

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

М. А. Герович и О. Г. Ольман

В предыдущей работе одного из нас [1] методом измерения контактных потенциалов было исследовано распространение на поверхности водных растворов неорганических солей некоторых ароматических углеводородов, как, например, фенантрена, антрацена, бензантрацена и др., и при этом было показано, что все исследованные углеводороды образуют полимолекулярные пленки, положительно заряжающие поверхность раствора, на который они наносятся. Было также показано, что с ростом концентрации соли и валентности катиона поверхностный потенциал пленок исследованных ароматических углеводородов заметно увеличивается. Так, например, для фенантрена потенциал возрастает более чем на 100 mV при переходе от 3*N* KCl к 4*N* CaCl₂; для антрацена значения поверхностного потенциала на чистой воде, 3*N* KCl и 2*N* CdJ₂, соответственно равны: +85, +114 и +185 mV.

На основании наблюдаемой зависимости величины поверхностного потенциала от концентрации раствора и валентности катиона соли, было высказано предположение о том, что распространение неполярного соединения на водной поверхности с образованием тонких пленок и возникновение при этом положительного скачка потенциала обусловлены адсорбцией катиона из раствора и поляризацией молекул неполярного соединения.

При исследовании пленок тетрацена — линейного изомера бензантрацена — было обнаружено аномальное их поведение, заключающееся в том, что толщина их была близка толщине мономолекулярных пленок, а значение поверхностного потенциала почти в три раза превышало значение, характерное для неполярных соединений. В результате специального выяснения этого вопроса [2] было установлено, что аномальное поведение тетрацена вызвано фотохимическим окислением раствора тетрацена с образованием перекисного соединения, обладающего полярными свойствами. В условиях опыта, исключающих окисление, тетрацен обнаруживал свойства, характерные для других исследованных неполярных соединений.

В настоящей работе исследование электрических свойств пленок неполярных соединений было распространено на другие соединения того же класса, отличающиеся своим строением, — флюорен, хризен и дигидропирантрен.

Кроме того, были сняты электрокапиллярные кривые спиртовых растворов этих и некоторых других углеводородов с целью изучения поведения последних на границе с ртутью. Мы полагали при этом, что результаты этих измерений могут представить интерес для решения вопроса о механизме образования полислоев на водных поверхностях.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение контактных потенциалов производилось при помощи радиоактивного зонда по методу Гюйо и Фрумкина в стеклянном приборе, изображенном на рис. 1. Он состоит из воронки с шлифованными краями, соединенной при помощи шлифа с одной стороны с резервуаром для подачи раствора, а с другой — с каломельным электродом, соединенным через потенциометр с землей. Измерение производилось следующим образом: после наполнения воронки раствором и очистки поверхности на расстоянии 2—3 мм над ней устанавливался радиоактивный зонд, соединенный с одним из бипантов бипантного электрометра, и измерялся потенциал чистой поверхности. Затем при постепенном нанесении на поверхность бензольного раствора исследуемого вещества определялось значение потенциала, которое при определенной поверхностной концентрации наносимого вещества достигало постоянной величины. Разность между значениями потенциала, определенными до и после нанесения вещества, дает величину поверхностного потенциала пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Ниже приводятся результаты измерений для каждого из исследованных углеводородов.

Флюорен c1ccc2c(c1)ccc3ccccc23 отличается от антрацена, исследованного ранее, наличием пятичленного кольца в центре молекулы. При нанесении бензольного раствора флюорена на поверхность растворов неорганических солей в соответствии с результатами, полученными ранее для

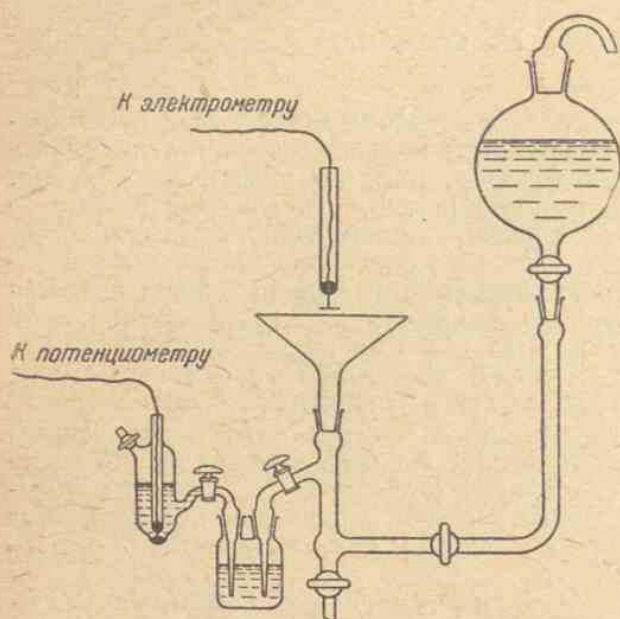


Рис. 1. Схема прибора для измерения поверхностного потенциала пленок

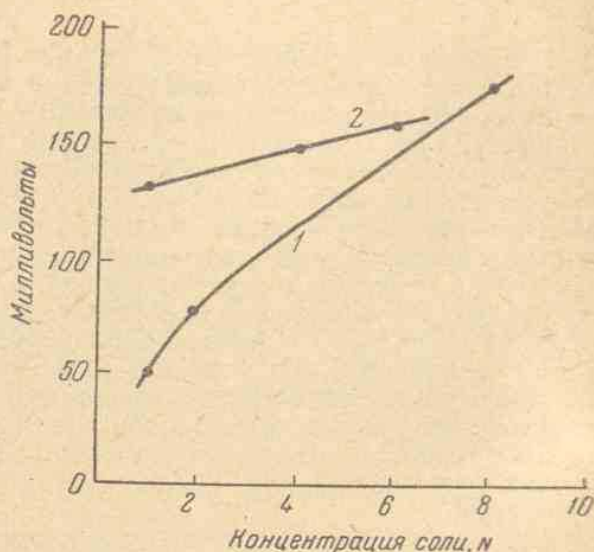


Рис. 2. Зависимость поверхностного потенциала от концентрации раствора CaCl_2 . 1 — для пленки флюорена; 2 — для пленки хризотила

других подобного типа соединений, возникал положительный скачок потенциала, достигавший постоянства при определенном количестве нанесенного вещества. Так, например, предельный потенциал пленки флюорена на 8 N растворе хлористого кальция достигал +180 mV.

Таблица 1

Раствор-подкладка	Поверхностный потенциал в mV	Толщина в Å
Вода	0	—
2N KCl	+ 45	—
3N KCl	+ 78	410
1N CaCl_2	+ 49	—
2N CaCl_2	+ 77	400
8N CaCl_2	+180	330

Как показывают результаты измерений, приведенные в табл. 1, величина предельного значения поверхностного потенциала обнаруживает заметный рост с увеличением концентрации соли в растворе-подкладке.

Кривая, характеризующая зависимость величины потенциала пленки флюорена от концентрации раствора хлористого кальция, представлена на рис. 2 (кривая 1). Зависимость поверхностного потенциала от количества нанесенного на поверхность

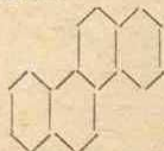
флюорена (или от площади на одну молекулу) для трех концентраций раствора хлористого кальция, в виде кривых 1 — 3, дана на рис. 3.

Сопоставление величин поверхностного потенциала пленки флюорена на 2N растворах солей хлоридов калия и кальция, которые соответственно равны +45 и +77 mV, показывает заметное увеличение положительного заряжения поверхности с ростом валентности катиона соли в растворе-подкладке.

На поверхности чистой воды флюорен, очевидно, не образует полимолекулярных пленок, о чем свидетельствует отсутствие изменения потенциала поверхности чистой воды при нанесении флюорена. В этом отношении флюорен сходен с фенантrenom.

Обращает на себя внимание тот факт, что флюорен, по сравнению с другими исследованными углеводородами, образует на поверхности растворов более толстые пленки.

Хризен



, аналогично ранее исследованным угле-

водородам с четырьмя бензольными кольцами, образует полимолекулярные пленки, положительно заряжающие поверхность, как на растворах неорганических солей, так и на поверхности чистой воды. Как видно из данных табл. 2 и кривой 2 на рис. 2, зависимость величины поверхностного потенциала от концентрации раствора соли, а также валентности катиона, для пленок хризена выражена значительно слабее, чем для флюорена.

Таблица 2

Раствор-подклад- ка	Поверхност- ный потенциал в mV	Толщина пленки в Å
Вода	+123	220
1N KCl	+130	200
0,2N BaCl ₂ . . .	+140	—
2N BaCl ₂	+152	145
2N CaCl ₂	+144	145
6N CaCl ₂	+156	135
0,1N Th (NO ₃) ₄	+168	—

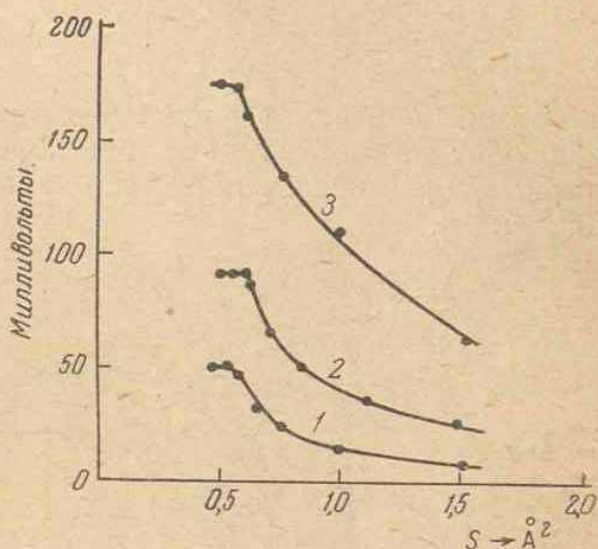
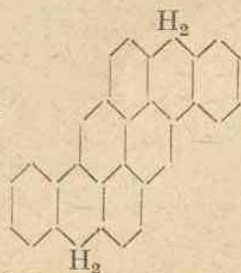


Рис 3. Зависимость поверхностного потенциала от площади на молекулу для пленок флюорена. 1 — на 1N CaCl₂; 2 — на 2N CaCl₂; 3 — на 8N CaCl₂

Аналогичное уменьшение влияния концентрации раствора соли на потенциал пленки имело место при переходе от пленок фенантрена к пленкам антрацена. Из сопоставления данных видно, что зависимость потенциала от концентрации раствора-подкладки выражена сильнее для веществ, не образующих полимолекулярных пленок на поверхности чистой воды.

Дигидропирантрен



является весьма сложной

молекулой, состоящей из восьми бензольных колец, и обладает резко выраженной биологической активностью.

Как следует из данных, приведенных в табл. 3, поверхностный потенциал, возникающий при нанесении дигидропирантрена, имеет более высокое положительное значение по сравнению с потенциалом пленок других исследованных углеводородов. Кроме того, величина потенциала пленок дигидропирантрена обнаруживает заметную зависимость от кислотности раствора-подкладки, характерную для полярных соединений. Это последнее обстоятельство дает основание предположить, что мы имели дело с

частично окисленным соединением, либо окисление происходило в процессе растворения аналогично тому, как это было показано в работе одного из нас [2] для случая тетрацена. Резкое снижение поверхностного потенциала (до $+190$ mV), при переходе к $0,01$ N KOH, подтверждает такое предположение.

Таблица 3

Раствор-подкладки	Поверхностный потенциал в mV	Толщина пленки в Å
Вода	+320	130
$0,01$ N H_2SO_4 . .	+450	130
2 N KCl . .	+335	100

Таблица 4

Раствор-подкладка	Поверхностный потенциал в mV
Вода	-13
$0,01$ N H_2SO_4 . .	-2
$1,0$ N KCl	+3
3 N CdBr ₂	-22

Таким образом все исследованные нами ароматические углеводороды образуют на поверхности растворов неорганических солей полимолекулярные пленки, положительно заряжающие поверхность, на которую они наносятся.

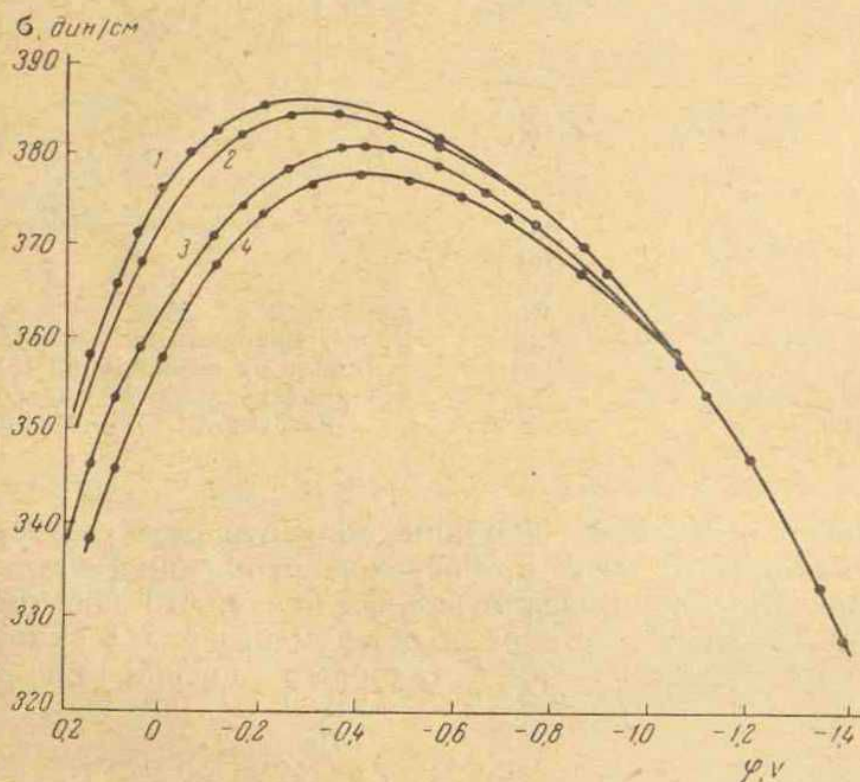


Рис. 4. Кривые $\sigma = f(\varphi)$. 1 — для раствора этилового спирта + $0,15$ моль/л нитрата аммония; 2 — то же + флюорен $0,0001$ моль/л; то же + хризен $0,00015$ M/л; 4 — то же + антрацен $0,027$ моль/л

Для выявления роли ароматической структуры в возникновении положительного скачка потенциала при образовании полимолекулярных пленок ароматических углеводородов было предпринято изучение электрических свойств пленок триакоктана — углеводорода жирного ряда, образующихся при нанесении его на поверхности растворов неорганических солей.

Полученный электролизом спиртового раствора пальмитиновоекислого калия (синтез Кольбе) индивидуальный парафин — триакоктан ($C_{30}H_{62}$) — был подвергнут последующей перекристаллизации и перегонке в вакууме. Температура плавления полученного продукта была $65,5^\circ\text{C}$.

Измерение поверхностного потенциала при нанесении бензольного раствора триаконтана на поверхность чистой воды и растворы некоторых неорганических солей, как видно из данных, приведенных в табл. 4, не обнаружило сколько-нибудь значительного положительного заряжения поверхности. Наоборот, как видно из приведенных данных, почти во всех случаях наблюдалось возникновение небольшого отрицательного скачка потенциала.

Наконец, были сняты электрокапиллярные кривые растворов флюорена, антрацена и хризена *. Растворы этих веществ готовились в абсолютном этиловом спирте с добавлением для электропроводности нитрата аммония. Растворимость этих соединений в спирте весьма мала и падает в ряду бензол > нафталин > флюорен > антрацен > хризен, вследствие чего концентрации растворов были малы и находились в интервале $1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

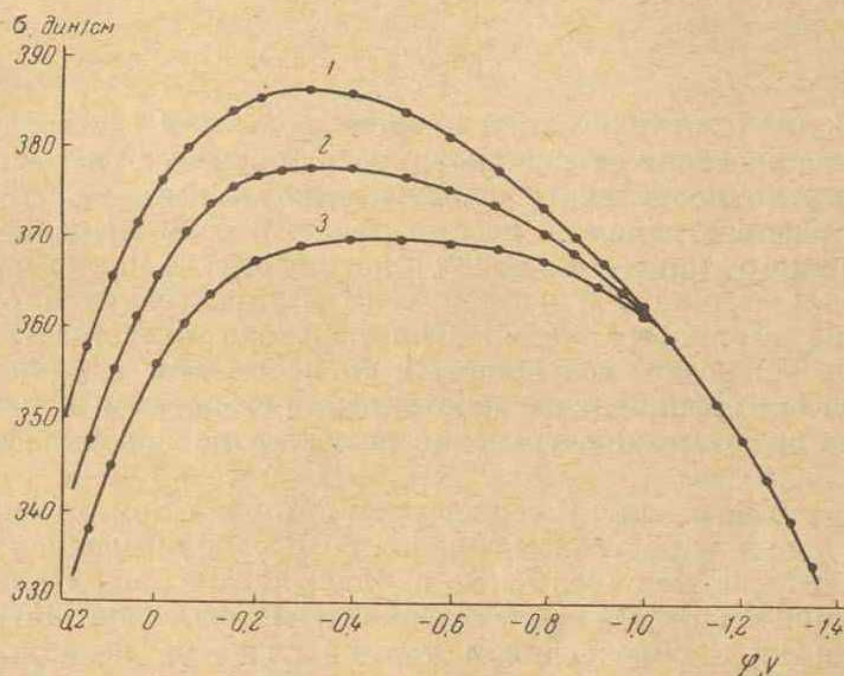


Рис. 5. Кривые $\sigma = f(\varphi)$. 1 — для раствора этиловый спирт + $0,15$ моль/л нитрата аммония; 2 — то же + бензол 2 моль/л; 3 — то же + флюорен $0,067$ моль/л

Электродом сравнения в этом случае был каломельный электрод в спиртовом растворе, насыщенном хлористым натрием и азотнокислым аммонием.

Результаты этих измерений представлены на рис. 4 и 5 в виде кривых, характеризующих зависимость поверхностного натяжения ртути на границе с раствором, содержащим исследуемые соединения, от величины поляризации поверхности ртути. Из сравнения кривых 2, 3 и 4 (рис. 4), снятых для флюорена, хризена и антрацена (соответственно), с кривой 1 — для растворителя (этиловый спирт + нитрат аммония) видно, что все исследованные ароматические углеводороды адсорбируются на поверхности ртути, заметно понижая поверхностное натяжение на этой границе. При этом положение максимума электрокапиллярной кривой сдвигается в сторону отрицательных значений потенциала, что свидетельствует о том, что исследованные соединения преимущественно адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути. По виду эти кривые аналогичны σ — φ -кривым, снятым для растворов, содержащих поверхностно-активные анионы.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что электрокапиллярные кривые, снятые в более концентрированных растворах бензола и флюо-

* Электрокапиллярные кривые растворов бензола и нафталина были сняты ранее в нашей лаборатории З. А. Иофа.

рена (кривые 2 и 3 рис. 5), наряду со сдвигом потенциала максимума в отрицательную сторону, обнаруживают перегиб и появление плоского максимума, характерного для адсорбции нейтральных органических молекул.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе Гаркинса и Моргана [3], наблюдавших эффект распространения неполярных органических соединений типа фенантрена, 9, 10-дибромантрацена и др. на концентрированных растворах хлорида кальция, для объяснения этого явления приводятся термодинамические соображения, из которых следует, что распространение неполярного вещества на водных растворах определяется величиной и знаком члена S (коэффициент распространения) в уравнении:

$$S = F_a - (F_b + F_{ab}),$$

где F_a — свободная поверхностная энергия воды или раствора соли, F_b — свободная поверхностная энергия распространяющегося вещества, а F_{ab} — свободная энергия поверхности раздела между ними.

Вещество распространяется на поверхности, если значение S положительно. Так как при нанесении неполярного вещества на поверхность воды $(F_b + F_{ab})$ больше, чем F_a , коэффициент распространения отрицателен, и вещество не распространяется. При переходе к концентрированному раствору соли F_a резко возрастает, в то время как F_{ab} растет меньше, вследствие чего коэффициент распространения становится положительным, что и обуславливает распространение вещества на поверхности раствора соли.

Если даже согласиться с утверждением авторов о том, что при переходе к концентрированным растворам солей член F_{ab} в приведенном выше уравнении растет меньше, чем член F_a , то наблюдаемый в наших опытах эффект распространения некоторых ароматических углеводородов (антрацен, бензантрацен, хризен) с образованием тонких слоев на поверхности чистой воды не может быть истолкован на основании этих соображений. Этот эффект указывает на аномально низкое значение величины F_{ab} в отсутствие растворенных электролитов.

Наблюдаемый параллелизм между распространением неполярных соединений с образованием тонких слоев на поверхности растворов и возникновением положительного заряжения поверхности, а также зависимость величины этого заряжения от концентрации и валентности катиона соли в растворе-подкладке, тоже на примере исследованных в настоящей работе неполярных соединений, подтверждают ранее высказанные предположения о том, что распространение последних и возникновение положительного скачка потенциала являются результатом адсорбции катионов соли и поляризации молекул неполярного вещества.

Аналогично этому, распространение антрацена, хризена и других ароматических углеводородов на поверхности чистой воды и связанное с этим положительное заряжение поверхности, очевидно, обусловлены электростатической адсорбцией диполей воды и такой их ориентацией, при которой положительный конец диполя направлен в сторону поверхности раздела.

С этими представлениями хорошо согласуются результаты электрокапиллярных измерений. Действительно, если молекулы исследованных ароматических углеводородов, как это установлено выше, преимущественно адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути, то естественно ожидать, что, будучи нанесены на поверхность растворов солей или чистой воды, они могут вызвать адсорбцию катионов или диполей воды и сдвиг поверхностного потенциала в положительную сторону.

С точки зрения приведенных выше соображений, можно представить себе, что положительное значение коэффициента распространения S

достигается за счет уменьшения поверхностной энергии на границе раздела фаз (F_{ab}), вызванного адсорбцией катионов соли или диполей воды при нанесении неполярного соединения.

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

ВЫВОДЫ

1. Методом измерения контактных потенциалов было исследовано распространение на поверхности водных растворов неорганических солей ароматических углеводородов — флюорена, хризена и дигидропирантрена. При этом было показано, в соответствии с ранее полученными данными для других углеводородов этого ряда, что они образуют полимолекулярные пленки, положительно заряжающие поверхность, на которую они наносятся.

2. Показано, что положительное зарядение поверхности увеличивается с ростом концентрации раствора и валентности катиона соли.

3. Анализ электрокапиллярных кривых спиртовых растворов бензола, антрацена, флюорена и хризена показал, что эти углеводороды преимущественно адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути, сдвигая при этом потенциал максимума электрокапиллярной кривой в отрицательную сторону.

4. Сопоставлением результатов измерения поверхностных потенциалов пленок углеводородов жирного ряда — триакоптана с результатами, полученными для ароматических углеводородов, выявлена роль ароматической структуры в процессе положительного зарядения поверхности.

5. На основании полученных результатов подтверждено высказанное ранее предположение о том, что распространение неполярных соединений на поверхности растворов и возникновение при этом положительного скачка потенциала обусловлены адсорбцией катионов и диполей воды и поляризацией молекул неполярного вещества.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
12.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Герович, В. В. Смирнова и М. П. Тетерина, ДАН, 81, № 2, 249, 1951.
2. М. А. Герович, Р. И. Каганович и В. С. Князев, ДАН, 81, № 5, 859, 1951.
3. W. D. Harkins and J. W. Morgan, Proc. Nat. Acad. Sci., 11, 637, 1925.