

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. ГЕРОВИЧ, Р. КАГАНОВИЧ и В. КНЯЗЕВ

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И ОСВЕЩЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ТОНКИХ
СЛОЕВ ТЕТРАЦЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 X 1951)

В литературе имеются указания на то, что тетрацен относительно легко окисляется фотохимически кислородом. Наиболее вероятным продуктом окисления, как указал Жилле ⁽¹⁾ на основании изучения спектров поглощения, является перекисное соединение тетрацена, в котором кислород образует перекисный мостик, связывающий два углеродных атома, находящихся в пара-положении в одном из средних бензольных колец.

Это дало нам основание предположить, что аномальное поведение тетрацена, заключающееся в образовании пленок, близких по своим свойствам к пленкам полярных соединений, как об этом указывалось в предыдущем сообщении ⁽²⁾, связано с окислением тетрацена.

Для выяснения этого вопроса необходимо было создать условия опыта, исключающие возможность окисления тетрацена. Такие условия осуществлялись в приборе, схематически изображенном на рис. 1.

В колбочку *a* помещался бензол, предназначенный для растворения навески тетрацена, который предварительно продувался водородом. Воздух, находившийся в колбочке *b* и пипетке *в*, вытеснялся водородом, после чего бензол перекачивался в колбочку *б*, куда заранее вносилась навеска тетрацена, и производилось растворение. Раствор, на который наносился бензольный раствор тетрацена, $0,02\text{ N H}_2\text{SO}_4$, перед передавливанием в воронку *г* в течение 45—60 мин. насыщался водородом. В резервуар *A* пропусклся ток азота, который тщательно очищался от следов кислорода, после чего воронка заполнялась $0,02\text{ N H}_2\text{SO}_4$, а бензольный раствор тетрацена перекачивался в пипетку. Поверхность раствора очищалась сливанием его через края воронки. Измерение потенциала пленки производилось по методу Гюйо — Фрумкина с помощью радиоактивного зонда. Поворотом вокруг шлифа радиоактивный зонд *з* устанавливался над серединой поверхности раствора в воронке, и измерялся потенциал чистой поверхности. Затем при небольшом давлении водорода бензольный раствор тетрацена по каплям наносился на поверхность, и измерялся потенциал пленки в зависимости от поверхностной концентрации тетрацена.

Вся система тщательно изолировалась с помощью парафиновых и янтарных прокладок, а соединение с водородным электролизером осуществлялось через кварцевые переходы. Испытание прибора, произведенное измерением в нем потенциала пленки пальмитиновой кислоты, дало удовлетворительные результаты.

Предварительные опыты, проведенные в открытой воронке, при нанесении тетрацена, растворенного на воздухе, но без доступа света,

показали, что при этом образуется толстая пленка, поверхностный потенциал которой не превышает 250 мв. При предварительном освещении раствора тетрацена значение потенциала росло, а пленка становилась более тонкой. Результаты ориентировочных опытов указывали

на влияние света на этот процесс, которое было учтено нами при выполнении последующих измерений.

Первые опыты в приборе, приведенном на рис. 1, были выполнены в условиях, когда растворение тетрацена и измерение потенциала пленки производились в атмосфере водорода или азота, без доступа света. Результаты этого опыта представлены на рис. 2 в виде кривой 1, выражающей зависимость поверхностного потенциала от площади на молекулу. Как следует из кривой, поверхностный потенциал образующейся в этих условиях пленки имеет положительное значение, равное 222 мв, а площадь на молекулу $3 \text{ \AA}^2$, т. е. образующаяся пленка полимолекулярна.

Для выяснения влияния света в отсутствие кислорода был проведен опыт, в котором раствор тетрацена освещался. Освещение в этом и в последующих опытах производи-

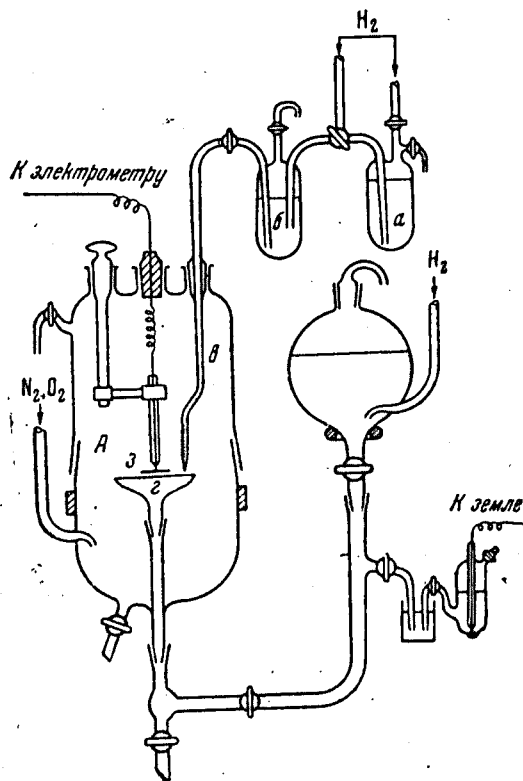


Рис. 1

лось лампой в 100 вт на расстоянии 15 см от сосуда, в котором велось растворение. Результаты этого опыта представлены на рис. 2, 2. Сопоставление кривых 1 и 2 показывает, что в отсутствие кислорода освещение не оказывает влияния на характеристики пленки.

Далее представляло интерес выяснить, имеет ли место окисление тетрацена в отсутствие освещения. Для этого через бензольный раствор тетрацена в темноте в течение 5 час. пропускался кислород, после чего также в темноте производилось измерение потенциала в зависимости от поверхностной концентрации тетрацена. Результаты этого опыта приведены на рис. 3, 2. Для сравнения на этом же рисунке дана кривая 1, характеризующая ту же зависимость при проведении опыта в атмосфере водорода. Как следует из сопоставления кривых, окисления тетрацена кислородом воздуха без освещения не происходит.

Наконец, были проведены опыты, в которых через бензольный

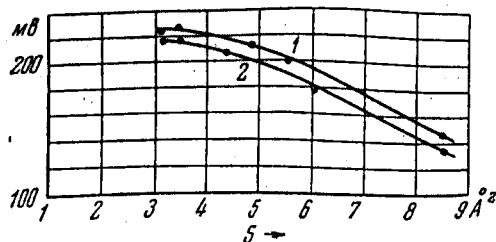


Рис. 2. Зависимость поверхностного потенциала от площади на молекулу для пленки тетрацена на $0,02 \text{ N H}_2\text{SO}_4$. 1 — растворение тетрацена проводилось в атмосфере водорода без освещения, 2 — то же при освещении в течение 3 час.

раствор тетрацена в процессе его растворения пропускался кислород без освещения (рис. 4, 1), а затем раствор освещался при непрерывном пропускании кислорода различное время. Кривая 2 на рис. 4 снята после 3-часового и кривая 3 — после 9-часового освещения тетрацена.

Результаты этих опытов показывают, что только при совместном действии кислорода и света на бензольный раствор тетрацена происходит резкое изменение свойств возникающей при нанесении этого раствора пленки в сторону приближения к свойствам мономолекулярных пленок полярных соединений. Для

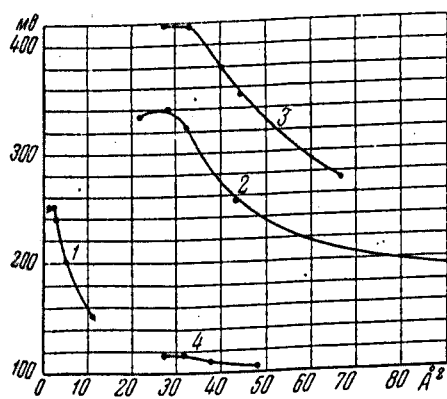


Рис. 4. Зависимость поверхностного потенциала от площади на молекулу для пленки тетрацена на $0,02 \text{ N H}_2\text{SO}_4$. 1 — растворение тетрацена в атмосфере водорода без освещения, 2 — растворение в атмосфере кислорода и освещении в течение 3 час., 3 — то же при освещении в течение 9 час., 4 — растворение в атмосфере кислорода и освещение в течение 5 час. на $0,01 \text{ N KOH}$

образуется полимолекулярная пленка, близкая по своим характеристикам ($E = 220 \text{ мВ}$, $S = 3,5 \text{ \AA}^2$) к пленкам других соединений этого класса, описанным в предыдущем сообщении. Это дает основание считать, что распространение тетрацена с образованием полимолекулярной пленки обусловлено теми же причинами, т. е., как указывалось ранее, адсорбцией катионов из раствора и поляризацией молекул неполярного соединения. Свидетельством того, что в указанных выше условиях образование полимолекулярных пленок тетрацена происходит не за счет превращений, связанных с образованием полярных групп,

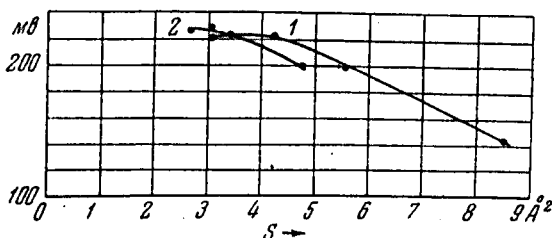


Рис. 3. Зависимость поверхностного потенциала от площади на молекулу для пленки тетрацена на $0,02 \text{ N H}_2\text{SO}_4$. 1 — растворение тетрацена проводилось без освещения в атмосфере водорода, 2 — то же в атмосфере кислорода

более полной характеристики образующейся пленки были проведены опыты с нанесением освещенного в течение 3 час. бензольного раствора тетрацена, насыщенного кислородом, на растворе $0,01 \text{ N NaOH}$. При этом потенциал пленки снижался до 121 мВ , что указывает на зависимость потенциала пленки от pH раствора.

Как было показано А. Н. Фрумкиным ⁽³⁾, такая зависимость характерна для пленок и адсорбированных слоев полярных соединений и обусловлена ионизацией полярной группы. Переход от кислых к щелочным растворам при растворении и нанесении тетрацена в атмосфере водорода, как показывают данные табл. 2, не приводит к резкому изменению характеристики пленки.

Таким образом, при проведении опытов в условиях, исключающих возможность окисления тетрацена,

Таблица 1

Время освещения в часах	Поверхностный потенциал в мВ	Площадь на молекулу в $\text{\AA}^2$
0	250	2,2
3	348	28,0
9	416	34,0

являются результаты опытов, в которых переход от кислого к щелочному раствору не приводит к заметному снижению поверхностного потенциала. С другой стороны, при проведении опыта в условиях, благоприятных для окисления тетрацена, образование пленки, близкой по своим свойствам к мономолекулярным пленкам полярных соединений, обусловлено, очевидно, возникновением в молекуле тетрацена полярных связей в результате его окисления.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянное внимание к настоящей работе.

Таблица 2

Раствор-подкладка	Поверхностный потенциал в мв	Площадь на молекулу в Å ²
0,01 N H ₂ SO ₄	224	3,0
0,01 N NaOH	208	1,7

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

Поступило
14 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Gillet, C. R., 228, 1812 (1949). ² М. Герович, В. Смирнова и М. Тетерина, ДАН, 81, № 2 (1951). ³ А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 111, 194 (1924).