

## АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА МОНОСЛОЯХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

3. ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННЫХ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК  
НА РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ СЕРЕБРА*М. А. Герович и Р. И. Каганович*

В сообщении 2 было показано, что при взаимодействии между ионами серебра, адсорбированными на монослой жирной кислоты, и молекулами последней образуется бимолекулярная пленка, состоящая из элементарных ячеек нейтрального серебряного мыла.

В настоящей работе было исследовано поведение смешанных пленок состава — омега-бромдодеканкарбоновая кислота + пальмитиновая кислота — на растворах, содержащих ионы серебра. При этом мы полагали, что такое исследование, как это вытекает из приведенных ниже рассуждений, может дать ценные сведения для проверки выдвинутых в предыдущей работе предположений относительно структуры бимолекулярной пленки.

Относительно поверхностных свойств омега-бромдодеканкарбоновой кислоты известно из работ одного из нас [1, 2], что, будучи реализована в виде мономолекулярной пленки, она обуславливает на границе раствор—воздух высокий отрицательный скачок потенциала ( $\sim 900$  mV), возникающий благодаря ориентации связи C—Br. Однако эти пленки чрезвычайно неустойчивы из-за наличия электрических отталкивательных сил, действующих между одинаково ориентированными группами C—Br. Добавление к омега-бромкислоте незамещенной жирной кислоты делает эту пленку устойчивой, так как при этом происходит удаление групп C—Br друг от друга и ослабление отталкивательных сил между ними. При этом отрицательный потенциал такой смешанной пленки убывает по мере увеличения процентного содержания незамещенной жирной кислоты в смеси. Так, например, смешанная пленка состава 50% омега-бромдодекановой кислоты + 50% пальмитиновой кислоты дает поверхностный потенциал, равный — 180 mV.

Если такую смешанную пленку нанести на нейтральный или слабо кислый раствор азотнокислого серебра, то на основании данных предыдущей работы можно ожидать и в этом случае образования бимолекулярной пленки. Однако следует иметь в виду, что молекулы омега-бромдодеканкарбоновой кислоты на растворах азотнокислого серебра омыляются с образованием молекул омега-оксидодеканкарбоновой кислоты, обладающих более гидрофильными свойствами по сравнению с молекулами омега-бромкислоты или незамещенной жирной кислоты. Из этого следует, что образование бимолекулярной пленки в этом случае облегчается, так как погружение в раствор более гидрофильной молекулы осуществляется с меньшей затратой энергии. Это последнее обстоятельство должно определять структуру смешанной бимолекулярной пленки, состоящей из нижнего слоя молекул серебряной соли омега-оксидодеканкарбоновой кислоты, обращенных связью C—OH в раствор, и верхнего слоя молекул пальмитата серебра, обращенных неполярным концом (углеводородной цепью) в воздух.

Потенциал такой смешанной бимолекулярной пленки не может, как в случае бимолекулярной пленки жирной кислоты, быть равным нулю,

а должен иметь положительное значение в связи с тем, что положительный конец диполя С—ОН находится ближе к поверхности раздела.

Таким образом, если наше рассуждение относительно образования и структуры смешанной бимолекулярной пленки указанного выше состава правильно, то, кроме уменьшения площади наполовину, должно наблюдаться изменение поверхностного потенциала от отрицательного значения (соответствующего смешанной мономолекулярной пленке) до положительного значения (соответствующего смешанной бимолекулярной пленке).

### Экспериментальная часть

Были сняты кривые поверхностный потенциал — площадь и давление — площадь смешанных пленок состава омега-бромдодеканкарбоновая кислота + пальмитиновая кислота и омега-окситетрадеканкарбоновая кислота + пальмитиновая кислота с различным процентным содержанием омега-соединения (10, 25, 50 и 75%) на растворе  $1 \cdot 10^{-3} N$  азотнокислое серебра +  $1 \cdot 10^{-5} N$  серной кислоты.

Как и в предыдущей работе, измерение поверхностного потенциала производилось при помощи радиоактивного зонда по методу А. Н. Фрумкина, а двухмерное давление при помощи крутильных весов, прикрепленных к стеклянной ванне, в которую помещался исследуемый раствор. Измерение производилось следующим образом: на предварительно очищенную поверхность исследуемого раствора наносился бензольный раствор исследуемой смеси, и после некоторой выдержки, при постепенном сжатии образовавшейся пленки, измерялись поверхностный потенциал и давление.

### Результаты и их обсуждение

Результаты измерения поверхностного потенциала и двухмерного давления смешанной пленки состава 50% омега-бромдодеканкарбоновой кис-

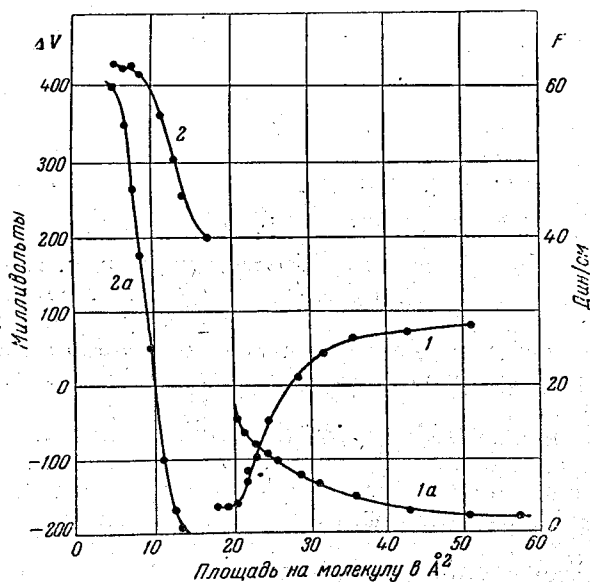


Рис. 1. Кривые зависимости поверхностного потенциала и давления для смешанных пленок состава — 50% омега-бромдодеканкарбоновой кислоты + 50% пальмитиновой кислоты, кривая 1а — давления и 1 — потенциала на  $10^{-5} N H_2SO_4$ ; кривая 2а — давления и 2 — потенциала на растворе  $1 \cdot 10^{-5} N H_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3} N AgNO_3$ .

лоты + 50% пальмитиновой кислоты на  $1 \cdot 10^{-5} N$  серной кислоте, в зависимости от площади на молекулу представлены на рис. 1 в виде кривых 1 и 1а.

Из кривой потенциал—площадь (1) видно, что при уменьшении площади потенциал переходит от положительных к отрицательным значениям и при площади, равной  $20 \text{ \AA}^2$ , соответствующей разрушению мономолекулярной пленки, достигает предельной величины —  $170 \text{ mV}$ . Форма кривой давление — площадь указывает на расширенное состояние смешанной пленки, что обусловлено наличием отталкивательных сил. Если эту смесь нанести на тот же раствор, к которому прибавлено азотнокислое серебро в концентрации  $1 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ , то наблюдается довольно быстрое уменьшение

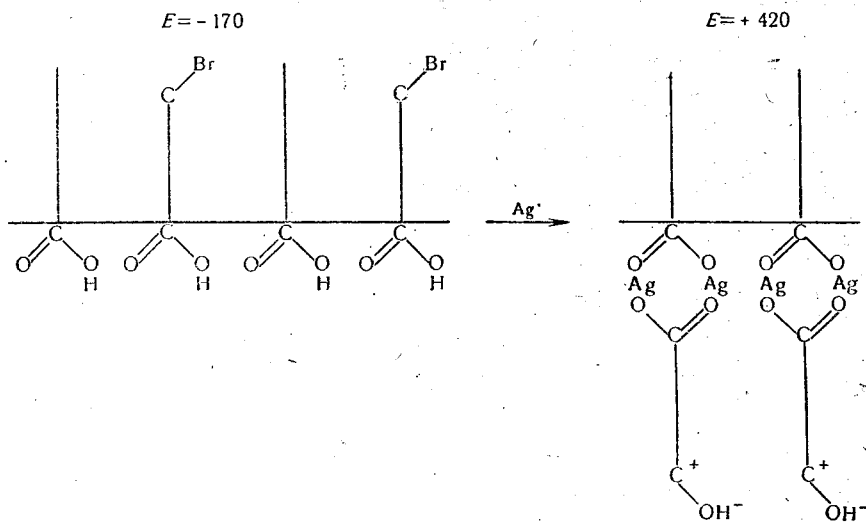


Рис. 2: Схематическое изображение структуры смешанной бимолекулярной пленки, образованной под влиянием ионов серебра (при 50% содержании омега-соединения в смеси)

отрицательного значения поверхностного потенциала, что, очевидно, свидетельствует о разрушении мономолекулярной смешанной пленки. При последующем, после некоторой выдержки, сжатии пленки наблюдается резкий рост положительного потенциала, достигающего предельного значения, равного  $+420 \text{ mV}$  при площади на молекулу, приблизительно равной половине площади соответствующей мономолекулярной пленке жирной кислоты. Это изменение потенциала при сжатии пленки характеризуется кривой 2 на рис. 1.

Найденное путем интерполяции  $F$  —  $s$  кривой точное значение площади на молекулу при нулевом давлении равно  $11 \text{ \AA}^2$ , т. е. половине площади, занимаемой молекулой жирной кислоты в мономолекулярной пленке.

Таким образом, на основании анализа приведенных выше  $E$  —  $s$  и  $F$  —  $s$  кривых можно считать, что высказанное выше предположение относительно образования смешанной бимолекулярной пленки полностью подтвердилось. Происходящий под влиянием ионов серебра переход от мономолекулярной смешанной пленки, указанного выше состава, к смешанной бимолекулярной пленке и структуру последней можно представить, как это изображено на рис. 2.

Далее были сняты  $E$  —  $S$  и  $F$  —  $S$  кривые для смешанных пленок с различным содержанием омега-бромкислоты в смеси на  $10^{-5} \text{ N}$  серной кислоте при отсутствии и в присутствии ионов серебра. Для смешанной пленки состава 25% омега-бромдодеканкарбоновой кислоты +75% пальмитиновой кислоты такие кривые приведены на рис. 3.

Сравнение кривых потенциал — площадь и давление — площадь (кривые 1 и 1а рис. 3), снятых для смеси с 25% содержанием омега-бромкислоты на  $1 \cdot 10^{-5} \text{ N}$  серной кислоте, не содержащей ионов серебра, с соответ-

ствующими кривыми, снятыми на том же растворе для смеси с 50% содержанием омега-бромкислоты (кривые 1 и 1а рис. 1), показывает, что уменьшение концентрации омега-соединения приводит к повышению положительного значения поверхностного потенциала и уплотнению смешанной пленки. Сравнение же  $E - s$  и  $F - s$  кривых, снятых на растворе  $1 \cdot 10^{-5} N$  серной кислоты +  $1 \cdot 10^{-3} N$  азотнокислого серебра, для смешанной пленки с 25% (кривые 2 и 2а рис. 3) с кривыми для смешанной пленки с 50% содержанием омега-бромкислоты (кривые 2 и 2а рис. 1) обнаруживает

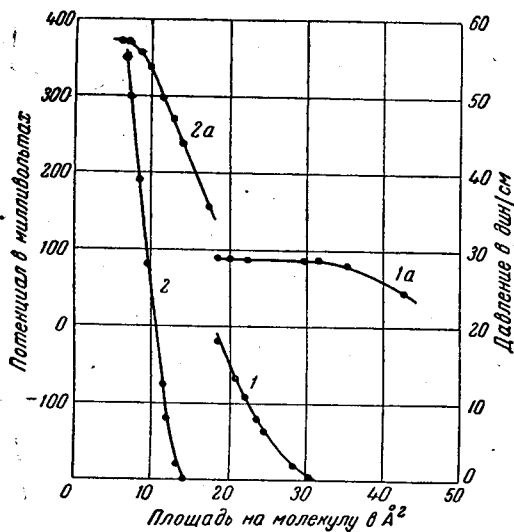


Рис. 3. Кривые зависимости поверхностного потенциала и давления для смешанных пленок состава—25% омега-бромдодеканкарбоновой кислоты+75% пальмитиновой кислоты: Кривая 1—давления и 1а—потенциала на  $1 \cdot 10^{-5} N H_2SO_4$ ; кривая 2—давления и 2а—потенциала на растворе  $1 \cdot 10^{-5} N H_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3} N AgNO_3$

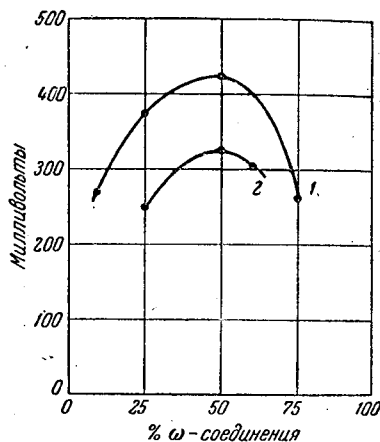


Рис. 4. Зависимость предельного значения поверхностного потенциала смешанной бимолекулярной пленки от процентного содержания омега-соединения в смеси. Кривая 1—для пленки состава—омега-бромдодеканкарбоновая кислота+пальмитиновая кислота; кривая 2—для пленки состава—омега-окситетрадеканкарбоновая кислота+пальмитиновая кислота

понижение положительного значения потенциала при уменьшении концентрации омега-соединения в смеси, в то время как величина площади на молекулу остается неизменной, равной половине площади, характерной для мономолекулярной пленки.

Приведенные в табл. 1 данные, характеризующие зависимость величины предельного поверхностного потенциала пленки от процентного содержания омега-соединения в смеси, показывают, что понижение потенциала смешанной пленки на растворах, содержащих ионы серебра, имеет место также при концентрациях омега-соединения, превышающих 50%.

Таблица 1

Содержание омега-соединения в смешанной пленке в %	Предельн. поверхн. потенциал
10	+ 270
25	+ 370
50	+ 418
75	+ 360

Построенная на основании данных табл. 1  $E - s$  кривая (рис. 4 кривая 1) имеет явно выраженный максимум в точке, соответствующей 50% содержанию омега-соединения.

Наличие максимума на кривой, выражающей зависимость потенциала от концентрации омега-соединения, в смешанной пленке легко объяснить с точки зрения выдвинутых нами представлений об образовании бимолекулярных смешанных пленок.

Максимальное значение поверхностного потенциала для случая, когда число молекул омега-соединения в смеси равно 50%, обусловлено предельным заполнением нижнего слоя бимолекулярной пленки омега-оксикислоты молекулами, образовавшимися в результате омыления омега-бромкислоты, как это показано на рис. 2.

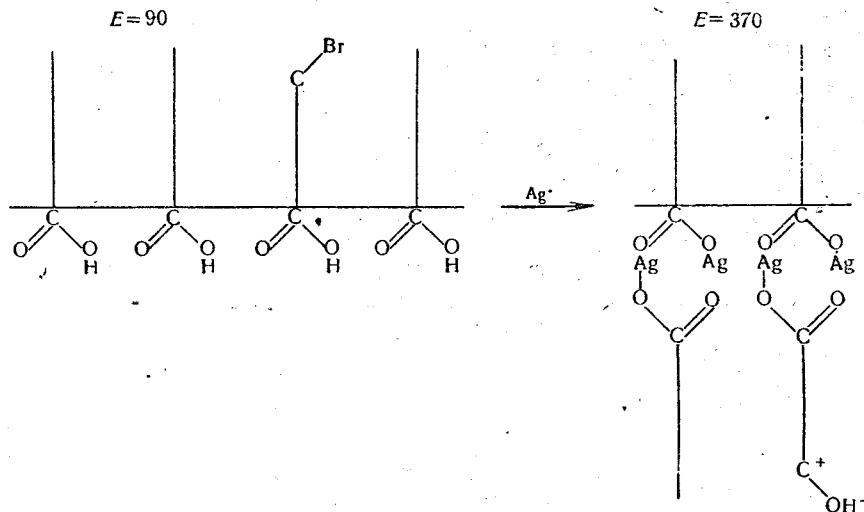


Рис. 5. Схематическое изображение структуры смешанной бимолекулярной пленки при содержании омега-бромсоединения, равном 25%

Естественно, что уменьшение концентрации омега-соединения в смеси должно приводить к снижению поверхностного потенциала, так как в этом случае плотность ориентированных положительным концом к поверхности раздела диполей C—OH в нижнем слое бимолекулярной пленки уменьшается (рис. 5). Снижение поверхностного потенциала смешанной пленки при переходе к более высоким (чем 50%) содержаниям омега-соединения объясняется тем, что при этом нижний слой бимолекулярной пленки оказывается заполненным ориентированными молекулами омега-соединения, а избыточное (сверх 50%) количество молекул должно ориентироваться в верхнем слое, снижая результирующую величину дипольного момента (рис. 6).

Выше при рассмотрении превращения мономолекулярной смешанной пленки в бимолекулярную под влиянием адсорбированных в поверхностном слое ионов серебра мы исходили из предположения о том, что на растворах азотнокислого серебра происходит омыление группы C—Br с образованием группы C—OH.

Для доказательства справедливости такого предположения были сняты  $E-s$  и  $F-s$  кривые для смешанных пленок состава — омега-окситетрадеканкарбоновая кислота + пальмитиновая кислота с 25, 50 и 75% содержанием омега-соединения. Кривые, полученные в результате этих опытов, характерны для бимолекулярных пленок.

Приведенная на рис. 4 кривая 2, характеризующая зависимость предельного значения поверхностного потенциала от концентрации омега-оксисоединения в смеси, обнаруживает ход, аналогичный кривой 1 (рис. 4), выражающий ту же зависимость для омега-бромсоединения, и имеет максимум также в точке, соответствующей 50% смеси. Таким образом резуль-

таты этих определений могут служить доказательством правильности сделанного нами предположения.

Как видно из сравнения кривых 1 и 2 рис. 4, последняя сдвинута в сторону меньших потенциалов, в среднем приблизительно на 100 mV, что, по видимому, объясняется недостаточной чистотой применявшейся омега-окситетрадеканкарбоновой кислоты.

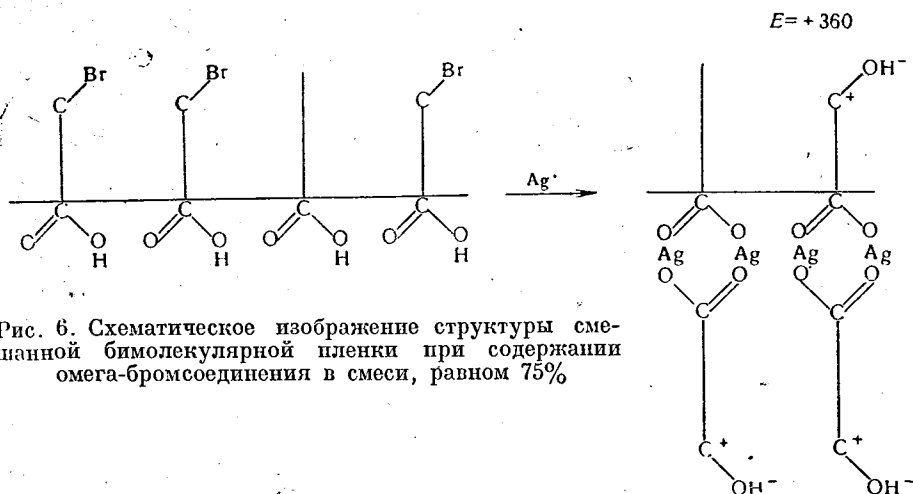


Рис. 6. Схематическое изображение структуры смешанной бимолекулярной пленки при содержании омега-бромсоединения в смеси, равном 75%

### Выводы

1. Методом измерения поверхностного потенциала и давления исследованы электрические и механические свойства смешанных пленок состава — омега-бромдодеканкарбоновая кислота + пальмитиновая кислота — на растворах, содержащих ионы серебра.

2. Показано, что в результате взаимодействия карбоксильной группы кислоты с ионами серебра образуются смешанные бимолекулярные пленки серебряного мыла.

3. На основании анализа кривых потенциал—площадь и потенциал — концентрация омега-бромсоединения дано представление о структуре образующихся в поверхностном слое смешанных бимолекулярных пленок.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила  
17.VII.1950

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Герович и Д. С. Варгин, Изв. АН СССР, хим. сер., 1075, 1937.
2. М. А. Герович и Д. С. Варгин, Вестн. МГУ, 8, 79, 1949.