

М. ГЕРОВИЧ и Д. ВАРГИН

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ω -БРОМПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным)

В настоящей работе изучены электрические свойства пленок ω -бромпальмитиновой кислоты на растворах с различной концентрацией водородных ионов.

Показано, что устойчивое состояние пленок лежит в области рН 7.0—7.6; соли поливалентных катионов повышают предельную отрицательную разность потенциалов при одновременном расширении предела устойчивости пленок.

В предварительном сообщении⁽¹⁾ об этой работе было указано, что пленки ω -бромпальмитиновой кислоты, нанесенные на нейтральные, или весьма близкие к нейтральным, растворы хлористого калия, дают весьма высокую отрицательную разность потенциалов, достигающую —0.87 вольт. На более кислом или щелочном растворах пленки оказались мало устойчивыми.

Целью настоящей работы являлось детальное изучение поведения пленок ω -бромзамещенных жирных кислот с длинной цепью на растворах с различной концентрацией водородных ионов.

Для наших измерений мы пользовались несколько видоизмененным прибором Адама⁽²⁾, состоящим из латунной ванны длиной в 60 см и шириной 13 см, покрытой парафином, и крутильных весов для измерения поверхностного давления пленки чувствительностью 0.4 дин/см на 1° шкалы.

Разность потенциалов на границе раствор — воздух измерялась при помощи радиоактивного зонда бинантным электрометром чувствительностью 0.4 mV на 1 мм шкалы.

Бензольный раствор, содержащий в 25 см³ 17.8 мг $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$, наносился при помощи капиллярной пипетки, снабженной небольшим насосом, на разбавленные (около 0.01 норм.) буферные растворы. В качестве буферных растворов применялась смесь $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KOH}$, которая позволяла изменять рН в пределах 7.1—8.8. Величина рН контролировалась водородным электродом. Для увеличения электропроводности к раствору добавлялся хлористый калий до 0.01 норм. В качестве барьеров, сжимающих пленку, применялись парафинированные стеклянные полоски.

При проведении опытов в латунной парафинированной ванне с пленкой $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ на растворах $\text{pH} = 7.2 - 8.0$ было замечено, что предельные значения разности потенциалов и поверхностного давления возрастают в зависимости от времени нахождения раствора в латунной ванне. Ход этих изменений показан на табл. 1.

Таблица 1

Время (в минутах) с момента внесения раствора в ванну	Предельное давление в дин/см	Предельная разность потенциалов в милливольт-тах
0	13.3	— 679
35	13.7	— 696
170	13.7	— 723
365	18.2	— 802
1440	20.8	— 823
2800	20.8	— 823

Для выяснения причин, вызывающих изменение в поведении пленок на растворах, находившихся длительное время в латунной ванне, были измерены разности потенциалов пленок на растворах $\text{pH} = 7.3$, содержащихся в течение 15 часов в различных условиях:

1-й раствор — в стеклянном сосуде	$E = -0.66$ вольт
2-й раствор — в стеклянном парафинированном сосуде с большой поверхностью	$E = -0.68$ вольт
3-й раствор — в латунной парафинированной ванне	$E = -0.82$ вольт

Рассматривая результаты этих опытов, можно сделать предположение, что причиной изменения свойств пленки на растворе, длительное время стоявшем в латунной ванне, является выделение в раствор солей меди и цинка из латуни.

Это предположение нашло окончательное подтверждение в сравнении результатов измерений предельной разности потенциалов и поверхностного давления пленок на растворах $\text{pH} = 7.3$, к которым прибавлялась смесь солей меди и цинка в различных чрезвычайно низких концентрациях (табл. 2), с результатами измерений тех же величин в зависимости от времени пребывания раствора в латунной ванне, представленных на табл. 1.

Таблица 2

Концентрация солей в молях на литр	Предельное давление в дин/см	Предельная разность потенциалов в милливольт-тах	Предельная площадь на одну молекулу в $\text{\AA}^2$
0	10.4	— 668	20.2
$0.125 \cdot 10^{-5}$	11.2	— 693	21.0
$0.5 \cdot 10^{-5}$	28.7	— 796	21.5
$1.25 \cdot 10^{-5}$	28.7	— 767	22.2

Не разбирая здесь подробно вопроса о влиянии концентрации солей, укажем, что устойчивость и поверхностный потенциал пленки возрастают как с увеличением концентрации солей, так и со временем пребывания раствора в латунной ванне.

Кривые, изображенные на фиг. 1, выражают зависимость между поверхностным давлением, поверхностным потенциалом и площадью на молекулу пленки $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ на растворах $\text{pH} = 7.3$.

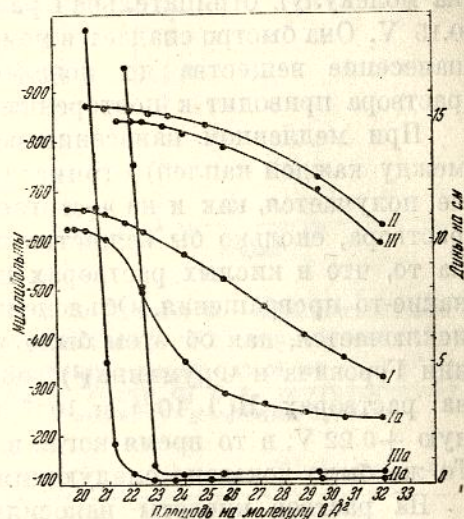
Параллельность хода кривых II, III и Ia, IIIa указывает на то, что влияние, оказываемое на пленку, в обоих случаях одного происхождения. Аналогичные влияния солей наблюдали также Майерс и Гаркинс (3) на пленках пальмитиновой кислоты.

Наши опыты с пленками пальмитиновой кислоты на растворах $\text{pH} = 7.3$ показали, что присутствие солей меди концентрации $0.5 \cdot 10^{-4}$ моля на литр понижает предельную положительную разность потенциалов с 0.25 до 0.137 В, т. е. на 0.113 В; в кислых средах влияния солей на разность потенциалов не наблюдается.

В силу описанных влияний солей, выделяющихся из парафинированной латунной ванны, на разность потенциалов и поверхностное давление пленок $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ мы были вынуждены заменить латунную ванну стеклянным сосудом. Сосуд диаметром 10 см, вместимостью 240 см³ наполнялся до краев исследуемым раствором, на очищенную поверхность которого последовательно наносилась пленка с помощью пипетки до насыщения поверхностного слоя. Сжатия пленки не производилось. В дальнейших опытах мы ограничились только измерением разностей потенциалов пленок при различных площадях на молекулу.

Сравнение предельных разностей потенциалов и предельных площадей на молекулу, измеренных сжатием пленки в латунной ванне и в стеклянном сосуде при постепенном заполнении поверхности пленкой, показывает, что предельные разности потенциалов, измеренные в латунной ванне, по абсолютной величине выше на 38 мВ, а предельные площади на молекулу соответственно меньше на 2 Å², что объясняется более плотным сжатием пленки при измерениях в латунной ванне.

Поведение пленок на растворах с различными значениями pH весьма различно. Так, при нанесении пленки на растворы HCl 10^{-4} и 10^{-2} норм., вначале, когда площадь на молекулу достигает 70–80 Å², наблюдается небольшая положительная разность потен-



Фиг. 1. Кривая I — потенциала и Ia — давления, измеренных на растворе, находившемся 20 мин. в латунной ванне. Кривая II — потенциала и IIa — давления, измеренных на растворе, находившемся 15 час. в латунной ванне. Кривая III — потенциала и IIIa — давления, измеренных на растворе, содержащем соли меди в конц. $1.7 \cdot 10^{-5}$ мол.

циалов до 0.08 V, которая уменьшается по мере большего заполнения поверхности пленкой и при достаточно быстром нанесении пленки может достигнуть отрицательного значения — 0.05 вольта при площади на молекулу, равной 18—20 Å². При дальнейшем быстром нанесении вещества на поверхность до появления линзы (это достигается при нанесении почти вдвое большего количества вещества, чем то, которое необходимо для заполнения поверхности до площади 20 Å² на молекулу), отрицательная разность потенциалов может достигать 0.15 V. Она быстро спадает в момент исчезновения линзы; дальнейшее нанесение вещества до появления вновь линзы на поверхности раствора приводит к повторению этого явления.

При медленном нанесении вещества (с интервалами в 5 минут между каждой каплей) отрицательная разность потенциалов вообще не получается, как и не достигается появления линзы на поверхности раствора, сколько бы вещества ни наносилось. Последнее указывает на то, что в кислых растворах пленка как бы исчезает, претерпевая какие-то превращения. Объяснение этого явления омылением пленки исключается, как об этом было указано в предварительном сообщении Геровича и Фрумкина⁽¹⁾, ибо соединение $\text{OH}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ дает на растворах HCl 10^{-4} и 10^{-2} норм. разность потенциалов, равную +0.22 V, в то время когда в нашем случае получается +0.08 V. То же было доказано следующими опытами.

На раствор кислоты наносилась пленка, которая пребывала на кислоте некоторое время, после чего при помощи специального приспособления раствор под пленкой подщелачивался с таким расчетом, чтобы pH раствора попало бы в пределы 7—8 (наиболее устойчивое состояние пленки).

Таблица 3

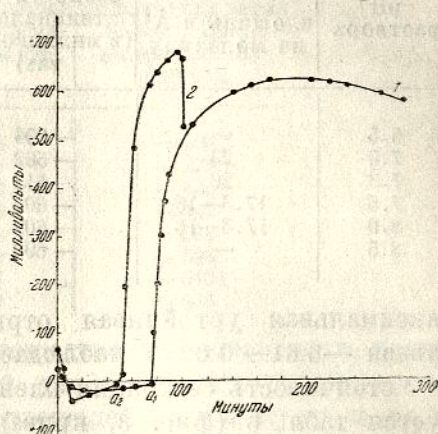
Способ нанесения вещества на кислоту	Быстро	Быстро	Быстро	Медленно с интерва- лами в 5 мин. между каплями
1. Вычисленная площадь в Å ² на молекулу	17.3	16	17.3	17.3
2. Время (в мин.) пребывания пленки на кислоте	1	75	40	40
3. Концентрация кислоты в норм. . .	10^{-4}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-2}
4. Разность потенциалов на кислоте в момент подщелачивания раствора (в милливольтках)	—	+ 8	+ 4	+ 33
5. Максимальная разность потенциалов, достигаемая после подщелачивания раствора (в милли-вольтах)	— 602	— 621	— 681	— 680

Из табл. 3 видно, что независимо от времени пребывания пленки на кислом растворе получаются при переходе от кислой к слабощелочной среде максимальные предельные разности потенциалов — 0.6—0.62 V, что соответствует наблюдаемым отрицательным

предельным разностям потенциалов при непосредственном нанесении вещества в таком же количестве на слабощелочные растворы тех же значений pH.

Изменение разности потенциалов при переходе от кислой среды $\text{HCl } 10^{-4}$ (кривая 1) и $\text{HCl } 10^{-2}$ норм. (кривая 2) к щелочной в зависимости от времени пребывания пленок на этих средах показано на фиг. 2 (точки a_1 и a_2 на кривых соответствуют моменту введения щелочи в раствор).

Аналогичные результаты, приведенные в табл. 4, были получены при проведении таких же опытов на кислых растворах при площадях в $35 \text{ \AA}^2$ на молекулу, с той лишь разницей, что при подщелачивании для большей устойчивости пленок вводились соли меди.



Фиг. 2. Кривая 1 — первоначальный раствор $\text{HCl } 10^{-4}$ норм. Кривая 2 — первоначальный раствор $\text{HCl } 10^{-2}$ норм. Точки a_1 и a_2 соответствуют моменту введения щелочи

Таблица 4

Способ нанесения вещества на кислоту (10^{-4} норм.)	Быстро	Быстро	Быстро
1. Вычисленная площадь в $\text{\AA}^2$ на молекулу	35	35	35
2. Время (в мин.) пребывания пленки на кислоте	0	7	62
3. Максимальная разность потенциалов, достигаемая после подщелачивания раствора (в милливольты)	— 392	— 388	— 383

Эти результаты дают основание считать, что в кислой среде не имеет места ни растворение, ни омыление пленок. Мы предполагаем, что пленка $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ на кислых растворах при уменьшении площади на молекулу легко разрушается, с образованием агрегатов без химического изменения молекул; при переходе к щелочному раствору происходит диспергирование этих агрегатов и распространение вещества на поверхности в виде мономолекулярного слоя.

При переходе от кислых растворов к нейтральным и слабощелочным наблюдается рост отрицательной разности потенциалов; одновременно пленки становятся значительно устойчивее. Это иллюстрируется табл. 5 (на стр. 1114).

Уже на растворе $\text{pH} = 6.5$ при быстром нанесении вещества предельная отрицательная разность потенциалов достигает -0.3 В . При условии отсутствия поливалентных ионов металлов наиболее устойчивое состояние пленки лежит в интервале $\text{pH} = 7-7.6$, причем

Таблица 5

pH раствора	Предельная площадь в $\text{\AA}^2$ на молекулу	Предельная разность потенциалов (в милливольт-тах)	Примечания
6.5	—	— 294	Неустойчивое состояние пленки
7.0	23	— 562	Устойчивое состояние пленки
7.3	20	— 613	» » »
7.6	17.3—16	— 600	Менее устойчивое состояние пленки
8.0	17.3—16	— 602	Неустойчивое состояние пленки
8.5	—	— 602	» » »

максимальная устойчивая отрицательная разность потенциалов, равная $-0.61-0.62$ V наблюдается при $\text{pH}=7.3$.

Устойчивость состояния пленки на растворе $\text{pH}=7.4$ иллюстрируется табл. 6 (фиг. 3, кривая 1), в которой указаны значения разности потенциалов для различных площадей на молекулу, наблюдаемых для каждого значения в течение 10 мин.

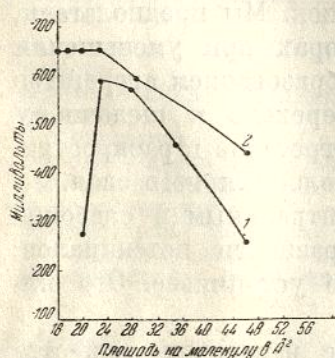
Таблица 6

Площадь на молекулу в $\text{\AA}^2$	Разность потенциалов (в милливольт-тах) через 1 мин. после нанесения вещества	Разность потенциалов (в милливольт-тах) через 10 мин. после нанесения вещества
138	— 100	— 100
69	— 123	— 122
46	— 255	— 255
28	— 570	— 570
23	— 617	— 587
20	— 620	— 274

При площадях на молекулу, очень близких к предельной площади, разность потенциалов со временем медленно убывает, и при значениях площади $20 \text{ \AA}^2$ и ниже разность потенциалов резко падает почти до нуля, что указывает на разрушение пленки.

Однако, если в этот же раствор с $\text{pH}=7.4$ ввести небольшое количество соли CuSO_4 ($c=10^{-4} \text{ M}$), то такого разрушения пленки не наблюдается даже при площадях на молекулу равных $16 \text{ \AA}^2$ (табл. 7, фиг. 3, кривая 2).

Стабилизирующее действие солей меди на пленки еще более резко сказывается на более щелочных растворах ($\text{pH}=7.8-8.5$). Измеренные разности потенциалов на растворе с $\text{pH}=7.9$, не содержащем солей

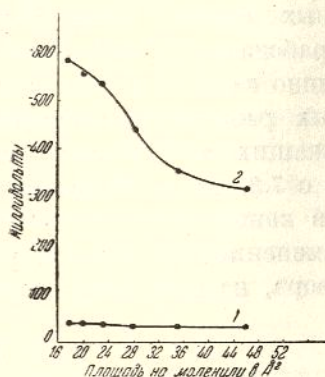


Фиг. 3 Кривая 1 — раствор с $\text{pH}=7.4$ не содержит солей CuSO_4 . Кривая 2 — раствор с $\text{pH}=7.4$ содержит соли CuSO_4 .

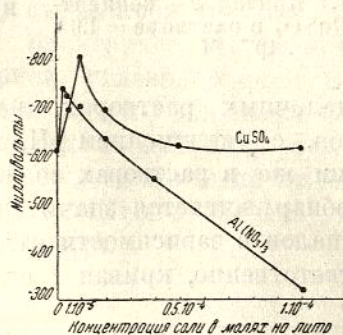
Таблица 7

Площадь на молекулу в $\text{\AA}^2$	Разность потенциалов (в милливольтгах) через 1 мин. после нанесения вещества	Разность потенциалов (в милливольтгах) через 10 мин. после нанесения вещества
138	— 194	— 194
69	— 270	— 270
46	— 442	— 438
35	— 453	— 442
23	— 658	— 648
20	— 650	— 645
17.3	— 645	— 643
16.0	— 639	— 636

меди, при медленном нанесении вещества на поверхность раствора (с интервалами между каплями 10 мин.) остаются примерно постоянными для различных значений площадей на молекулу и не превышают -0.06 V (фиг. 4, кривая 1). При быстром же нанесении вещества до появления линзы предельная разность потенциалов дости-



Фиг. 4. Кривая 1 — раствор с $\text{pH}=7.9$ не содержит солей CuSO_4 . Кривая 2 — раствор с $\text{pH}=7.9$ содержит соли CuSO_4 .

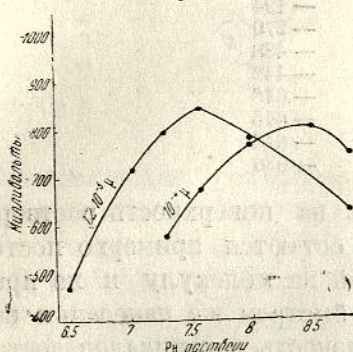


Фиг. 5. Величина предельной разности потенциалов в зависимости от концентрации солей

гает -0.6 V; начиная с момента исчезновения линзы, она быстро спадает, что указывает на процесс растворения пленок в более щелочной среде. Добавление солей меди ($1 \cdot 10^{-4}$ M) в раствор $\text{pH}=7.9$ при соблюдении тех же условий опыта приводит пленку в более устойчивое состояние, на что указывает возрастание разности потенциалов с уменьшением площади на молекулу (фиг. 4, кривая 2).

Возрастание предельной разности потенциалов и устойчивости пленок на растворах в латунной ванне со временем дает указание на то, что величина предельной разности потенциалов пленок изменяется в зависимости от концентрации солей меди, присутствующих в растворе. Количественное выражение этой зависимости для солей CuSO_4 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ на растворе $\text{pH}=7.3$ представлено на фиг. 5.

Из кривых видно, что максимальная предельная разность потенциалов достигается при весьма незначительных концентрациях солей CuSO_4 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, причем с возрастанием валентности катиона она сдвигается в сторону меньших концентраций. С увеличением концентрации солей в растворе одновременно возрастает и устойчивость пленки, причем концентрация соли, при которой достигается наибольшая устойчивость пленки, превышает концентрацию соли,



Фиг. 6. Кривая 1 — концентрация CuSO_4 в растворе $= 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Кривая 2 — концентрация CuSO_4 в растворе $= 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

соответствующую максимальной предельной разности потенциалов.

Во всех опытах на растворах, содержащих указанные соли, когда последние оказывали стабилизирующее действие, наблюдалось при избытке вещества образование белого налета на поверхности раствора на месте исчезновения линзы. Этот налет является, повидимому, солью бромзамещенной пальмитиновой кислоты; на образование аналогичных солей также указывают в своих работах и Майерс и Гаркинс.

Как видно из табл. 5, заметного роста предельных разностей потенциалов на слабощелочных растворах, не содержащих солей поливалентных катионов, с увеличением pH, начиная с 7.3, не наблюдается, в присутствии же в растворах солей меди в концентрации $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ на литр обнаруживается значительное изменение предельной разности потенциалов в зависимости от pH раствора, на что указывают табл. 8 и, соответственно, кривая 1 на фиг. 6.

Таблица 8

pH раствора	Предельная площадь в $\text{\AA}^2$ на молекулу	Предельная разность потенциалов (в милливольт-тах)	Примечания
6.5	17.3	-467	Малоустойчивое состояние пленки
7.0	23—28	-711	Устойчивое состояние пленки
7.3	20—23	-791	» » »
7.6	17.3—20	-840	» » »
8.0	17.3	-775	» » »
8.5	—	-757	Неустойчивое состояние пленки
8.8	—	-631	» » »

При этой концентрации меди достигается максимальная предельная разность потенциалов при $\text{pH} = 7.6$; одновременно интервал значений pH, в котором пленка устойчива, расширяется до пределов 7.0—8.0.

Дальнейшее увеличение концентрации соли меди в растворе до $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ на литр, как показывает кривая 2 на фиг. 6, сдвигает максимальное значение предельной разности потенциалов к большему

значению рН; одновременно интервал устойчивости пленок еще более расширяется и достигает пределов рН от 6.5 до 8.5.

Необходимо отметить, что в опубликованном ранее предварительном сообщении (¹) опыты по измерению разности потенциалов производились без учета влияния солей поливалентных катионов, выделяющихся из латунной парафинированной ванны, так как этот эффект нам был тогда неизвестен. Поэтому пределы устойчивости пленок, указанные в этом сообщении, неправильны.

Следует также уточнить полученную в предыдущей работе суммарную разность потенциалов между пленками пальмитиновой кислоты (+0.39) и $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ (—0.87), которую мы считали равной 1.26 V на растворе HCl 10^{-4} норм. и которая определяется ориентацией группы $\text{C}-\text{Br}$. Как видно из приведенных здесь данных, при более точном определении эта суммарная разность потенциалов в области наиболее устойчивого состояния пленки, т. е. на растворе с $\text{pH} = 7.3$ в присутствии солей меди ($1.2 \cdot 10^{-3}$ M) оказалась равной 0.93 V.

Следует указать, что в растворах, употребляемых в наших опытах, не исключена возможность присутствия незначительных следов ионов кальция, ибо опыты проводились в стеклянном сосуде.

Для более полного изучения электрических свойств пленок ω -замещенных соединений с длинной углеводородной цепью, мы предполагаем в дальнейшем провести опыты с пленками Cl -, J -, CN -, OH -замещенных, а также с ω -галогидозамещенными соединениями с более короткой цепью. Образцы этих веществ были любезно предоставлены для наших опытов д-ром М. Штоль (Женева), за что мы здесь и приносим ему свою благодарность.

Выводы

1. Показано, что для пленок $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ в определенных условиях может быть получена высокая отрицательная разность потенциалов, достигающая —0.87 V.

2. Свойства пленок $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ зависят от рН раствора, на который они нанесены.

3. Устойчивое состояние пленок на растворах, не содержащих солей поливалентных катионов, лежит в области рН 7.0—7.6 и соответствующая отрицательная разность потенциалов равна —0.60——0.62 V.

4. Соли поливалентных катионов повышают предельную отрицательную разность потенциалов до —0.87 V; одновременно расширяется предел устойчивости пленок.

5. Величина отрицательной разности потенциалов зависит от концентрации соли, а также от валентности катиона.

6. На кислых растворах не достигается высокой отрицательной разности потенциалов, что объясняется разрушением пленки с образованием агрегатов; при переходе к слабощелочному раствору

происходит диспергирование последних и распространение вещества на поверхности в виде мономолекулярного слоя, что приводит к возникновению отрицательной разности потенциалов.

7. На щелочных растворах с pH выше 8.5 происходит растворение пленки.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину, по предложению которого было поставлено это исследование, за большое внимание, оказанное при его проведении.

Лаборатория электрохимии
Московского государственного
университета.

Поступило
21. VII. 1937.

ЛИТЕРАТУРА

¹ Gerowich M. and Frumkin A., J. Chem. Phys., 4, 624, 1936.

² Adam J., Proc. Roy. Soc. (A), 110, 423, 1926.]

³ Myers and Harkins, Nature, 139, 367, 1937.

M. GEROVICH and D. VARGIN. THE ELECTRICAL PROPERTIES OF FILMS OF ω -BROMO PALMITIC ACID SUMMARY

1. Under definite conditions, a high negative potential difference, reaching -0.87 volts, can be reached for films of $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$.

2. The properties of films of $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ depend on the pH of the solution on which they are formed.

3. The region of stability of films on solutions which do not contain salts of polyvalent kations lies between pH 7.0 and 7.6, while the corresponding difference of potential is -0.60 to -0.62 volts.

4. Salts of polyvalent kations increase the maximum potential difference to -0.87 volts, at the same time extending the limits of stability of the films.

5. The magnitude of the negative potential difference depends of the concentration of the salt and also on the valency of the kation.

6. In acid solutions, a high potential difference is not reached, which is explained by the destruction of the film and the formation of aggregates. On passing to a weakly alkaline solution, the latter are dispersed and the matter spread over the surface in the form of a monomolecular layer, which leads to a negative difference of potentials.

7. In alkaline solutions with a pH higher than 8.5 the films are dissolved.

In conclusion, it is our pleasant duty to express our gratitude to Acad. A. N. Frumkin, at whose suggestion this investigation was carried on for his great attention during the work.

Laboratory of Electrochemistry,
Moscow State University.