

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛЕНКИ ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Герович и О. Канцан

В ряде работ по исследованию мономолекулярных пленок поверхностно-активных веществ, главным образом жирных кислот, было обращено внимание на то, что свойства последних заметно изменяются под влиянием солей поливалентных катионов, присутствующих в нейтральном или слабо щелочном растворе. Это изменение свойств характеризуется в первую очередь переходом монослоя из жидко- в твердоконденсированное состояние, т. е. увеличением жесткости пленки и соответствующим уменьшением площади, занимаемой одной молекулой. Концентрация солей, вызывающая этот эффект, настолько мала ($1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-8}$ М), что он может служить в качестве метода для микрохимических определений некоторых катионов.

Изучая причины, лежащие в основе этого явления, Лэнгмюр с сотрудниками [1] показали, что изменение свойств жирных кислот обязано образованию в поверхностном слое металлического мыла, при адсорбции поливалентных катионов, присутствующей в растворе соли, монослоем жирной кислоты. Наличие в мономолекулярной пленке металлического компонента эти авторы доказали определением химического состава пленок, снятых с растворов, содержащих ионы этих металлов. При этом было указано, что рН раствора играет существенную роль.

Недавно Трапезниковым [2] было показано, что такой же процесс мылообразования в результате обменной адсорбции между водородом жирной кислоты и катионом адсорбированной соли идет в мелких кристалликах пальмитиновой кислоты, нанесенных на поверхность щелочного раствора, содержащего ионы бария и тория.

Аналогичное явление наблюдал один из нас [3] при изучении электрических свойств монослоев омега-бромпальмитиновой кислоты и других аналогичных соединений. Весьма неустойчивая вследствие электростатического отталкивания между одинаково ориентированными диполями С—Вг пленка стабилизировалась в присутствии ионов меди цинка и алюминия. При этом было отмечено заметное изменение поверхностного потенциала монослоя под влиянием весьма малых количеств указанных выше катионов. Там же было показано, что минимальная концентрация солей поливалентных катионов, вызывающая изменение поверхностного потенциала, убывает с возрастанием валентности катиона.

Указание на специфическое действие отдельных катионов на изменение потенциала мономолекулярных пленок некоторых органических веществ мы находим в работах Шульмана и Юза [4] и Митчелл, Райдила и Шульмана [5].

В связи с этим нам представлялось интересным систематически исследовать влияние катионов неорганических солей на электрические свойства мономолекулярных пленок жирных кислот. Такое исследование может пролить свет на характер взаимодействия в поверхностном слое между катионами соли и полярной группой жирной кислоты, лежащего, как нам кажется, в основе этого влияния.

Экспериментальная часть

Были измерены поверхностный потенциал и двухмерное давление * монослоев пальмитиновой кислоты на растворах, содержащих хлористые соли калия и бария и азотнокислые соли лантана и тория, в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ N при различной кислотности. Необходимая кислотность создавалась добавлением к раствору соли соответствующего количества соляной кислоты.

Все исследованные соли очищались двукратной перекристаллизацией. Хлористый калий и хлористый барий кроме этого прокачивались. Соляная кислота дважды перегонялась под вакуумом, причем оба раза отбиралась средняя фракция. Для приготовления растворов и перекристаллизации солей употреблялась дважды перегонная вода. Бензол, в котором растворялась пальмитиновая кислота, тщательно очищался многократной перегонкой. Критерием чистоты бензола было отсутствие изменения потенциала чистой поверхности при нанесении его в избыточном против опыта количестве.

Методика измерений. Измерение поверхностного потенциала выполнялось при помощи радиоактивного зонда по методу, предложенному Гюйо и Фрумкин [6], [7]. Измерение двухмерного давления производилось с помощью несколько видоизмененной конструкции весов Адама [8].

Иследуемый раствор помещался в облицованную стеклом и парафинированную латунную ванну размерами $60 \times 15 \times 1,5$ см. После очистки поверхности раствора протягиванием вдоль бортов ванны стеклянного парафинированного барьера измерялся потенциал чистой поверхности на границе с воздухом. Вслед за этим несколько капель бензольного раствора жирной кислоты наносились на поверхность раствора из капиллярной микропипетки с помощью небольшого насоса и после испарения бензола измерялся потенциал монослоя на границе с воздухом и двухмерное давление при его постепенном сжатии. Разность между значением потенциала, определенным в присутствии монослоя, и значением потенциала чистой поверхности дает величину поверхностного потенциала монослоя при определенном сжатии последнего. Из построения кривых, выражающих зависимость потенциала монослоя от площади на молекулу жирной кислоты, определялось значение предельного поверхностного потенциала, отнесенное к площади на молекулу, равной $20-21 \text{ \AA}^2$. Из средних значений предельного потенциала, взятых из нескольких опытов, строились кривые, выражающие зависимость потенциала от концентрации соли при определенной кислотности раствора.

Результаты измерений

На рис. 1 представлены кривые, характеризующие зависимость потенциала монослоя пальмитиновой кислоты от концентрации хлористого калия при различной кислотности раствора. Из кривых видно, что ионы калия вызывают повышение положительного значения потенциала монослоя, причем большая часть этого эффекта обнаруживается при сравнительно высоких концентрациях соли— $0,01$ N. Такой же эффект

наблюдается при возрастании концентрации ионов водорода в отсутствие соли. Сравнение данных, выражающих рост потенциала с концентрацией для хлористого калия и соляной кислоты, приведенных в табл. 1, показывает, что ионы водорода оказывают более сильное действие; так,

* Результаты измерений двухмерного давления не приводятся, так как они служили только для контроля за состоянием монослоя.

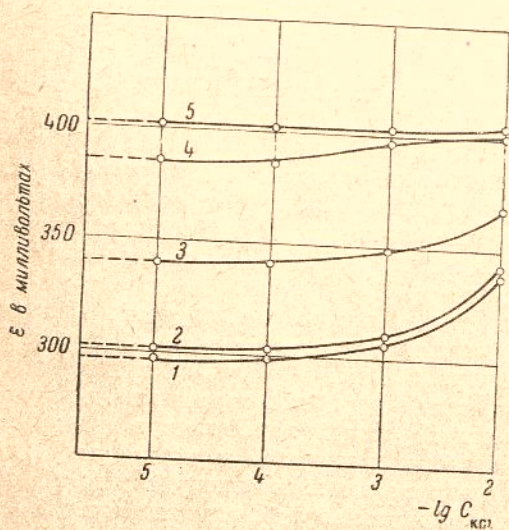


Рис. 1. Влияние ионов калия на потенциал монослоя пальмитиновой кислоты.

1 — вода; 2 — 10^{-5} N HCl; 3 — 10^{-4} N HCl; 4 — 10^{-3} N HCl; 5 — 10^{-2} N HCl

например, концентрация соляной кислоты и хлористого калия, обуславливающие одинаковое повышение потенциала, находятся в отношении 1 : 100

Таблица 1

	c:	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
HCl	e:	302	340	384	400
KCl	e:	298	299	306	339

c — концентрация в грамм-эквивалентах в литре

e — поверхностный потенциал монослоя пальмитиновой кислоты в милливольтх относительно потенциала чистой поверхности раствора

Большую активность ионов водорода по сравнению с ионами калия наблюдал один из нас при измерении контактного потенциала разбавленных растворов неорганических солей и кислот. Это видно из табл. 2, в которой приведены значения потенциалов растворов хлористого калия и соляной кислоты на границе с воздухом, отнесенных к потенциалу чистой воды.

Таблица 2

	c:	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
HCl	e:	12	20	22	23
KCl	e:	5	14	21	23

Кривые потенциал—концентрация, характеризующие влияние хлористого бария на электрические свойства монослоя пальмитиновой кислоты, представлены на рис. 2. В этом случае также наблюдается эффект повышения потенциала, причем более сильно выраженный, чем для хлористого калия. Здесь, как и для хлористого калия, имеет место убывание эффекта при увеличении кислотности раствора до полного его исчезновения в 0,01 N соляной кислоте. Как видно из кривых, в нейтральном растворе и 10^{-5} N соляной кислоте относительный рост потенциала замедляется при переходе к большим концентрациям соли. Это наводит на мысль о существовании другого эффекта — понижения положительного потенциала под влиянием относительно больших концентраций соли. Это предположение подтверждается при рассмотрении кривых, выражающих зависимость потенциала монослоя от концентрации соли азотнокислого лантана, изображенных на рис. 3. Эффект понижения положительного потенциала имеет в этом случае ярко выраженный характер во всем диапазоне концентрации азотнокислого лантана в растворе $2 \cdot 10^{-5}$ N соляной кислоты. С возрастанием кислотности раствора этот эффект убывает, одновременно все больше проявляется эффект повышения потенциала монослоя. Наложение двух эффектов, действующих в противоположных направлениях, приводит к появлению на кривых потенциал — концентрация максимумов, которые по мере увеличения кислотности раствора сдвигаются к большим концен-

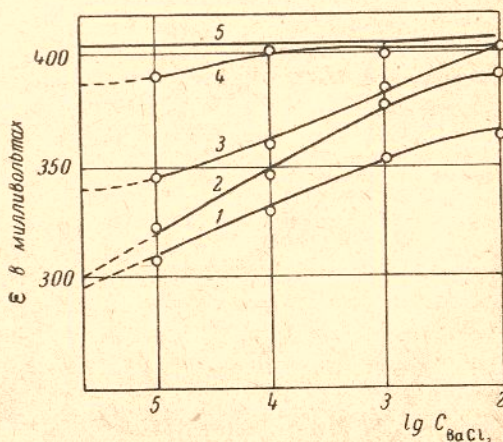


Рис. 2. Влияние ионов бария на потенциал монослоя пальмитиновой кислоты.

1 — вода; 2 — 10^{-5} N HCl; 3 — 10^{-4} N HCl; 4 — 10^{-3} N HCl; 5 — 10^{-2} N HCl

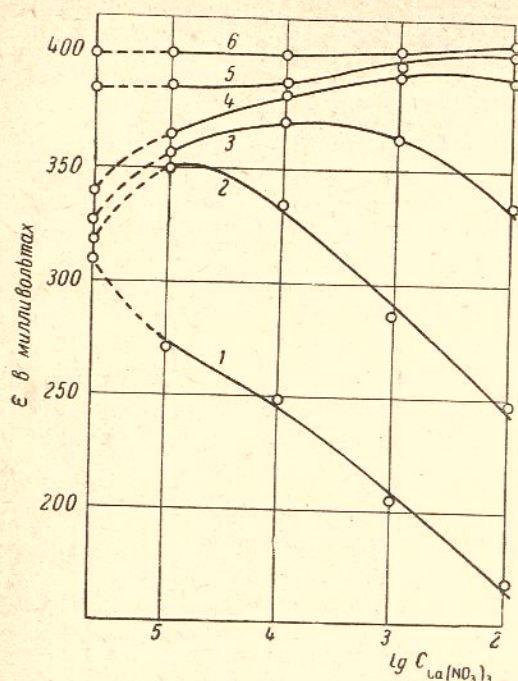


Рис. 3. Влияние ионов лантана на потенциал монослоя пальмитиновой кислоты.

1 — $2 \cdot 10^{-5}$ N HCl; 2 — $2 \cdot 10^{-5}$ N HCl; 3 — $5 \cdot 10^{-5}$ N HCl; 4 — 10^{-4} N HCl; 5 — 10^{-3} N HCl; 6 — 10^{-2} N HCl

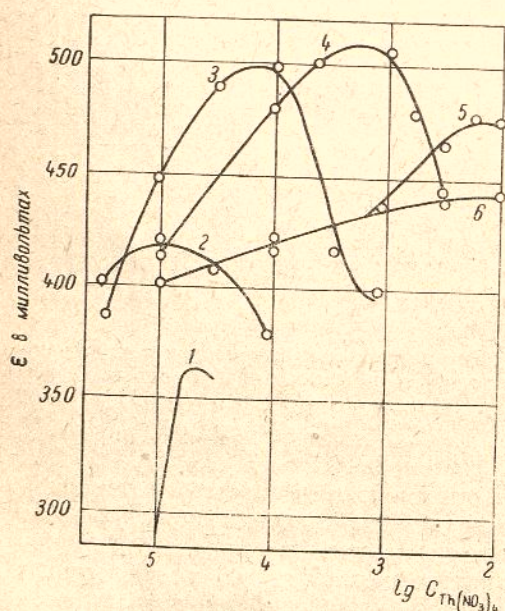


Рис. 4. Влияние ионов тория на потенциал монослоя пальмитиновой кислоты.

1 — 10^{-5} N HCl; 2 — 10^{-4} N HCl; 3 — $5 \cdot 10^{-4}$ N HCl; 4 — 10^{-3} N HCl; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$ N HCl; 6 — 10^{-2} N HCl

трациям соли. В исследованном интервале концентраций соли эффект понижения потенциала прекращается при переходе от $1 \cdot 10^{-5}$ к $1 \cdot 10^{-3}$ N соляной кислоты.

Следует отметить, что пределом повышения положительного потенциала монослоя для всех исследованных выше солей является значение $+400$ мВ, характерное для потенциала монослоя пальмитиновой кислоты, нанесенного на $0,01$ N соляную кислоту.

Поскольку сравнение результатов, полученных для трех исследованных солей, со всей отчетливостью обнаруживает влияние валентности катиона на наблюдаемые нами эффекты, интересно было исследовать действие четырехвалентного катиона. Результаты этого исследования приведены на рис. 4 в виде кривых, характеризующих зависимость потенциала монослоя пальмитиновой кислоты от концентрации азотнокислого тория. Здесь, как и в случае ионов лантана, кривые имеют максимум, который при увеличении кислотности раствора сдвигается в сторону больших концентраций соли. Это, очевидно, свидетельствует о том, что процессы, вызывающие наблюдаемые нами изменения потенциала монослоя, в обоих случаях аналогичны. Однако имеется и существенное различие между действием ионов тория на электрические свойства монослоя пальмитиновой кислоты и действием всех ранее исследованных катионов, которое заключается в том, что под влиянием сравнительно небольшой концентрации ионов тория наблюдается резкое возрастание положительного потенциала далеко за пределы $+400$ мВ. Такого рода перезарядки поверхности монослоя не наблюдалось для других исследованных нами солей.

Что касается влияния ионов тория на эффект понижения по-

тенциала при низких значениях кислотности раствора ($\text{pH} = 5$), то, как видно из кривой 1 рис. 4, оно несколько ослаблено по сравнению с ионами лантана. Действительно, вслед за небольшим снижением положительного скачка потенциала при концентрации азотнокислого тория, равной $1 \cdot 10^{-5} N$, следует резкий рост при повышении концентрации в пять раз. Дальнейший ход этой кривой не мог быть нами изучен, так как при больших содержаниях в растворе ионов тория, образовывалась упругая пленка, которая не обнаруживала нормального разрушения (спад двухмерного давления и постоянство потенциала) при сжатии далеко за пределы площади, соответствующей максимальному уплотнению монослоя ($20,5 \text{ \AA}^2$ на молекулу). По этой же причине не могли быть сняты кривые потенциал—концентрация во всем диапазоне концентраций (10^{-5} — $10^{-2} N$) соли и при других значениях pH. Правда, по мере повышения кислотности раствора, как видно из рисунка, этот предел расширяется.

Обсуждение результатов

Прежде чем перейти к объяснению явлений, происходящих под влиянием поливалентных катионов, следует напомнить некоторые данные о зависимости электрических свойств монослоев жирной кислоты от pH раствора-подкладки. Эта зависимость была изучена Шульманом и Юзом [9] для случая миристиновой кислоты. Авторы показали, что в интервале pH между 3 и 12 происходит изменение поверхностного потенциала от +400 до -50 mV. Наши данные, приведенные в табл. 1, характеризующие ту же зависимость для пальмитиновой кислоты в исследованном интервале pH 2—5, дают понижение положительного значения потенциала от 400 до 300 mV*. Как впервые показал Фрумкин [11], это понижение положительного потенциала обязано возникновению пары новых электрических зарядов при ионизации молекул жирной кислоты. Согласно Фрумкину, сравнительно большой положительный потенциал монослоя жирной кислоты обусловлен ориентацией полярных связей C—O, причем положительный конец диполя направлен в сторону углерода и, следовательно, к поверхности раздела. Этот положительный потенциал ослабляется ориентацией связи O—H, так как в этом случае к поверхности раздела находится ближе атом кислорода, в сторону которого направлен отрицательный конец диполя. При ионизации карбоксильной группы вместо ориентированных диполей связи O—H возникают свободные заряды группы CO_2^- и находящиеся далеко от поверхности раздела ионы водорода H^+ , которые дают гораздо больший отрицательный скачок потенциала, что приводит к ослаблению общего положительного скачка потенциала или даже к переходу при достаточно высоких pH к небольшим отрицательным значениям.

При средних значениях pH монослой жирной кислоты состоит из смеси ионизированных и неионизированных молекул, количественное соотношение которых зависит от pH раствора и определяет потенциал монослоя.

Рассмотрим процессы, протекающие в частично ионизированном монослое при введении в раствор соли поливалентных катионов, вызывающие наблюдаемые нами эффекты.

Адсорбируясь в поверхностном слое под действием электростатических сил, поливалентный катион взаимодействует с ионами и неионизированными молекулами жирной кислоты. Для определения знака изменения скачка потенциала поверхностного слоя, возникающего в результате этого взаимодействия, необходимо учесть три обстоятельства:

1. При адсорбции катионов изменяется число ионизированных молекул вследствие перехода от свободной кислоты к мылу, вероятно, в сторону увеличения степени ионизации, хотя для случая катионов высокой

* Значения потенциалов, соответствующие различным pH, нанесены на ординаты приведенных графиков и являются начальными точками кривых потенциал—концентрация.

валентности в последнем нельзя быть вполне уверенным. Увеличение числа ионизированных молекул увеличивает отрицательную составляющую и, следовательно, уменьшает общий положительный скачок потенциала.

2. В части неионизированных молекул кислоты водород замещается на металл, т. е. вместо связи $O-H$ появляется более полярная связь $O-Me$. Это вызывает также увеличение отрицательной составляющей потенциала монослоя.

3. Замена свободных ионов водорода электростатически притянутыми катионами уменьшает степень диффузности двойного электрического слоя, образованного свободными зарядами, и снижает таким образом отрицательную составляющую, т. е. увеличивает общий положительный скачок потенциала. Даже в случае одновалентных катионов общее повышение концентрации ионов в растворе должно привести к такому же результату и, следовательно, к повышению потенциала монослоя. В этом смысле действие всех катионов сходно с действием ионов водорода.

Мы видим таким образом, что при адсорбции катионов возможны эффекты противоположного знака, чем и может быть объяснено появление сложных кривых зависимости e от c , как, например, в случае лантана. Сведения, которыми мы располагаем об этих равновесиях в поверхностном слое, однако, недостаточны для того, чтобы дать полное истолкование кривых и зависимости их от концентрации кислоты.

Сопоставление соответствующих кривых, характеризующих влияние исследованных солей на потенциал монослоя, отчетливо выявляет роль валентности катиона в рассмотренных выше процессах. В первую очередь необходимо отметить, что, в силу электростатической природы адсорбционного процесса, увеличение валентности катиона приводит к усилению адсорбции его монослоем. Это показано также Робинзоном [10], наблюдавшим понижение межфазового натяжения на границе раствора соли с длинной парафиновой цепью и маслом под влиянием поливалентных катионов, присутствующих в растворе. Как видно из наших данных, возрастание валентности катиона вызывает понижение положительного скачка потенциала, т. е. при более высокой валентности сильнее выступают эффекты, связанные с вхождением катиона в неионизированные молекулы жирной кислоты. Действительно, калий не дает отрицательного эффекта даже при максимальных для наших опытов концентрациях, под влиянием ионов бария этот эффект обнаруживается очень слабо в промежутке концентраций 10^{-3} — 10^{-2} N , в то время как трехвалентный лантан вызывает заметный отрицательный эффект уже в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ N . Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом валентности катиона расширяется интервал кислотности, при котором обнаруживается этот эффект.

Параллелизм между усилением адсорбции и понижением положительного значения потенциала монослоя при увеличении валентности катиона становится более убедительным, если привести наблюдения Лэнгмюра [1], что алюминий сильнее адсорбируется при $pH=3-5$, барий при $pH=6$, в то время как натрий при $pH > 8$.

С другой стороны, увеличение числа зарядов адсорбированного катиона должно приводить и к увеличению положительного эффекта, так как в случае поливалентных катионов происходит большее сжатие ионной атмосферы при замещении водорода на катион. Это подтверждается нашими данными, которые показывают, что концентрация соли, вызывающая одинаковый положительный эффект, убывает при повышении валентности катиона. Так, например, для того чтобы повысить потенциал монослоя пальмитиновой кислоты на растворе $1 \cdot 10^{-4}$ N соляной кислоты на 40 mV, необходимы следующие концентрации солей: 0,03 N хлористого калия, 0,0008 N хлористого бария, $0,8 \cdot 10^{-4}$ N азотнокислого лантана и $0,5 \cdot 10^{-5}$ N азотнокислого тория.

Согласно развитым выше представлениям ионы калия не должны были бы оказывать значительного влияния на потенциал монослоя. Дей-

ствительно, как видно из кривых, приведенных на рис. 1, роста потенциала почти не наблюдается вплоть до концентрации 0,01 *N*. Повышение же потенциала монослоя в 0,01 *N* растворе хлористого калия вызывается, очевидно, общим возрастанием концентрации соли (увеличением ионной крепости раствора).

Что касается действия ионов тория, то, как видно из наших данных, оно не может быть объяснено только на основании предположения об описанных выше формах взаимодействия. В этом случае наблюдается высокий рост потенциала монослоя под влиянием малых концентраций тория, причем возникающие значения потенциала далеко превосходят значение положительного скачка потенциала неионизированного слоя пальмитиновой кислоты. Такое явление перезарядки может быть объяснено, только если предположить, что при вхождении иона тория в поверхностный слой не все его заряды насыщаются зарядами карбоксильных групп. Часть зарядов остается свободной и притягивает дополнительные анионы из раствора, располагающиеся под слоем образовавшегося ториевого мыла, что приводит к возникновению нового скачка потенциала, направленного своим положительным концом к поверхности раздела.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы.

Выводы

1. Исследовано влияние поливалентных катионов солей щелочных и щелочно-земельных металлов калия, бария, лантана и тория, на электрические свойства монослоя пальмитиновой кислоты при различной кислотности раствора — подкладки.

2. Показано, что изменение поверхностного потенциала монослоя под влиянием катионов исследованных солей обязано взаимодействию между адсорбированным поливалентным катионом, с одной стороны, и ионами и молекулами жирной кислоты — с другой.

3. Взаимодействие между поливалентным катионом и молекулами пальмитиновой кислоты, в результате которого образуется пальмитат соответствующего металла, приводит к увеличению отрицательной составляющей электрического момента неионизированных молекул, а также, возможно, и к увеличению числа ионизированных молекул, что вызывает понижение положительного потенциала монослоя. Результатом взаимодействия поливалентного катиона с ионизированной молекулой жирной кислоты является повышение положительного потенциала, которое связано с уменьшением толщины ионной атмосферы при замещении иона водорода на катион металла, несущий большее число электрических зарядов, при общем повышении ионной крепости раствора.

4. Наличие максимумов на кривых потенциал — концентрация для лантана и тория связано с одновременным протеканием указанных выше процессов.

5. Возрастание валентности катиона вызывает усиление как положительного, так и отрицательного эффектов.

6. Под действием ионов тория происходит перезарядка монослоя.

Московский государственный университет
Лаборатория электрохимии
Москва

Поступила
1. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir a. Shaefer, J. A. C. S., **59**, 2400, 1937; Langmuir a. Shaefer, *ibid.*, **58**, 284, 1936; Blodgett, *ibid.*, **57**, 1007, 1935.
2. Трапезников и Лицев, Журн. физ. хим., **21**, 109, 1947.
3. М. Герович и Д. Варгян, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1075, 1937.
4. J. H. Shulman a. A. H. Hughes, Proc. Roy. Soc., A, **138**, 430, 1932.
5. Mitchell, E. Rideal, J. Shulman, Nature, **139**, 625, 1937.
6. А. Фрумкин, Сборник работ и т. им. Карпова, **4**, 71, 1925.
7. Guyot, Ann. de physique, (10), **2**, 501, 1924.
8. Adam a. Jessor, Proc. Roy. Soc., A **110**, 423, 1926.
9. А. Фрумкин, Z. phys. Chem., **111**, 190, 1924.
10. Robinson, Nature, **129**, 626, 1937.