

М. А. ГЕРОВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОГО ПОВЕДЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 VI 1955)

Адсорбция поверхностно-активных органических молекул из их растворов приводит к понижению пограничного натяжения ртути на границе раздела и в ряде случаев к смещению потенциала нулевого заряда ртути. Это смещение потенциала максимума электрокапиллярной кривой, соответствующее скачку потенциала на границе ртуть — раствор, e_{ng} , возникает, как указал впервые Гуи (¹), вследствие ориентации диполей адсорбированных в поверхностном слое молекул органического вещества.

Особенно убедительно адсорбционная природа этих скачков потенциала была установлена в работах А. Н. Фрумкина (²) путем сопоставления последних с непосредственно измеренными им значениями скачков потенциала на границе раствор — воздух (³). Результаты такого сопоставления, проведенного для алифатических кислородных соединений (спиртов, кислот, эфиров и др.), показали, что при адсорбции последних на обеих границах раздела возникают одинаковые по знаку (положительные) и близкие по величине скачки потенциалов. Полуколичественную сходимость обнаруживают также величины понижения пограничного натяжения на тех же границах. Такое сходство действия, оказываемого этими соединениями, свидетельствует о сходной ориентации молекул алифатических соединений на этих границах.

Однако, если с этой точки зрения рассмотреть поведение ароматических соединений на тех же фазовых границах, то, как показал Фрумкин, обнаруживаются резкие расхождения. На границе со ртутью возникают значительно более отрицательные скачки потенциалов и наблюдается более высокая адсорбируемость. Так, например, для растворов *o*- и *n*-крезола скачки потенциалов на границе со ртутью, соответственно, равны $-0,2$ и $-0,29$ в, в то время как на границе с воздухом они равны $+0,01$ и $+0,26$ в.

Разбирая возможные причины такого расхождения, Фрумкин высказал предположение о том, что переход к границе со ртутью в случае растворов производных ароматических углеводородов сопровождается переходом к более плоскому расположению молекул в адсорбционном слое. Последнее облегчает возможность взаимодействия отрицательно заряженных атомов полярных групп с металлом и приводит к смещению потенциала нулевого заряда в сторону более отрицательных значений.

При последующем развитии работ по этому вопросу на кафедре электрохимии МГУ (⁴, ⁵) было показано, что незамещенные ароматические углеводороды, как, например, бензол, нафталин, фенантрен и др., в спиртовых растворах, адсорбируясь на границе раздела ртуть — раствор, смещают потенциал нулевого заряда ртути в отрицательную сторону и преимущественно адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути.

В свете полученных данных представлялось вероятным предположить, что и наблюдаемое в растворах окси-замещенных ароматических соединений смещение точки нулевого заряда ртути в сторону более отрицательных

потенциалов в значительной степени связано с адсорбционными свойствами самого бензольного кольца. Настоящая работа была предпринята с целью подтверждения правильности такого представления.

На рис. 1 приведены электрокапиллярные кривые 3 и 4, снятые в 0,05 и 0,3 М растворах нафталина в этиловом спирте*, которые иллюстрируют сказанное выше об адсорбции ароматических углеводородов на границе ртуть — раствор. Действительно, сопоставление этих кривых с кривой 1, снятой для чистого растворителя (этиловый спирт + 0,1 М NH_4NO_3), показывает, что при адсорбции нафталина потенциал нулевого заряда смещается в сторону отрицательных значений на 0,08—0,1 в.

Из сравнения кривых 1 и 3 следует, что адсорбируемость, характеризуемая величиной понижения пограничного натяжения на положительно заряженной поверхности ртути (при $\varphi = +0,2$ в) против каломельного электрода в этиловом спирте, насыщенном KCl и NH_4NO_3 , выше, чем на незаряженной поверхности ртути, т. е. в максимуме электрокапиллярной кривой ($\varphi = -0,35$ в).

Интересно отметить, что адсорбируемость на положительно заряженной поверхности ртути по отношению к таковой на незаряженной ртути для

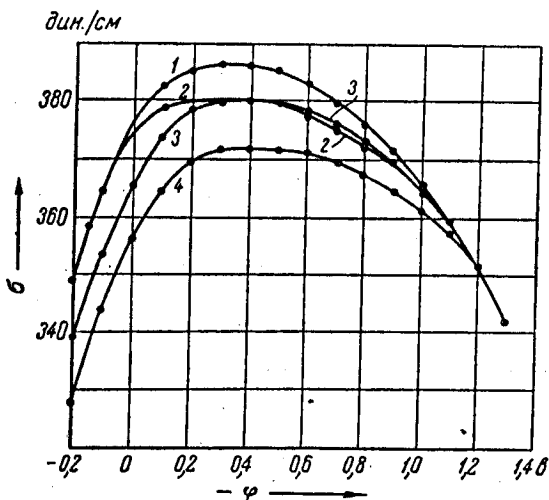


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые ароматических углеводородов в этиловом спирте: 1 — этилового спирта + 0,1 мол/л NH_4NO_3 ; 2 — декалина 0,3 мол/л; 3 — нафталина 0,05 мол/л; 4 — нафталина 0,3 мол/л

трех ароматических углеводородов — бензола, нафталина и фенантрена, как это следует из данных табл. 1, растет с увеличением числа бензольных колец в молекуле ароматического углеводорода.

Для выяснения вопроса о роли ароматической структуры в возникновении наблюдаемых особенностей процессов адсорбции на поверхности ртути были сняты электрокапиллярные кривые в растворах гидроароматических углеводородов (циклогексана и декалина) и сопоставлены с соответствующими кривыми ароматических углеводородов (бензола и нафталина). Результаты такого сопоставления на примере декалин — нафталин, приведенные на рис. 1 (кривые 2 и 3),

показывают, что электрокапиллярные кривые гидроароматических углеводородов не обнаруживают смещения нулевого заряда в сторону отрицательных значений потенциала и преимущественной адсорбции на положительно заряженной поверхности ртути. Наоборот, точка максимума в этом случае несколько смещена в сторону положительных потенциалов, что характерно для электрокапиллярных кривых алифатических соединений.

Таблица 1

Вещество	Конц. в мол/л	Пониж. п. гр. натяж. $\Delta\sigma$ в дин./см	
		при $\varphi = -0,35$ в	при $\varphi = +0,2$ в
Циклогексан	Насыщ.	8,3	0
Бензол	2,0	8,5	9,5
Нафталин	0,1	8,4	12,5
Фенантрен	0,005	8,0	14,6

* Методика снятия электрокапиллярных кривых описана в работе (5).

Мы полагаем, что существенное значение для возникновения адсорбции ароматических углеводородов на положительно заряженной поверхности ртути имеет взаимодействие между π -электронами, осуществляющими связь между углеродными атомами в ароматическом ядре и положительными зарядами поверхности ртути, которое играет важную роль в ряде химических превращений акцепторно-донорного типа, идущих с участием ароматических углеводородов. В качестве примера можно привести взаимодействие между ароматическими углеводородами и ионами серебра, которое, как показали Эндрью и Кифер (6), приводит к образованию молекулярных комплексов типа $AgAr^+$.

Вполне вероятно, что и в нашем случае имеет место подобное взаимодействие между адсорбированными в поверхностном слое молекулами ароматического углеводорода и положительно заряженной поверхностью ртути, в результате которого положительный заряд с поверхности ртути частично переходит на ароматическое ядро. Образование такого поверхностного слоя, в отличие от поверхностного слоя, образующегося при адсорбции нейтральных органических молекул, не должно сопровождаться значительным изменением емкости на границе ртуть — раствор и, следовательно, соответствующим изменением наклона электрокапиллярной кривой. Действительно, как

Таблица 2

Адсорбируемое вещество	Максим. значен. адсорбции $\Gamma \cdot 10^{10}$ мол/см ²	Площадь на молекулу в Å^2
Бензол	2,05	81
Нафталин	1,64	101
Фенантрен	1,45	111

видно из рис. 1, электрокапиллярные кривые, снятые в исходном растворе (кривая 1) и в растворе нафталина (кривая 3), в значительном интервале потенциалов почти параллельны между собой, в то время как электрокапиллярная кривая в растворе декалина (кривая 2) обнаруживает заметное изменение наклона.

Высказанное нами предположение о взаимодействии между π -электронами и зарядами поверхности ртути как о причине наблюдаемых особенностей электрокапиллярного поведения ароматических углеводородов, очевидно, может быть обоснованным только при предположении о плоской ориентации бензольного кольца на поверхности ртути.

Для выяснения этого вопроса были выполнены электрокапиллярные измерения * в растворах бензола, нафталина и фенантрена и на основании данных зависимости понижения пограничного натяжения от концентрации при постоянном значении потенциала ($-0,4$ в) были вычислены величины адсорбции. В случае плоского расположения молекул прибавление каждого бензольного кольца должно вызывать уменьшение значений предельной адсорбции и, соответственно, увеличение площади, занимаемой молекулой ароматического углеводорода.

Ход изменения величин адсорбции в ряду бензол — нафталин — фенантрен, приведенных в табл. 2, подтверждает предположение о плоской ориентации молекул исследованных ароматических углеводородов. Следует признать, что мы не имеем полной уверенности в достижении в наших опытах предельной адсорбции соответствующих углеводородов. Полученные нами значения площади на молекулу для бензола в 1,5—2 раза выше значений, полученных другими авторами. Так, например, из измерений адсорбции паров бензола на саже, по данным А. П. Карнаухова, А. В. Киселева и Е. В. Храповой (6) и других авторов (7), оценка площади на молекулу приводит к значениям 40—50 Å^2 .

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии полярной группы — ОН в ароматическом ядре на электрические свойства границы раздела ртуть — раствор при адсорбции ароматических соединений. В работе (3) А. Н. Фрумкин предположил, что возникающий на границе воздух — раствор отрицатель-

* Эти измерения были проведены Г. Ф. Рыбальченко.

ный скачок потенциала при переходе от фенола к диоксибензолу связан с более плоским расположением молекул последнего. При этом связь С — О ориентируется параллельно поверхности и не влияет на скачок потенциала, отрицательная же разность потенциалов воздух — раствор вызывается ориентацией связи —ОН. С другой стороны, как было показано выше, в случае адсорбции ароматических углеводородов на границе ртуть — раствор возникновение отрицательного эффекта не требует наличия полярных ОН-групп.

Из электрокапиллярных кривых растворов циклогексана, циклогексанола, бензола и фенола в этиловом спирте, представленных на рис. 2, следует, что наличие полярной группы в гидроароматическом кольце само по себе не приводит к сдвигу потенциала нулевого заряда ртути в отрицательную сторону. Как видно, кривая 2 циклогексана аналогична кривой 3 циклогексанола, в растворе которого максимум электрокапиллярной кривой сдвигается в сторону более положительных значений потенциала, сравнение же электрокапиллярных кривых 5 фенола и 4 бензола показывает, что

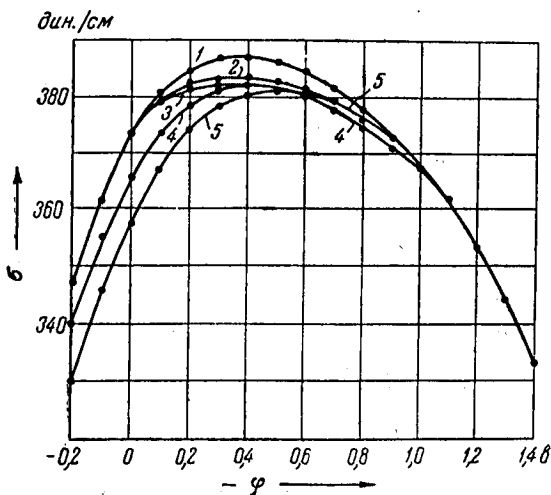


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые ароматических и гидроароматических соединений в этиловом спирте: 1 — этилового спирта + 0,1 моль/л NH_4NO_3 ; 2 — циклогексана 1,0 моль/л; 3 — циклогексанола 1,0 моль/л; 4 — бензола 1,0 моль/л; 5 — фенола 1,0 моль/л

смещение нулевого заряда ртути в сторону отрицательных потенциалов наблюдается в обоих случаях, однако в случае фенола присутствие ОН-группы усиливает этот эффект (значение этого смещения для растворов бензола и фенола, соответственно, равно $-0,06$ и $-0,15$ в). Таким образом, в случае адсорбции соединений, содержащих полярную группу в ароматическом ядре на границе ртуть — раствор, эффекты, наблюдаемые при адсорбции на границе с воздухом и зависящие только от их плоской ориентации, и эффекты, наблюдаемые при адсорбции незамещенных углеводородов на границе со ртутью, взаимно усиливают друг друга.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении и обсуждении результатов настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G o u y, Ann. chim. phys., (7), 29, 145 (1903); Ann. phys., (9), 7 96, (1907); Ann. chim. phys., (8), 29 (1906); (8), 9, 133 (1906). ² А. Н. Фрумкин, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 7, 256 (1928); Colloid Sympos. Annual, 7, 89 (1930). ³ А. Фрумкин, Сборн. работ Химич. инст. им. Л. Я. Карпова, № 5, 17 (1926). ⁴ М. А. Герович, О. Г. Ольман, ЖФХ, 28, № 1 (1954). ⁵ М. А. Герович, ДАН, 86, № 3 (1954). ⁶ L. J. Andrews, R. M. Keef er, JACS, 71, № 11, 3644 (1949). ⁷ А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, ДАН, 92, № 2 (1953). ⁸ R. N. Smith, C. Pierce, H. Cordes, JACS, 72, 5595 (1950); M. L. Corrin, JACS, 73, № 9, 406.1 (1951).