

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА МОНОСЛОЯХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

2. ОБРАЗОВАНИЕ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА РАСТВОРАХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

М. А. Герович, Р. И. Каганович и И. Ф. Резник

В предыдущей работе одного из нас [1], посвященной изучению поведения монослоев пальмитиновой кислоты на растворах, содержащих поливалентные катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, было показано, что под влиянием адсорбции последних электрические свойства пленок пальмитиновой кислоты претерпевают существенные изменения. В зависимости от pH раствора, валентности катиона и концентрации соли можно наблюдать как повышение, так и понижение поверхностного потенциала монослоя жирной кислоты. Эти изменения поверхностного потенциала связаны, с одной стороны, с увеличением числа ионизированных молекул жирной кислоты при образовании соответствующего пальмитата, а также с появлением более полярной связи $O-Me$, а, с другой стороны, с уменьшением степени диффузности двойного электрического слоя при замене свободных ионов водорода электростатически притянутыми катионами. В некоторой области pH, как показали наши исследования, оба процесса протекают одновременно, что обуславливает сложную зависимость поверхностного потенциала от концентрации катионов. Наряду с этим, нами, а также другими авторами наблюдались значительные изменения механических свойств таких монослоев, в частности повышение их жесткости. Однако, несмотря на существенные изменения электрических и механических свойств, которые претерпевают пленки жирных кислот под влиянием поливалентных катионов, последние во всех исследованных нами и другими авторами [6] случаях оставались мономолекулярными.

С более глубоким действием катионов на монослой жирных кислот мы столкнулись при нанесении пальмитиновой кислоты на растворы, содержавшие определенную концентрацию ионов серебра. Под влиянием последних происходит разрушение монослоя пальмитиновой кислоты, что обнаруживается благодаря наблюдающемуся при этом резкому спаду потенциала и двухмерного давления.

Выяснение механизма такого разрушения, а также структуры образующейся при этом пленки, является целью настоящего исследования.

Экспериментальная часть

На нейтральный раствор азотнокислого серебра, находящийся в стеклянной ванне, снабженной крутильными весами для измерения двухмерного давления и радиоактивным зондом для измерения поверхностного потенциала*, наносился бензольный раствор пальмитиновой кислоты, и при постепенном сжатии образующегося монослоя снималась кривая зависимости потенциала и давления от площади на молекулу. При этом было обнаружено, что, даже при быстром нанесении и сжатии пленки, потенциал, не достигая значения, соответствующего потенциалу пальмитиновой кислоты на растворе, не содержащем ионов серебра (+300 mV), резко падает почти до нуля. Давление падает еще быстрее. Если же бензольный

* Методика измерения поверхностного потенциала и давления более подробно описана в [1].

раствор пальмитиновой кислоты нанести на чистую воду, а затем под монослой ввести определенную концентрацию ($5 \cdot 10^{-4} N$) азотнокислого серебра, то достигнутый при определенном сжатии монослоя потенциал быстро падает до нулевого значения. Результаты этих опытов приведены на рис. 1 в виде кривых, характеризующих изменение потенциала со временем. Кривая 1 отвечает опыту с подведением под монослой ионов серебра. Точка *a* соответствует моменту введения азотнокислого серебра. Из кривой видно, что падение поверхностного потенциала и давления, характеризующее, очевидно, разрушение монослоя жирной кислоты, за 15—20 мин. доходит почти до конца.

Медленное (с интервалами в 1 мин. между каплями) нанесение пальмитиновой кислоты на раствор, содержащий ионы серебра, не приводит к возникновению заметного значения поверхностного потенциала даже при нанесении избыточного, против насыщающего количества пальмитиновой кислоты, что указывает на то, что в этом случае вообще не образуется монослоя жирной кислоты. Это видно из кривой 3 того же рисунка.

Далее были предприняты опыты по определению минимальной концентрации азотнокислого серебра, вызывающей эффект разрушения монослоя. Это определение производилось путем непрерывного увеличения концентрации ионов серебра под монослоем пальмитиновой кислоты вплоть до концентрации, при которой наблюдался резкий спад поверхностного потенциала. Это своеобразное электрометрическое титрование, в котором индикаторным электродом служил радиоактивный зонд, выполнялось в приборе, изображенном на рис. 2, следующим образом:

Стеклянная кювета с ровно отшлифованными краями, емкостью в 250 см^3 , устанавливалась на парафиновой подставке и наполнялась до краев раствором. Поверхность раствора очищалась протягиванием вдоль бортов кюветы свежее парафинированной стеклянной пластинки, после чего в раствор на некоторую глубину погружалась U-образная трубка. В прямое колено трубки помещалась стеклянная мешалка, а в боковое опускался носик микробюретки, наполненной раствором азотнокислого серебра. Раствор при помощи каломельного электрода и электролитического ключа через потенциометр отводился к земле. Над серединой поверхности раствора, после двух-трехкратной ее очистки на расстоянии 2—3 мм устанавливался радиоактивный зонд и измерялся потенциал чистой поверхности. Затем по каплям наносился бензольный раствор пальмитиновой кислоты до насыщения поверхности, и определялось наблюдаемое при этом изменение потенциала, т. е. определялся поверхностный потенциал монослоя. Вслед за этим из микробюретки небольшими порциями под монослой добавлялся раствор азотнокислого серебра, и после осторожного перемешивания измерялся потенциал. Потенциал монослоя оставался постоянным вплоть до достижения критической концентрации ионов серебра, когда он резко падал до нулевого значения. Кривые на рис. 3, представляющие зависимость потенциала от концентрации азотнокислого серебра под монослоем для трех растворов с различными значениями pH,

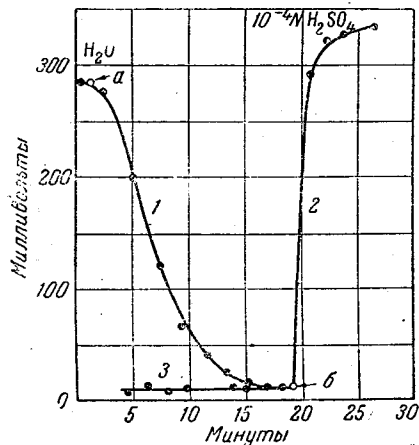


Рис. 1. Изменение поверхностного потенциала пленки пальмитиновой кислоты на растворе $5 \cdot 10^{-4} N \text{ AgNO}_3$; кривая 1—при введении AgNO_3 под монослой; кривая 3—при медленном нанесении пальмитиновой кислоты на раствор; кривая 2—при подкислении раствора под разрушенным монослоем

показывают, что эффект разрушения монослоя наступает скачкообразно, и все изменение потенциала (от 300 до 8—10 mV) лежит в очень узком интервале концентрации ионов серебра.

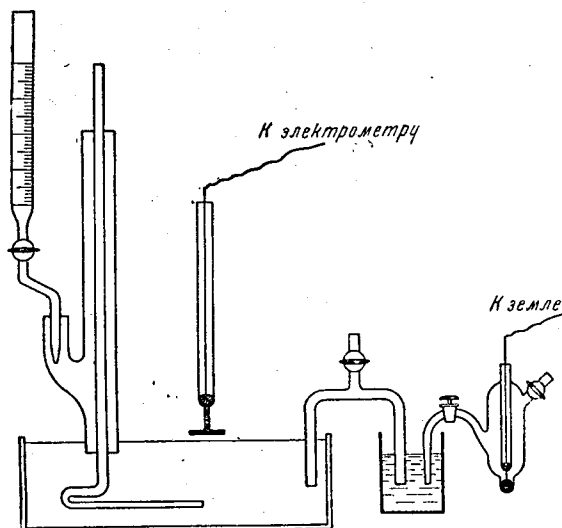


Рис. 2. Схема прибора для определения критической концентрации ионов серебра

Сопоставление найденных для трех различных значений pH величин критических концентраций ионов серебра показывает, что в интервале pH от 4 до 6 критическая концентрация прямо пропорциональна концентрации ионов серебра в растворе.

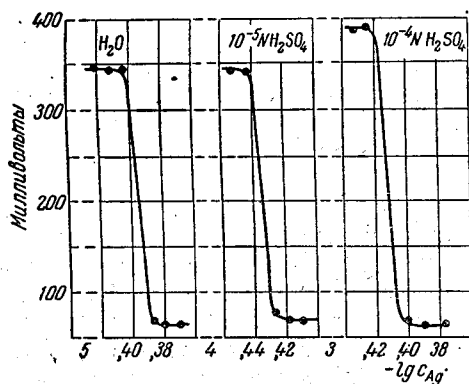


Рис. 3. Кривые $E = f(c_{Ag^+})$, из которых определяется концентрация ионов серебра, при которой происходит разрушение монослоя жирной кислоты (критическая концентрация)

Как видно из рис. 4, зависимость логарифма концентрации ионов серебра, вызывающей эффект разрушения монослоя, от pH раствора имеет линейный характер. В более кислой среде линейный характер этой зависимости нарушается.

Нам казалось также существенным выяснить возможность восстановления разрушенного монослоя при подкислении раствора под ним, т. е. решить вопрос об обратимости этого эффекта. Для этого раствор под разрушенным монослоем мы подкисляли серной кислотой и наблюдали при этом за изменением поверхностного потенциала. Как видно из кривой 2 рис. 1, в момент введения серной кислоты, которому соответствует точка б на кривой, происходит резкое возрастание положительного потенциала до значения, соответствующего потенциалу монослоя пальмитиновой кислоты на растворе данной кислотности. Полученные результаты с очевидностью указывают на обратимость наблюдаемого эффекта.

Таким образом приведенные выше экспериментальные факты показывают, что под влиянием ионов серебра происходит разрушение мономолекулярной пленки пальмитиновой кислоты.

Обсуждение результатов

Можно привести весьма простое соображение для объяснения причин наблюдаемого выше разрушения монослоя, заключающееся в том, что образующиеся в результате взаимодействия между адсорбированными ионами серебра и молекулами пальмитиновой кислоты молекулы пальмитата серебра менее гидратированы, чем молекулы жирной кислоты, и, следовательно, обладают, по сравнению с последними, меньшей поверхностной растворимостью. Это вызывает процесс поверхностной кристаллизации и связанное с ним падение поверхностного потенциала.

Д. Л. Галмуд [2], наблюдавший аналогичный эффект разрушения монослоя миристиновой кислоты на растворах, содержащих ионы серебра, по спаду двухмерного давления указал, что этот эффект вызван процессом агрегации молекул миристана серебра, возникающим вследствие уменьшения сольватации их полярных групп. Он предположил, что результатом такой агрегации является образование двухмерного коллоида.

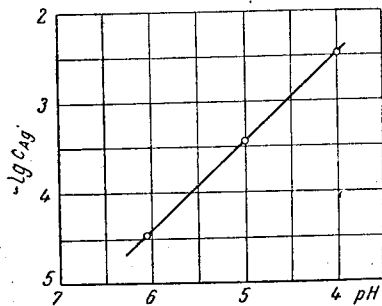


Рис. 4. Зависимость критической концентрации ионов серебра от рН

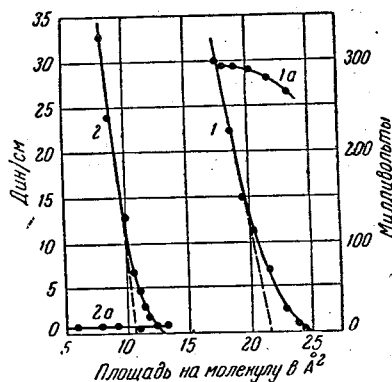


Рис. 5. Кривые зависимости поверхностного потенциала и давления от площади на молекулу для пленки пальмитиновой кислоты. Кривые 1 — давления и 1а — потенциала на растворе $5 \cdot 10^{-4} N AgNO_3$; кривые 2 — давления и 2а — потенциала на чистой воде

На основании сопоставления кривых давление — площадь для монослоя миристиновой кислоты и кривых спада давления в результате агрегации молекул миристана серебра автор произвел приближенную оценку величины одного агрегата и нашел его состоящим из 1000 молекул.

Если считать высказанные выше соображения о причинах, вызывающих разрушение мономолекулярной пленки, справедливым, то следует ожидать, что в результате процесса агрегации образующихся молекул пальмитата серебра произойдет почти полное освобождение поверхности то пленки. Однако специально поставленный для проверки этого предположения опыт не обнаруживает такого очищения поверхности. Действительно, если на поверхность нейтрального раствора $5 \cdot 10^{-4} N$ азотнокислого серебра нанести несколько капель бензольного раствора пальмитиновой кислоты и, выждав 25—30 мин. (время, достаточное для того, чтобы процесс разрушения дошел до конца), производить постепенное сжатие пленки, то, как видно из кривой 1 рис. 5, характеризующей зависимость давления от площади на молекулу, при площадях, близких к $12,5 \text{ \AA}^2$, возникает двухмерное давление, которое быстро растет при дальнейшем сжатии. Экстраполируя прямолинейный участок $F - s$ кривой (соответствующий твердо конденсированному состоянию пленки) на ось абсцисс, находим значение площади на молекулу при нулевом давлении, которое оказывается точно равным половине площади на молекулу определенной таким же путем из кривой 2 (рис. 5), снятой для монослоя пальмитиновой кислоты на чистой воде (при отсутствии ионов серебра). Как видно из кривой 1а, поверх-

ностный потенциал во всем интервале сжатия пленки не изменяется и остается близким нулевому значению.

Таким образом результаты этих опытов показывают, что в нашем случае не происходит далеко идущего процесса агрегации, а в результате поверхностной реакции образуется пленка, имеющая следующие характеристики: площадь на молекулу (при нулевом давлении) $s = 11,0 \text{ \AA}^2$, поверхностный потенциал $E \approx 0$ и двумерное давление $F = 50 \text{ дин/см.}$

На основании сопоставления характеристики образующейся пленки с характеристикой мономолекулярной пленки пальмитиновой кислоты мы приходим к выводу о том, что результатом взаимодействия между молекулами пальмитиновой кислоты и ионами серебра, адсорбированными на монослой, является образование бимолекулярной пленки пальмитата серебра.

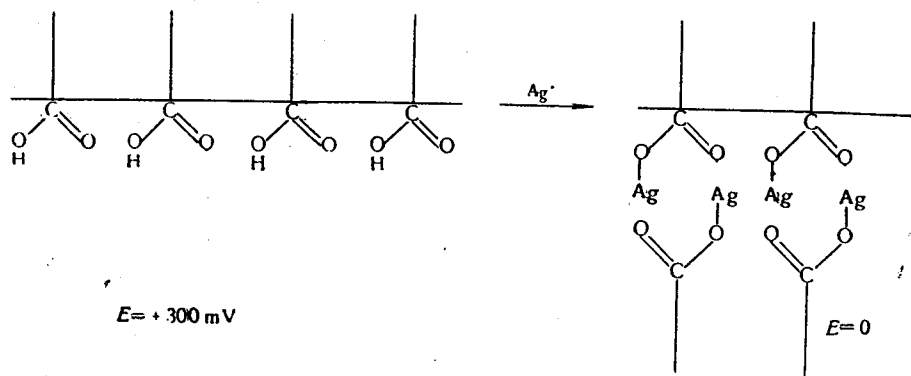


Рис. 6. Схематическое изображение структуры бимолекулярной пленки при ее образовании из мономолекулярной под влиянием ионов серебра

Если принять во внимание, что поверхностный потенциал такой бимолекулярной пленки равен нулю, то можно себе представить ее состоящей из элементарных ячеек нейтрального мыла, каждая из которых включает две молекулы пальмитата серебра с обращенными друг к другу полярными группами. Переход от мономолекулярной пленки пальмитиновой кислоты под влиянием ионов серебра в бимолекулярную пленку пальмитата серебра и структура последней схематически изображены на рис. 6.

При таком расположении молекул происходит полная компенсация зарядов полярных групп, в результате которой электрический момент такой мицеллы оказывается равным нулю.

Указание на образование бимолекулярных пленок пальмитата натрия мы находим в работе Лайонса и Райдила [3]. Эти авторы наблюдали уменьшение площади на молекулу на половину при нанесении пальмитиновой кислоты на буферный раствор фосфатов натрия при $\text{pH} = 9$ и пришли к выводу о том, что растворяющийся в щелочном растворе пальмитат натрия образует под пленкой адсорбционный слой, предохраняющий монослой от дальнейшего растворения.

Адам и Миллер [4] возразили против выводов Лайонса и Райдила об образовании бимолекулярных слоев на том основании, что ультрамикроскопическое исследование такой пленки обнаруживает ее неоднородность. Они полагали, что вслед за растворением пальмитата натрия происходит агрегация последнего. Что же касается того, что значение площади на молекулу, определенное в работе Лайонса и Райдила, равно половине значения площади на молекулу, определяемого для монослоя пальмитиновой кислоты, то Адам и Миллер считали это случайным совпадением, вызванным тем, что скорость разрушения пленки падает по мере уменьшения числа реагирующих молекул в поверхностном слое и становится

ничтожно малой, когда число последних близко к половине первоначального числа молекул жирной кислоты.

Рассмотрим наши выводы об образовании бимолекулярной пленки пальмитата серебра с точки зрения этих возражений.

Мы не производили ультрамикроскопических исследований образующейся бимолекулярной пленки, однако некоторую оценку ее однородности мы могли сделать на основании измерения поверхностного потенциала в различных точках поверхности. Оказалось, что в пределах точности наших определений поверхностный потенциал оставался постоянным.

Если предположить, что утверждение Адама и Миллера справедливо и для нашего случая, т. е. причиной разрушения монослоя жирной кислоты является растворение в объеме с последующей агрегацией молекул пальмитата серебра, скорость которой зависит от степени заполнения поверхности, то должна была бы иметь место зависимость площади на молекулу от степени сжатия пленки, при котором начинается взаимодействие между молекулами пальмитиновой кислоты и ионами серебра. Очевидно, площадь на молекулу должна быть тем меньше, чем больше давление пленки, при котором вводятся ионы серебра. Однако поставленный для выяснения этого положения опыт показывает, что такой зависимости не наблюдается.

Опыт этот заключался в том, что под монослой пальмитиновой кислоты при различных давлениях (0, 10 и 16 дин/см) вводился раствор азотнокислого серебра с таким расчетом, чтобы общая концентрация его под монослоем была $5 \cdot 10^{-4} N$, и после выдержки в течение 30 мин. снимались кривые давление — площадь. Результаты опыта приведены на рис. 7 в виде кривых 1 и 2. Кривая 1 характеризует зависимость давления от площади на молекулу пленки пальмитиновой кислоты на растворе, не содержащем ионов серебра. В момент введения соли, чему на кривой соответствуют точки *a* (при $F = 16$ дин/см) и *b* (при $F = 10$ дин/см), происходит, как видно из рисунка, резкий спад давления до нуля, а при дальнейшем сжатии все точки, независимо от значений начальных давлений, при которых вводилась серебряная соль, удовлетворительно ложатся на одну кривую 2, сходную с кривой 1 рис. 5.

При сжатии пленки после выдержки на растворе азотнокислого серебра, т. е. уплотнении непрореагировавших молекул, должно было бы, согласно Адаму и Миллеру, наблюдаться возрастание скорости агрегации и, следовательно, уменьшение площади на молекулу. В наших опытах мы не наблюдали зависимости величины площади на молекулу как от продолжительности сжатия после выдержки, так и от времени выдержки на растворе азотнокислого серебра (сверх времени, необходимого для образования бимолекулярной пленки).

Наконец, сжатие оставшихся в поверхностном слое неагрегированных молекул жирной кислоты должно было бы привести к росту положительного значения поверхностного потенциала до его предельной величины на данном растворе. Однако, как было показано ранее, значение потенциала пленки остается во все время сжатия неизменным и близким к нулю.

Таким образом приведенное выше критическое обсуждение полученных

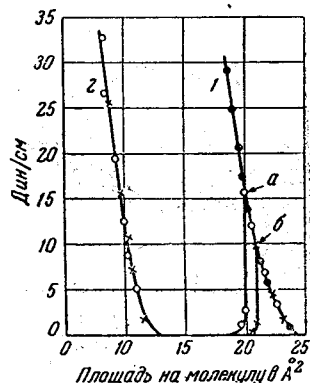


Рис. 7. Кривые $F = f(s)$, характеризующие превращение мономолекулярной пленки в бимолекулярную под влиянием ионов серебра. Кривая 1 *-*-*-* снята на чистой воде до давления 10 дин/см, при котором под пленку введены ионы серебра. Кривая 1°-°-°-° то же при давлении 16 дин/см. Кривая 2 является продолжением кривой 1. Выдержка 30 мин. после введения ионов серебра

результатов свидетельствует о правильности наших выводов относительно образования бимолекулярных пленок.

Пленки стеариновой и миристиновой кислот и цетилового спирта

Нам представлялось интересным исследовать отношение других кислот жирного ряда к образованию бимолекулярных пленок на растворах, содержащих ионы серебра, тем более, что, как было указано выше, для случая миристиновой кислоты Д. Л. Талмуд наблюдал далеко идущий процесс агрегации в поверхностном слое.

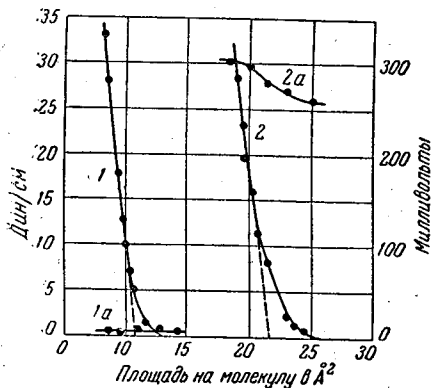


Рис. 8. Кривые зависимости поверхностного потенциала и давления от площади на молекулу для пленки стеариновой кислоты. Кривая 1 — давления и 1a — потенциала на чистой воде. Кривая 2 — давления и 2a — потенциала на растворе $5 \cdot 10^{-4} N AgNO_3$

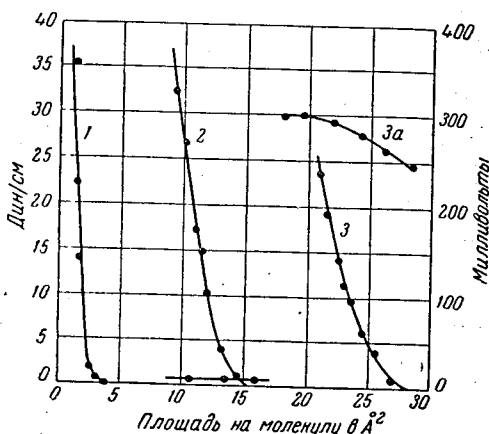


Рис. 9. Кривые $E = f(s)$ и $F = f(s)$ для пленки миристиновой кислоты. Кривая 1 — при температуре $18^\circ C$ на растворе $5 \cdot 10^{-4} N AgNO_3$; кривая 2 — давления и 2a — потенциала на растворе $5 \cdot 10^{-4} N AgNO_3$, при температуре $2-2,5^\circ C$; кривая 3 — давления и 3a — потенциала на чистой воде при той же температуре

Опыты со стеариновой кислотой, результаты которых приведены на рис. 8 в виде $F-s$ и $E-s$ кривых, снятых на чистой воде (кривая 1 и 1a) и на растворе азотнокислого серебра $5 \cdot 10^{-4} N$ (кривые 2 и 2a), показывают, что на растворе, содержащем ионы серебра, стеариновая кислота ведет себя аналогично пальмитиновой, образуя бимолекулярные пленки стеарата серебра.

Что же касается поведения миристиновой кислоты, то при температуре $18-20^\circ C$, при которой мы проводили наши опыты, не образуется бимолекулярной пленки, а в согласии с данными Д. Л. Талмуда идет процесс агрегации молекул в монослой, на что указывает весьма малое значение (2 \AA^2) площади на молекулу (кривая 1, рис. 9).

Следует отметить в этом случае сравнительно большую скорость разрушения монослоя. Уже через 1—2 мин. после нанесения бензольного раствора миристиновой кислоты поверхностный потенциал падает до нулевого значения, однако, в отличие от пальмитиновой кислоты, при сжатии до малых значений площади обнаруживается тенденция роста положительного значения потенциала.

Мы предположили, что аномальное поведение монослоев миристиновой кислоты на растворах, содержащих ионы серебра, при температуре $18-20^\circ C$ связано с меньшей их устойчивостью по сравнению с монослоями кислот этого же ряда, содержащих большое число углеродных атомов. Известно, что монослои миристиновой кислоты при температуре $18-20^\circ C$ находятся в растянутом состоянии и только при значительном повышении

давления переходят в конденсированное состояние [5]. Понижение температуры приводит к уменьшению давления, при котором совершается этот переход. В области температур 1—3° С пленка миристиновой кислоты является вполне конденсированной и по своим свойствам близка к пленке пальмитиновой кислоты. На этом основании мы провели опыты с миристиновой кислотой при температуре 2° С.

Оказалось, что образующаяся при этих условиях пленка на растворе азотнокислого серебра, как видно из кривой 2 рис. 9, обладает характеристиками ($s = 12,5 \text{ \AA}^2$ и $E \approx 0$), дающими основание, как и для ранее исследованных жирных кислот, считать ее бимолекулярной.

С другой стороны, при нанесении на поверхность раствора, содержащего ионы серебра, мономолекулярной пленки цетилового спирта не происходит не только ее разрушения, но и сколько-нибудь заметного изменения ее свойств. Как видно из рис. 10, кривые 1 и 2, представляющие зависимость давления от площади на молекулу, снятые при отсутствии (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) в растворе азотнокислого серебра, совпадают.

Выводы

1. Исследованы механические и электрические свойства пленок пальмитиновой, стеариновой и миристиновой кислот, а также цетилового спирта на нейтральных растворах, содержащих ионы серебра.

2. Показано, что в результате взаимодействия адсорбирующихся в поверхностном слое ионов серебра с молекулами жирной кислоты происходит разрушение монослоя и образование бимолекулярной пленки серебряной соли соответствующей жирной кислоты.

3. На основании анализа $F-s$ и $E-s$ кривых высказаны соображения относительно структуры образующихся пленок. Представляется, что бимолекулярная пленка состоит из элементарных ячеек нейтрального мыла, каждая из которых содержит две молекулы соли жирной кислоты, обращенных друг к другу полярными группами.

4. Показано, что алифатические спирты на растворах, содержащих ионы серебра, не образуют бимолекулярных пленок.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и ценные советы, которыми мы пользовались при выполнении настоящей работы.

Московский Государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Кафедра электрохимии

Поступила
17. VII.1950

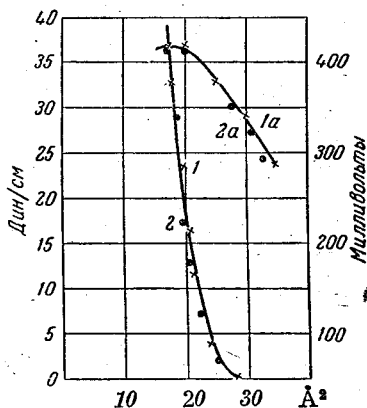


Рис. 10. Кривые $E = f(s)$ и $F = f(s)$ для пленки цетилового спирта. Крестиками изображены кривые, снятые на чистой воде; точками на $5 \cdot 10^{-4} N \text{ AgNO}_3$ после выдержки в течение 30 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Герович и О. Л. Капцан, Журн. физ. хим., 23, 445, 1949.
2. Д. Л. Галмуд, Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 1103, 1937.
3. C. G. Layons a. E. R. Rideal, Proc. Roy. Soc., A, 124, 344, 1929.
4. N. K. Adam. a. J. G. Miller, Proc. Roy. Soc., A, 142, 401, 1933.
5. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, 1947, стр. 84.
6. K. Biodgett, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 1007, 1935; J. Langmuir a. V. J. Shaefer, ibid, 58, 284, 1936.