от их поверхностной концентрации производилось методом радиоактивного зонда Гюйо — Фрумкина. Большинство определений было выполнено в стеклянном приборе, состоящем из воронки с шлифованными краями, соединенной с одной стороны с резервуаром для подачи раствора, а с другой — с каломельным электродом, соединенным через потенциометр с землей. Часть измерений была проведена в плоской стеклянной ванне, снабженной крутильными весами для измерения двухмерного давления пленки.

Все исследованные вещества наносились на поверхность жидкости из бензольного раствора с помощью предварительно калиброванной капиллярной пипетки, снабженной насосом. Бензол, употреблявшийся в качестве растворителя, тщательно очищался. Применявшиеся соли многократно перекристаллизовывались и некоторые из них прокаливались. Растворы солей готовились на дважды перегнанной воде.

Искомый поверхностный потенциал пленки во всех случаях относился к потенциалу чистой поверхности, измеренному до нанесения исследуемого неполярного вещества.

Ниже приведены результаты для каждого из исследованных соединений.

Фенантрен



При нанесении бензольного раствора фенантрена на 8 N раствор хлористого кальция был обнаружен относительно высокий положительный скачок потенциала, достигающий 200 мв. Снятые для этого раствора кривые зависимости потенциала и давления

пленки от площади на молекулу, приведенные на рис. 1, показывают, что при определенной поверхностной концентрации фенантрена достигается постоянство значений поверхностного потенциала, не изменяющихся даже при нанесении большого избытка фенантрена. Количество

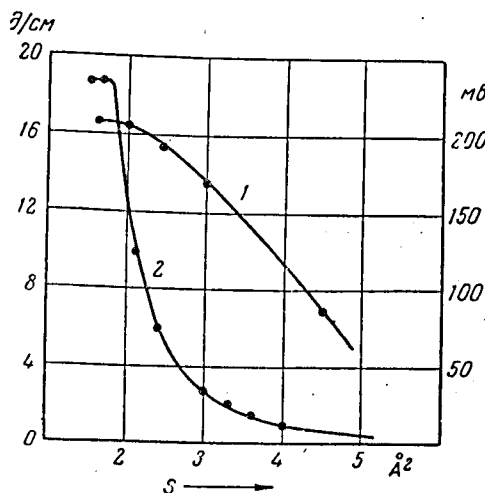


Рис. 1. Зависимость поверхностного потенциала (1) и двухмерного давления (2), от площади на молекулу для пленки фенантрена на растворе 8 N CaCl_2

фенантрена. Наблюдение за поверхностью показывает, что после испарения бензола образуются отдельные кристаллики фенантрена, разбегающиеся к краям воронки. Таким образом, в этом случае не образуется сплошной пленки.

Сопоставление кривых потенциал — площадь, приведенных на рис. 2, снятых для растворов 3N KCl (1) и 4 N CaCl_2 (2), указывает на наличие зависимости поверхностного потенциала пленки от валентности катиона соли. Величина поверхностного потенциала возрастает при увеличении валентности катиона.

Изучение влияния концентрации раствора соли на эффект распространения фенантрена показывает, что поверхностная концентрация фенантрена, а следовательно, и толщина пленки, при которой достигается предельный поверхностный потенциал, уменьшаются при увеличении концентрации раствора-подкладки.

Антрацен c1ccc2cc3ccccc3cc2c1. Нанесение бензольного раствора антрацена на растворы солей, как и в случае фенантрена, приводит к образованию полимолекулярных пленок, обладающих положительным поверхностным потенциалом. Однако, в отличие от фенантрена, антрацен распространяется и на поверхности чистой воды, давая также поли-

фенантрена, при котором достигается предельное значение потенциала, намного превышает количество, необходимое для образования монослоя. Следует отметить, что приведенные выше кривые были сняты при быстром сжатии пленки. Медленное сжатие, а также свободное нанесение фенантрена на воронку до насыщения поверхности приводит к кривым, смещенным в сторону меньших площадей на молекулу, т. е. к образованию более толстых пленок, что указывает на их недостаточную устойчивость. Если считать образующуюся пленку фенантрена однородной, то рассчитанная на основании наших данных толщина пленки равна 250—300 Å.

При нанесении фенантрена на поверхность чистой воды не наблюдается изменения ее потенциала при сколь угодно большом количестве

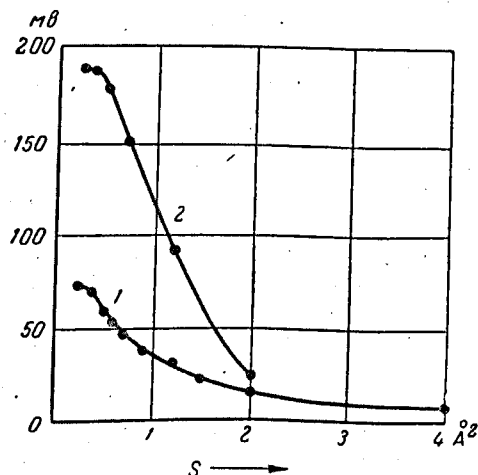


Рис. 2. Зависимость поверхностного потенциала от площади на молекулу для пленки фенантрена. 1 — на растворе 3 N KCl, 2 — на растворе 4 N CaCl_2

молекулярные пленки, положительно заряжающие поверхность. Как видно из кривых потенциал — площадь, представленных на рис. 3, и предельных значений потенциала и толщины полислоев антрацена, приведенных в табл. 1, зависимость потенциала от валентности катиона и концентрации соли имеет в основном тот же характер, что и для случая фенантрена. Как следует из этих данных, абсолютное значение поверхностного потенциала пленок антрацена меньше, чем для фенантрена, на всех исследованных растворах солей.

1,2-бензантрацен c1ccc2cc3ccccc3cc2c1, так же как и антрацен, образует полимолекулярные пленки на поверхности чистой воды и растворах исследованных нами солей. Приведенные в табл. 1 значения потенциалов пленок бензантрацена, а также вычисленные значения их толщин подтверждают также и для этого случая существование указанной выше зависимости этих величин от валентности катиона соли, на раствор которой они наносятся.

Наконец нами было исследовано распространение тетрацена, молекула которого c1ccc2cc3cc4ccccc4cc3cc2c1 является линейным изомером молекулы бензантрацена. При этом оказалось, что, как это следует из кривых потенциал — площадь, приведенных на рис. 4, тетрацен образует наиболее тонкие пленки, приближающиеся в случае концентрированных растворов солей (8 N CaCl_2) к мономолекулярным и обладающие большим положительным значением поверхностного потенциала.

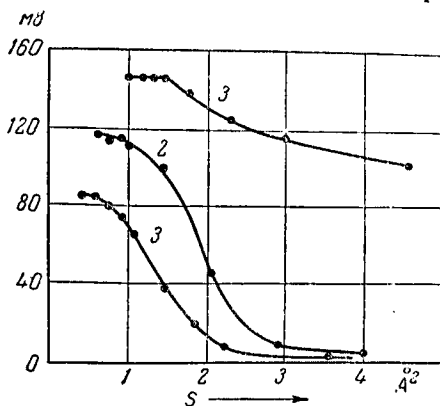


Рис. 3. Зависимость поверхностного потенциала от площади на молекулу для пленки антрацена. 1 — на воде, 2 — на 3 N KCl, 3 — на 8 N CaCl_2

Таблица 1

Раствор-подкладка	Поверхностный потенциал в мВ	Площадь на молекулу в $\text{\AA}^2$	Толщина слоя в $\text{\AA}$
-------------------	------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------

Антрацен

Вода	+ 85	0,75	310
3 N KCl	+114	1,0	250
2 N CdJ ₂	+185	1,8	140
8 N CaCl ₂	+145	1,5	165

Бензантрацен

Вода	+160	1,0	320
3 N KCl	+190	1,1	285
8 N CaCl ₂	+210	1,25	250
2 N CdJ ₂	+210	2,0	170

Таким образом, все исследованные нами конденсированные ароматические углеводороды распространялись на поверхности растворов солей и чистой воды в виде полимолекулярных пленок, характеризующихся положительным скачком потенциала. Величина этого скачка

потенциала, а также толщина образующейся полимолекулярной пленки зависят от валентности катиона соли, на которую наносится неполярное вещество.

Наличие этой зависимости дает основание предположить, что распространение неполярного вещества с образованием полимолекулярной пленки и возникновение при этом положительного скачка потенциала обусловлены адсорбцией катиона соответствующей соли и поляризацией молекул неполярного соединения.

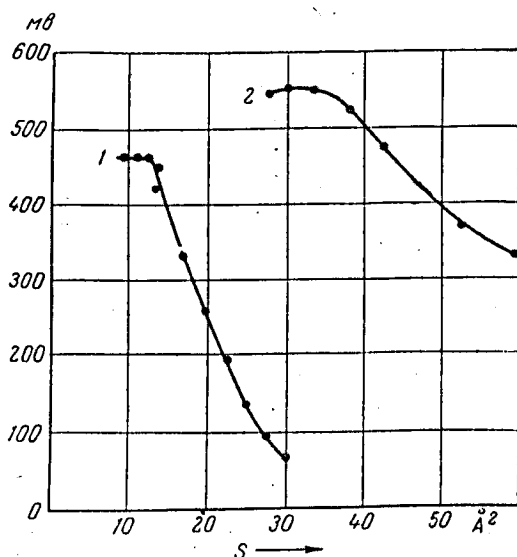


Рис. 4. Зависимость поверхностного потенциала от площади на молекулу для пленки тетрацена.
1 — на воде, 2 — на 8 N CaCl_2

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении настоящей работы.

Лаборатория электрохимии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 W. D. Harkins and J. W. Morgan, Proc. Nat. Acad. Soc., 11, 637 (1925).