

СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА РАСТВОРАХ СОЛЕЙ. I

А. И. Панкратов

В настоящей работе исследовались адсорбция ионов на пленках органических соединений, влияние этой адсорбции на силы, действующие между молекулами органического соединения, и возможность объяснения влияния изменения концентрации растворов электролитов (подкладок для пленок) изменением гидратации полярных групп.

Исследования Лэнгмюра¹, Адама² и Лайонса и Райдила³ показали, что предельная площадь на молекулу пленки пальмитиновой кислоты зависит от pH раствора-подкладки, увеличиваясь с повышением кислотности. Возрастание площади пленки на кислых растворах Лэнгмюр объяснял увеличением размеров полярных групп вследствие адсорбции на них водородных ионов из раствора-подкладки. По мнению Райдила и Лайонса повышающееся стремление пленки к растяжению при подкислении подкладки связано с увеличением наклона молекул пленки.

Талмуд и Бреслер⁴ пришли к заключению, что увеличение площади пленки с повышением кислотности раствора-подкладки обусловлено дегидратацией полярных групп молекул, увеличивающей силы отталкивания между ними.

Однако для того, чтобы подойти ближе к выяснению механизма этих явлений, необходимо было связать поведение мономолекулярной пленки не только с природой раствора-подкладки, но и в большей мере с теми специфическими свойствами, которыми обладает поверхность раздела раствор/воздух.

С этой целью по предложению А. Н. Фрумкина нами были проведены опыты по одновременному исследованию механических и электрических свойств мономолекулярных пленок, наносимых на водные растворы некоторых неорганических солей.

Методика измерений

Измерение поверхностного давления пленки производилось по методу крутильных весов Адама и Джессона⁵, а измерение контактного потенциала осуществлялось по методу радиоактивного зонда Гюйо⁶ и А. Фрумкина⁷. Конструкция аппаратуры была позаимствована в основном у Адама и Гардинга⁸, если не считать небольших видоизменений некоторых деталей. Существенным дополнением к этой аппаратуре, внесенным с нашей стороны, надо считать прибор, позаимствованный у А. Фрумкина⁷. Этот дополнительный прибор представляет собой обыкновенную стеклянную воронку, связанную с помощью трубок с капельным полуэлементом и с резервуаром стандартного раствора 0,01 N KCl и установленную, как это видно из рис. 1, рядом с ванной, служившей для исследования пленок. Поверхность раствора

в воронке служила для контроля потенциала радиоактивного зонда, который всегда обнаруживает некоторые изменения во времени.

Методика проверки изменения скачка потенциала на границе зонд/воздух и измерения скачка потенциала, вносимого мономолекулярной пленкой, заключалась в следующем.

Над поверхностью стандартного раствора, очищенной от поверхностно активных загрязнений, устанавливался радиоактивный зонд D , соединенный с парой квадрантов электрометра (вторая пара квадрантов заземлялась). Стандартный раствор, находящийся в воронке G , с помощью каломельного полуэлемента отводился к земле (1-я электроцепь). Затем в этой цепи измерялся полный скачок потенциала. Очистка поверхности стандартного раствора чередовалась с измерением скачка потенциала до тех пор, пока не получались вполне определенные и устойчивые значения этого скачка.

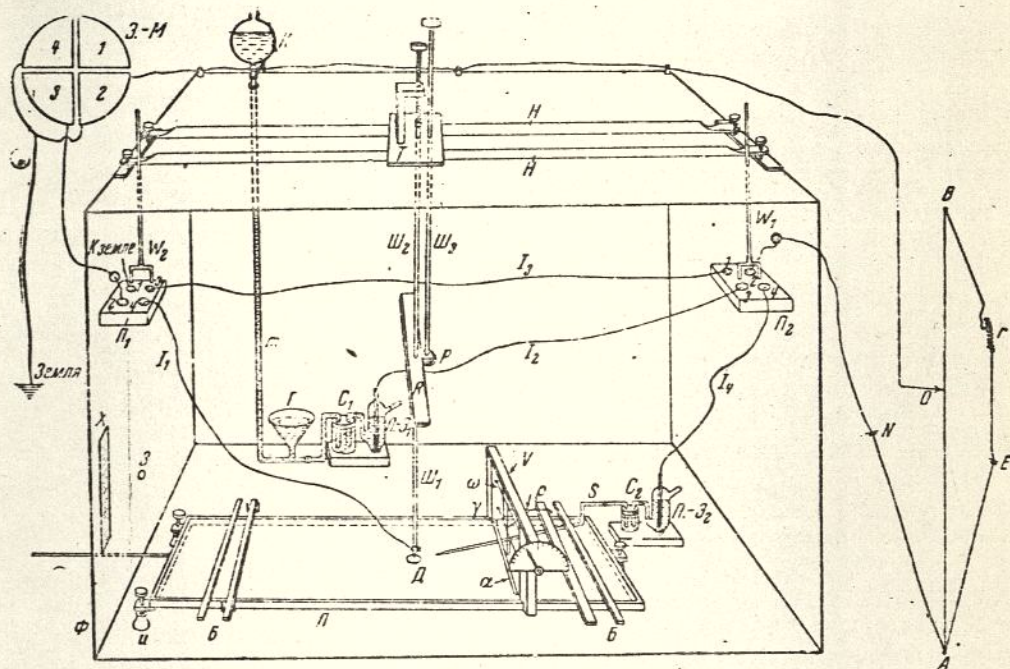


Рис. 1

После этого с помощью барьеров B быстро очищалась поверхность раствора-подкладки, находившегося в ванне L , и с помощью каломельного полуэлемента, отведенного к земле. Затем над поверхностью раствора-подкладки устанавливался радиоактивный зонд и измерялся полный скачок потенциала, возникавший в этой, второй цепи.

Чередование очистки поверхности раствора-подкладки с измерением скачка потенциала продолжалось и в этом случае до тех пор, пока не получались устойчивые значения скачка, близкие к тем, которые были получены А. Фрумкин⁹ для данных растворов по методу Кенрика.

На очищенную таким образом поверхность раствора-подкладки наносилось пленкообразующее вещество в растворе петролейного эфира и, по испарении растворителя, измерялось изменение скачка потенциала в зависимости от изменения площади на молекулу пленки.

Проверка изменения скачка потенциала зонд/воздух производилась как до опыта, так и по окончании опыта с пленкой.

Если величина этого скачка потенциала, полученная после опыта с пленкой, не совпадала с таковой, полученной до опыта с пленкой, то в значения скачка потенциала, найденные при исследовании пленки, вводились соответствующие поправки. Чувствительность электрометра Комптона, которым мы пользовались, равнялась 0,2 mV. Исследования пленок производились при температуре, равной 20°.

Все соли, из которых готовились растворы, служившие в качестве подкладок для исследованных нами пленок, были марки «х.ч.» союзного производства. Перед

употреблением эти соли дважды перекристаллизовывались, после чего прокачивались при температуре плавления. Приготовленные из них водные растворы нужной концентрации раза три—четыре отфильтровывались через стеклянный фильтр. Благодаря этим операциям достигалась максимальная очистка растворов солей от органических поверхностно активных веществ, искажающих результаты исследования пленки.

Вода, служившая для приготовления растворов, дважды дистиллировалась. В качестве пленкообразующих веществ изучались этилпальмитат и цетиловый спирт фирмы „Кальбаум“.

Экспериментальные результаты и их анализ

Изучение зависимости двухмерного давления и скачка потенциала от площади на молекулу пленки производилось на следующих

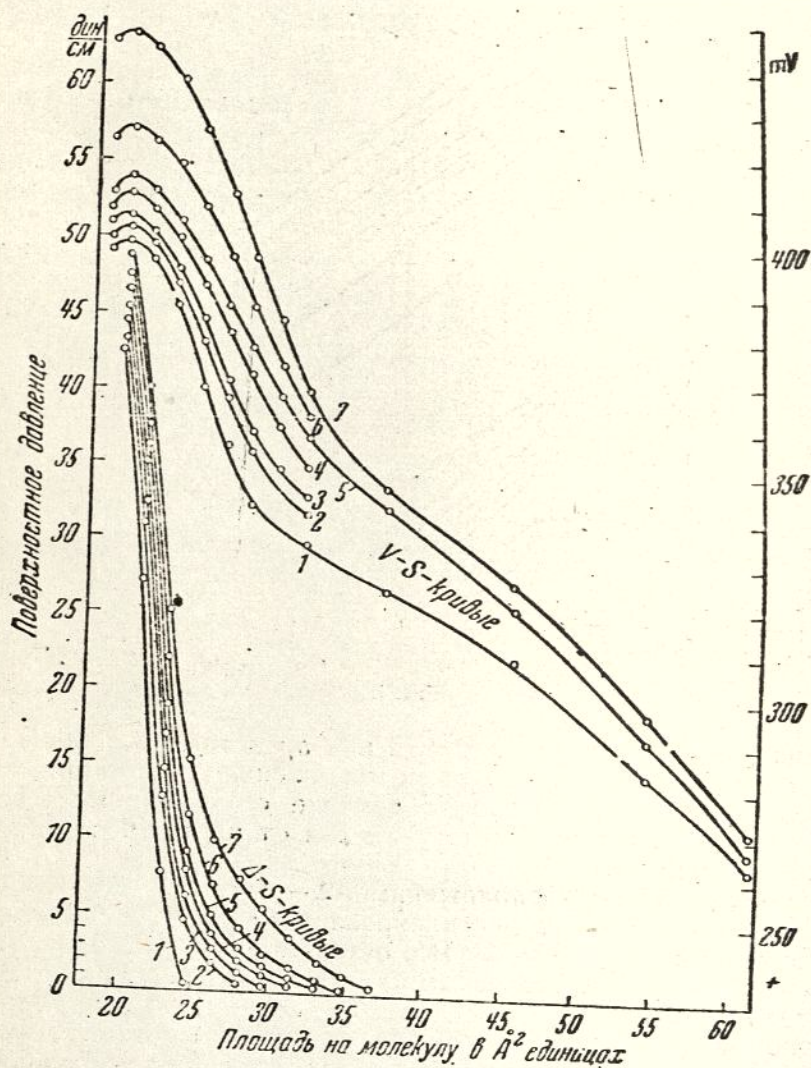


Рис. 2

подкладках. Цетиловый спирт: на дистиллированной воде, на 1 N растворе K_2SO_4 , 1 N KCl, 1 N NaCl, 3,3 N $CaCl_2$, 1 N KBr, 3,3 N KCl, 3,3 N NaCl, 3,3 N KBr, 8 N $CaCl_2$ и 3,3 N KJ.

Этилпальмитат: на дистиллированной воде, на $1N K_2SO_4$, $3,3N CaCl_2$, $1N KBr$, $3,3N KCl$, $3,3N NaCl$, $3,3N KBr$, $8N CaCl_2$ и $3,3N KJ$.
 Результаты наших исследований представлены в виде серии кривых на рис. 2 и 3¹⁾. В обоих рисунках на оси ординат отложены средние значения поверхностного давления (слева), выраженные в динах на сантиметр, и значения скачка потенциала (справа), выраженные в милливольт; последние отнесены к потенциалу, который дает соответствующая подкладка в отсутствии пленки; на оси абсцисс отложены значения площади на одну молекулу пленки, выраженные в квадратных ангстремах.

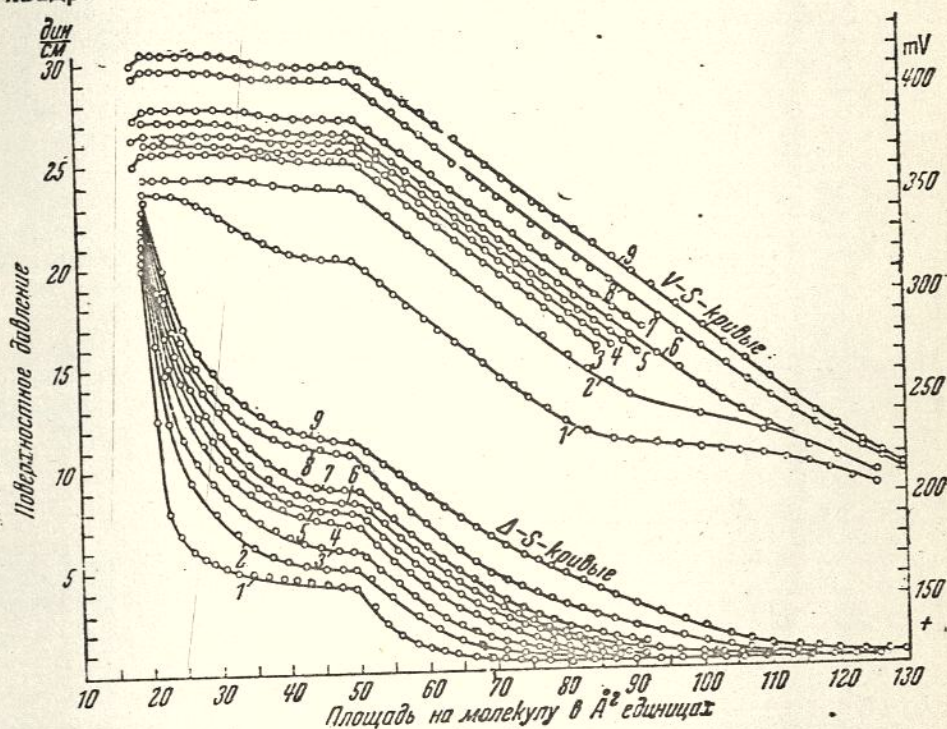


Рис. 3

Нижние серии кривых рис. 2 и 3 представляют собой кривые зависимости поверхностного давления пленки Δ от площади S на одну молекулу (Δ — S -кривые), а верхние серии являются кривыми зависимости скачка потенциала V -пленки от площади на одну молекулу (V — S -кривые).

Наиболее низко расположенные Δ — S - и V — S -кривые дают обе пленки, изученные на дистиллированной воде, а наиболее высоко расположенные — на $3,3N KJ$. Все остальные Δ — S - и V — S -кривые, полученные в результате изучения пленок на других подкладках, расположены между этими двумя крайними кривыми в порядке, указанном выше, отражающем влияние подкладки на увеличение площади и контактного потенциала пленки. Порядок расположения V — S -кривых, приведенных на рис. 2 и 3, полностью соответствует порядку расположения Δ — S -кривых.

¹⁾ По чисто техническим причинам на рис. 2 не приведены кривые, полученные на 1 и $3,3N NaCl$ и $3,3$ и $8N CaCl_2$.

На рис. 4 представлены кривые зависимости дипольного момента полярной группы от площади на молекулу пленки цетилового спирта, полученные на дистиллированной воде и 3,3 N KJ (μ —S-кривые).

На рис. 5 приведены μ —S-кривые, полученные при исследовании пленки этилпальмитата на дистиллированной воде и на 3,3 N KJ.

На обоих рисунках, для сравнения, нанесены Δ —S- и V—S-кривые, полученные при исследовании пленок на дистиллированной воде и 3,3 N KJ.

Значения дипольного момента, отложенные на оси ординат (крайние слева), вычислялись по формуле Гельмгольца $\Delta V = 4\pi n\mu$ (n —число диполей на 1 см^2 , μ —вертикальная составляющая дипольного момента).

Рассматривая рис. 4 и 5, можно заметить, что μ —S-кривые, полученные при исследовании пленок на 3,3 N растворе KJ, лежат выше, чем μ —S-кривые, полученные при изучении этих же пленок на дистиллированной воде. Следовательно,

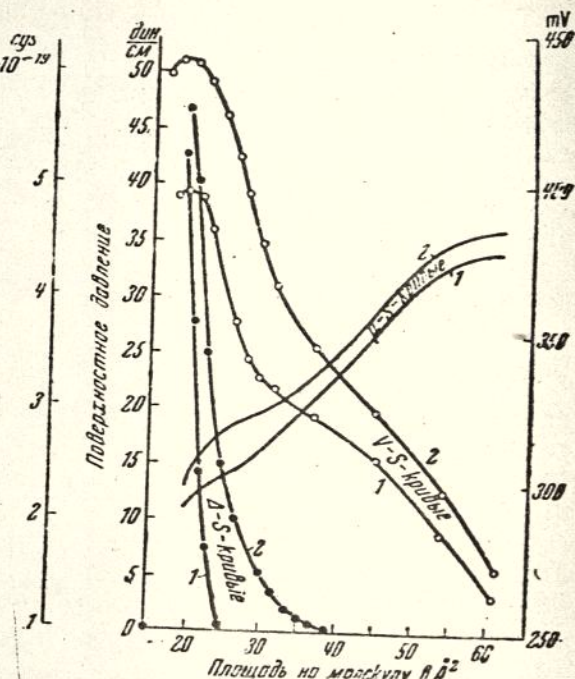


Рис. 4

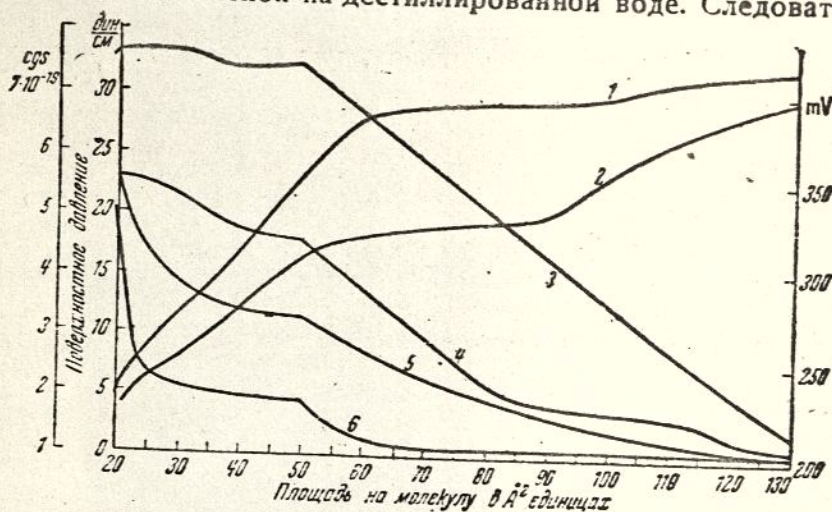


Рис. 5

1, 2, — μ —S-кривые; 3, 4, — V—S-кривые; 5, 6, — Δ —S-кривые

эффективный дипольный момент полярной группы, погруженной в раствор 3,3 N KJ, больше, чем в том случае, когда эта полярная группа находится в дистиллированной воде.

Вопрос о влиянии подкладки на поверхностное давление пленки будет рассмотрен в следующей статье; здесь мы разберем только, какие факторы вызывают изменения скачка потенциала пленки при изменении природы раствора-подкладки.

Согласно исследованиям А. Фрумкина⁹ почти все неорганические электролиты заряжают поверхность воды, граничащую с воздухом, отрицательно. Это обусловлено тем, что непосредственно под поверхностью раздела раствор/воздух имеет место преимущественная адсорбция анионов. Повышение адсорбции анионов связано с уменьшением их гидратации.

По степени своего влияния на увеличение отрицательного заряжения поверхности раствора анионы интересующих нас солей располагаются в следующем порядке: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl} < \text{Br}^- < \text{J}^-$. Эта последовательность в то же время является последовательностью падающей гидратации.

Анализируя данные наших опытов, можно заметить, что по степени своего влияния на рост поверхностного давления и положительного скачка потенциала пленки, при постоянной площади, анионы располагаются в том же порядке: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl} < \text{Br}^- < \text{J}^-$ (подробнее см. следующую статью).

Если в качестве подкладки пользоваться растворами одной и той же соли, но различной концентрации, то рост контактного потенциала и поверхностного давления пленки идет с повышением концентрации раствора-подкладки.

Таким образом, сопоставляя наши экспериментальные результаты с данными А. Фрумкина⁹, можно сделать следующее заключение. С уменьшением гидратации анионов увеличивается их адсорбция на границе раствор/воздух, повышающая отрицательный заряд этой границы. Повышение поверхностного давления и положительной величины контактного потенциала пленки тесно связано с ростом поверхностной адсорбции ионов подкладки, с ростом отрицательного заряда ее поверхности.

Эта связь явлений обусловлена, несомненно, взаимодействием между ионами раствора-подкладки и полярными группами молекул поверхностной пленки. Подобное предположение мы находим также у Шульмана и Райдила¹⁰.

Адам и Гардинг⁸ указывают, что если полный дипольный момент карбоксильной группы, находящейся в вакууме или неполярной среде, равен $14 \cdot 10^{-19}$ эл. ст. ед., а при погружении в электролит вертикальная составляющая дипольного момента этой группы, найденная многими исследователями по методу контактного потенциала, равна лишь $2,3 \cdot 10^{-19}$ эл. ст. ед., то это изменение вызвано влиянием ионов раствора-подкладки на конфигурацию полярной группы.

Так например, если углеводородная часть молекулы жирной кислоты расположена к поверхности подкладки вертикально, а двойная связь $\text{C}=\text{O}$ совпадает с плоскостью поверхности (рис. 6), то данное условие закрепляет положение всех атомов, входящих в карбоксильную группу, за исключением водорода гидроксила. Этот атом водорода может вращаться вокруг линии валентной связи, соединяющей углерод с кислородом гидроксила. На рис. 6 показаны два крайних положения атома водорода, при которых вертикальная компонента дипольного момента полярной группы имеет максимум и минимум. В том случае, когда водород находится в α -положении,

вертикальная компонента равна $-4,2 \cdot 10^{-19}$ эл. ст. ед. Если же водород переместится в β -положение, то величина вертикальной компоненты возрастет, с переменной знака, до $+13,2 \cdot 10^{-19}$ эл. ст. ед.

Наблюдаемая по методу контактного потенциала вертикальная компонента, равная $2,3 \cdot 10^{-19}$ эл. ст. ед., соответствует, по мнению этих авторов, тому положению атома водорода, когда последний повернется от α -положения на 75° .

На возможность вращения не только отдельных атомов, но и более сложных образований, как, например, короткой алкильной цепи этилпальмитата, указывают также Александер и Шульман¹¹.

Таким образом, если в качестве подкладки для пленки служит, например, раствор HCl, то согласно исследо-

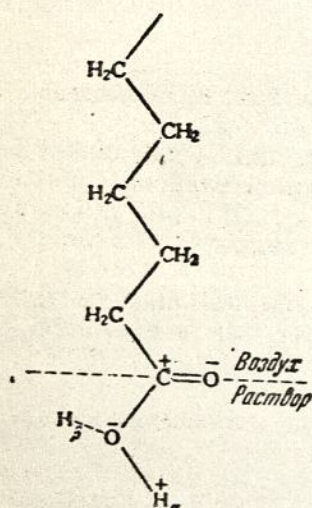


Рис. 6

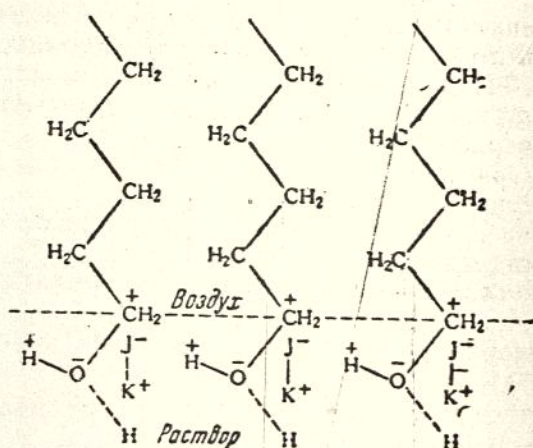


Рис. 7

ваниям А. Фрумкина⁹ на границе раздела раствор/воздух образуется двойной электрический слой, обращенный ионами хлора к воздушной фазе, благодаря чему поверхность раствора заряжается отрицательно. В силу этого водород полярной группы, погруженный в раствор HCl, будет по мнению Адама и Гардинга притягиваться в β -положение, которое несколько выше α -положения (рис. 6). Иначе говоря, ниже плоскости раздела раствор/воздух образуются системы, состоящие из диполей полярных групп молекул пленки и противоположно направленных по знаку диполей ионных пар двойного электрического слоя раствора-подкладки.

Распространяя приведенные выше идеи Адама и Гардинга на те случаи, когда в качестве подкладок для пленки служат растворы неорганических солей, как это имело место в наших исследованиях, можно прийти к следующему заключению. Чем лучше адсорбируются анионы у поверхности раздела раствор/воздух, тем отрицательней заряд этой поверхности, тем сильнее, следовательно, будут притягиваться в β -положение атомы водорода полярных групп молекул пленки, повышая вертикальную компоненту дипольных моментов этих групп. Увеличение вертикальной компоненты вызывает рост контактного потенциала на границе раздела раствор + пленка (воздух).

Схема взаимодействия полярных групп цетилового спирта с двойным ионным слоем KJ дана на рис. 7.

Порядок расположения всех кривых, приведенных на рис. 2 и 3, вполне соответствует этим выводам.

В заключение считаю необходимым выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за руководство при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. По методу крутильных весов и радиоактивного зонда изучалось влияние растворов солей на механические и электрические свойства мономолекулярных пленок органических соединений. В качестве исследуемых объектов служили пленки этилпальмитата и цетилового спирта на концентрированных растворах солей K_2SO_4 , KCl , KBr , KJ , $NaCl$, $CaCl_2$ и на дистиллированной воде.

2. Механические и электрические свойства мономолекулярной пленки тесно связаны с природой раствора-подкладки, со свойствами той поверхности, на которой находится пленка.

Поверхностное давление и контактный потенциал пленок при постоянной площади растут с повышением отрицательного заряда поверхности раствора-подкладки, с повышением адсорбции анионов на границе раствор/воздух или с уменьшением гидратации анионов раствора-подкладки.

3. Рост контактного потенциала мономолекулярной пленки при постоянной площади обусловлен, вероятно, увеличением вертикальной компоненты дипольного момента полярных групп вследствие вращения водорода последних в более высокое положение; вращение водорода вызывается адсорбцией ионов раствора-подкладки в плоскости расположения полярных групп пленки.

Москва

Государственный университет
Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию
3 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39, 1848, 1917.
2. Adam, Proc. Roy. Soc., A 99, 336, 1921.
3. Lyons a. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 124, 334, 1929.
4. Талмуд и Бреслер, Поверхностные явления, ГТТИ, 1934.
5. Adam a. Jessop, Proc. Roy. Soc., 110, 423, 1926.
6. Guyot, Ann. de Physique (10), 2, 501, 1924.
7. A. Frumkin, Z. physik. Chem., 116, 485, 1925.
8. Adam a. Harding, Proc. Roy. Soc., A 138, 411, 1932.
9. A. Frumkin, Z. physik. Chem., 109, 34, 1924.
10. Schulman a. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 130, 259, 284, 1931.
11. Alexander a. Schulman, Proc. Roy. Soc., A 161, 115, 1937.