

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. А. Герович и Г. Ф. Рыбальченко

Адсорбционная природа скачков потенциала на границе ртуть — раствор, возникающих благодаря присутствию поверхностно-активных органических соединений, особенно убедительно была установлена А. Н. Фрумкиным [1] на примере кислородных алифатических соединений, путем сопоставления их со значениями скачков потенциала на границе воздух — раствор. Обнаруженное при этом полукольцевидное соответствие между величинами положительного скачка потенциала и пограничного натяжения, измеренными на этих фазовых границах, дали основание считать, что в обоих случаях имеет место одинаковая ориентация адсорбированных молекул, при которой полярная группа направлена в сторону раствора. В случае адсорбции некоторых производных ароматических соединений на тех же границах раздела обнаруживается аномальное поведение последних, выражающееся в том, что на границе со ртутью наблюдаются значительно более высокие отрицательные величины адсорбционных потенциалов и более высокая адсорбируемость. А. Н. Фрумкин считал, что возникновение отрицательных скачков потенциала в случае адсорбции ароматических соединений связано с более плоской ориентацией молекул последних на поверхности ртути, при которой облегчается взаимодействие отрицательных атомов полярных групп с металлом.

Исследование электрокапиллярного поведения незамещенных ароматических углеводородов — таких, как бензол, нафталин, фенантрен и др., выполненное одним из нас [2, 3], показало, что все эти соединения, несмотря на их неполярный характер, смещают точку нулевого заряда ртути в сторону отрицательных значений потенциала, преимущественно адсорбируясь на положительно заряженной поверхности ртути. При этом было установлено, что адсорбируемость на положительно заряженной поверхности возрастает с увеличением числа бензольных колец в молекуле.

Эти наблюдения дали основание предположить, что аномальное поведение ароматических соединений на границе с ртутью обусловлено не столько взаимодействием полярных групп с поверхностью металла, сколько особенностью строения самого бензольного кольца. На основании результатов сравнения электрокапиллярного поведения ароматических и соответствующих гидроароматических углеводородов (бензол — циклогексан, нафталин — декалин) было выдвинуто представление о том, что сдвиг потенциала нулевого заряда ртути и преимущественная адсорбция молекул ароматических соединений на положительно заряженной поверхности ртути связаны с эффектом взаимодействия между π -электронами ароматического ядра и положительными зарядами поверхности ртути.

Нам представлялось, что существенным доказательством справедливости такого представления могло бы быть подтверждение аналогичного эффекта в случае адсорбции на границе ртуть — раствор молекул других классов органических соединений, в которых некоторые связи между углеродными атомами осуществляются при помощи π -электронов как, например, непредельных алициклических и алифатических углеводородов. Это и составляет предмет настоящего исследования.

Экспериментальная часть

В соответствии с поставленной задачей были сняты электрокапиллярные кривые в растворах непредельных пяти- и шестичленных циклических, а также в растворах ненасыщенных алифатических углеводородов, имеющих в молекуле одну или две двойные связи. Во всех случаях эти кривые сопоставлялись с электрокапиллярными кривыми, снятыми в растворах соответствующих насыщенных углеводородов, а в случае циклических углеводородов также и с электрокапиллярными кривыми ароматических углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов. Все исследованные вещества были индивидуальными углеводородами, часть из которых была синтезирована в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР и любезно представлены нам проф. А. Ф. Платэ, за что мы выражаем ему свою благодарность. Физические константы для каждого из них будут приведены при описании результатов измерений.

Все относительно легко полимеризующиеся непредельные углеводороды непосредственно перед измерением перегонялись в специальном приборе в токе азота и при помощи микробюретки, составляющей часть его, дозировались в измерительный сосудик, в который заранее наливался рассчитанный объем растворителя (исходного раствора), продутого водородом. Исходным раствором служил абсолютный метиловый, а в некоторых случаях абсолютный этиловый спирты; в последний для повышения электропроводности добавлялась тщательно высушенная соль азотнокислого аммония до концентрации 0,2 моль/л.

Электрокапиллярные кривые снимались при помощи электрометра Гуи в сосудике, обеспечивающем полную герметичность, во избежание изменения концентрации в процессе измерения, вследствие испарения растворителя. Для предотвращения окисления непредельных углеводородов во время измерений, последние производились в атмосфере водорода. Электродом сравнения служил каломельный электрод в растворе метилового спирта, насыщенного хлористым калием и азотнокислым аммонием. Такой электрод, как указал А. Н. Фрумкин [4], имеет вполне устойчивый потенциал.

Результаты и их обсуждение

Адсорбция непредельных циклических углеводородов. На рис. 1 представлены электрокапиллярные кривые, снятые в 1 М растворах непредельных шестичленных углеводородов: циклогексена, циклогексадиена-1,3, а также растворов циклогексана и бензола той же концентрации.

Физические константы этих углеводородов, характеризующие их чистоту, приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	$T_{\text{кип}}$	n_D^{20}	$-d_4^{20}$
Циклогексан	80,7	1,4534	
Циклогексен	82,2 (746)	1,4451	
Циклогексадиен-1,3		1,4752	0,8404

Как следует из сравнения кривых 3 и 4 с кривой 1 — метиловый спирт + 0,2 моль/л NH_4NO_3 , оба раствора смещают положительную ветвь электрокапиллярной кривой в сторону более отрицательных значений потенциала, и, следовательно, адсорбируется на положительно заряженной поверхности ртути. Что касается циклогексана (кривая 2), то, в соответствии с ранее полученными данными [3], последний обнаруживает смещение точки нулевого заряда ртути в сторону положительных значений потенциала и не адсорбируется на положительно заряженной поверхности в тех областях потенциалов, при которых имеет место адсорбция непредельных углеводородов. Напротив, соответствующий ароматический углеводород — бензол, как видно из кривой 5, обуславливает более высокую адсорбируемость на положительно заряженной поверхности ртути.

Качественно аналогичный ход, как это видно из рис. 2, обнаруживают электрокапиллярные кривые, снятые в 1 М растворах непредель-

ных пятичленных циклических углеводов — метилциклопентена-1 и метилциклопентена-2.

Сравнение этих кривых с электрокапиллярной кривой основного раствора и раствора той же концентрации соответствующего насыщенного углеводорода — метилциклопентана — показывает, что и в этом случае, так же как и в случае непредельных шестичленных углеводов, имеет место адсорбция на положительно заряженной поверхности ртути.

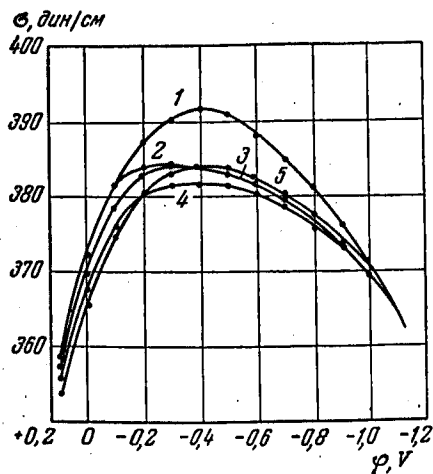


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые растворов шестичленных циклических углеводов в метиловом спирте: 1 — метилового спирта + 0,2 моль/л NH_4NO_3 ; 2 — циклогексана 1,0 моль/л; 3 — циклогексена 1,0 моль/л; 4 — циклогексадиена-1,3 1,0 моль/л; 5 — бензола 1,0 моль/л

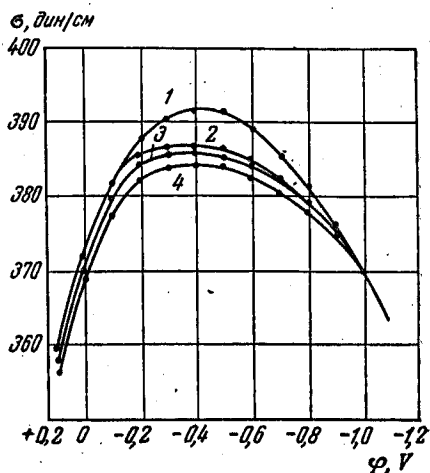


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые растворов пятичленных циклических углеводов в метиловом спирте: 1 — метилового спирта + 0,2 моль/л NH_4NO_3 ; 2 — метилциклопентана 1,0 моль/л; 3 — метилциклопентена-2, 1,0 моль/л; 4 — метилциклопентена-1 1,0 моль/л

Количественная характеристика адсорбируемости исследованных шестичленных непредельных циклических углеводов при поляризации поверхности ртути, соответствующей + 0,1 В, выраженная через величину понижения пограничного натяжения $\Delta\sigma$, данная в табл. 2, показывает, что между значением $\Delta\sigma$ и числом двойных связей в молекуле имеется определенная зависимость, которая в первом приближении имеет линейный характер (рис. 3). Анализ полученных экспериментальных результатов дает основание предположить, что эффект адсорбции непредельных циклических углеводов на положительно заряженной поверхности ртути, подобно тому как это наблюдается для ароматических соединений, связан с особенностью их строения, характеризующейся наличием в их молекуле π -электронов, осуществляющих связь между углеродными атомами со свободными валентностями.

В связи с этими наблюдениями определенный интерес для их интерпретации представляют результаты исследования электрокапиллярного поведения различной степени гидрированных соединений антрацена*.

С точки зрения развитых ранее [3] представлений о π -электронном взаимодействии, как о причине преимущественной адсорбции аромати-

Таблица 2

Вещество	Концентрация, моль/л	$\Delta\sigma$ при $\phi = +0,1 \text{ В}$, дин/см
Циклогексан	1	0
Циклогексен	1	1,1
Циклогексадиен-1,3	1	2,5
Бензол	1	4,5

* Эти измерения были выполнены на кафедре электрохимии Н. С. Поляновской.

ческих углеводов на положительно заряженной поверхности ртути, следовало ожидать, что по мере увеличения степени гидрированности антрацена адсорбционный эффект, обусловленный ароматической структурой адсорбированных молекул, будет убывать. Действительно, рассмотрение электрокапиллярных кривых, снятых в растворах ди-, тетра- и

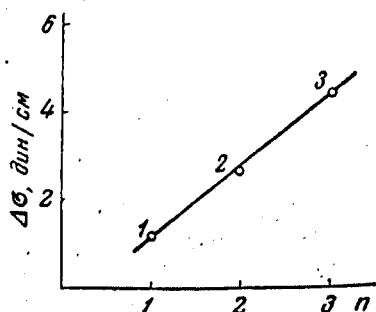


Рис. 3. Кривая, характеризующая зависимость адсорбционной активности от числа двойных связей в молекуле: 1 — циклогексен; 2 — циклогексадиен-1,3; 3 — бензол

октагидроантрацена, представленных на рис. 4, и данных понижения пограничного натяжения $\Delta\sigma$, при потенциале, равном $+0,1$ В, приведенным в табл. 3, показывает, что с уменьшением числа двойных связей в молекуле снижается адсорбируемость последних в ряду антрацен $>$ ди-, $>$ тетра-, $>$ октагидроантрацен.

Интересно отметить, что в растворе октагидроантрацена, в молекуле которого остается негидрированным одно бензольное кольцо, величина $\Delta\sigma$ при $\varphi = +0,1$ В примерно соответствует такому же значению для бензола, при одинаковом для обоих соединений значении $\Delta\sigma$ в точке максимума электрокапиллярной кривой. Такое же соответствие величин $\Delta\sigma$ в области положительных зарядов поверхности

имеет место для тетрагидроантрацена и нафталина. Удовлетворительное согласие между величинами смещения потенциала нулевого заряда в отрицательную сторону наблюдается при сопоставлении последних для тех же растворов: октагидроантрацен — бензол и тетрагидроантрацен — нафталин. К сожалению, из-за отсутствия пергидроантрацена, мы не имели возможности снять электрокапиллярные кривые растворов полностью гидрирован-

Таблица 3

Вещество	Концентрация, моль/л	$\Delta\sigma$ при $\varphi = +0,1$ В, дин/см	$\Delta\sigma$ при $\varphi = -0,35$ В, дин/см	Смещение потенциала нулевого заряда $\Delta\epsilon$, В
Октагидроантрацен	0,02	5,0	5,5	-0,035
Бензол	1,0	5,5	5,6	-0,04
Тетрагидроантрацен	0,02	8,0	4,5	-0,065
Нафталин	0,025	8,5	4,5	-0,06

ного антрацена, однако, на основании полученных выше данных, а также сопоставления электрокапиллярного поведения растворов нафталина и декалина [3], можно с достаточной степенью достоверности утверждать, что пергидроантрацен, подобно декалину и циклогексану, будет вести себя так же, как и насыщенные алифатические соединения, не обнаруживая адсорбции при поляризации, соответствующей восходящей ветви электрокапиллярной кривой. Эти результаты совершенно четко выявляют зависимость адсорбционного эффекта от степени ненасыщенности и строения гидроароматических и циклических углеводов.

Таким образом, на основании полученных данных мы приходим к выводу, что наблюдаемый в растворах непредельных циклических углеводов адсорбционный эффект, так же как и в случае ароматических углеводов, обусловлен взаимодействием между положительными зарядами поверхности ртути и π -электронами ненасыщенных циклических соединений.

Адсорбция непредельных алифатических соединений. Рассмотрим результаты, полученные при изучении

электрокапиллярного поведения ненасыщенных алифатических углеводов с точки зрения влияния числа двойных связей и их расположения в молекуле на возникновение и величину адсорбционного эффекта. Электрокапиллярные кривые, снятые в растворах следующих алифатических соединений: *n*-гептена, гептана-1, гексадиена-1,5, гексадиена-2,4; представлены на рис. 5. В табл. 4, сведены физические константы этих углеводов.

Таблица 4

Вещество	$T_{кип}$	n_D^{20}	d_4^{20}
<i>n</i> -Гептан	98,2	1,3880	—
Гептен-1	93,5—93,6	1,3998	0,6968
Гексадиен-1,5	58,8	1,4040	0,6930
Гексадиен-2,4	81,3—82,5	1,4534	0,7202

Кривые, снятые для 1 *M* растворов гептана и гептена, совпадают между собой в пределах ошибок наших измерений, что указывает на то, что в отличие от циклических углеводов (циклопентена и циклогексена) алифатические углеводороды с одной двойной связью (гептен-1)

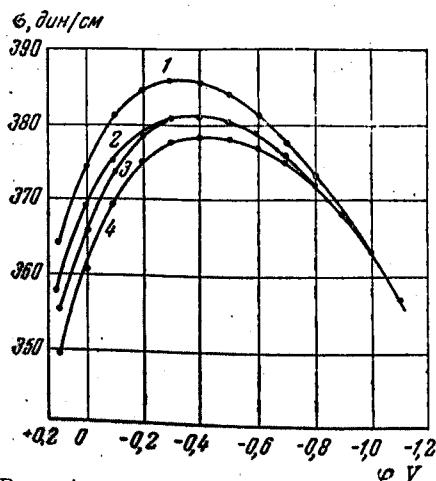


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые растворов гидроантраценов в метиловом спирте: 1 — этиловый спирт + 0,2 моль/л NH_4NO_3 ; 2 — октагидроантрацена 0,002 моль/л; 3 — тетрагидроантрацена 0,002 моль/л; 4 — антрацена 0,002 моль/л

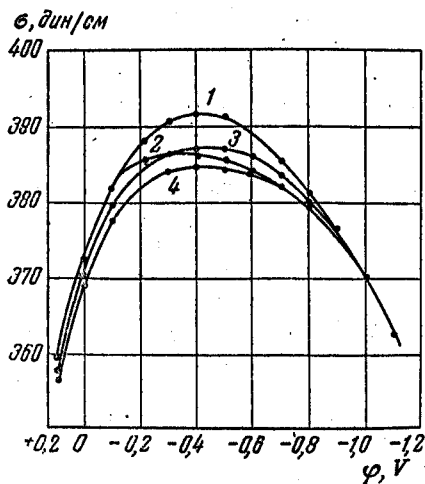


Рис. 5. Электрокапиллярные кривые растворов непредельных алифатических углеводов в метиловом спирте: 1 — метиловый спирт + 0,2 моль/л NH_4NO_3 ; 2 — *n*-гептана и гептена 1,0 моль/л; 3 — гексадиена-1,5 1,0 моль/л; 4 — гексадиен-2 41,0 моль/л

практически не адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути. Следует, однако, отметить, что эти определения не исключают возможности существования небольшого адсорбционного эффекта, величина которого соизмерима с чувствительностью примененного метода.

Переход к углеводороду, содержащему в молекуле две двойные связи, гексадиену-1,5 (кривая 3), приводит к небольшому сдвигу восходящей ветви электрокапиллярной кривой в сторону более отрицательных потенциалов, указывающему на возникновение эффекта адсорбции на положительно заряженной поверхности ртути, подобно наблюдаемому для циклических углеводов, например, циклогексадиена-1,3. Количественное сравнение адсорбируемости, выраженной в величинах пониже-

ния пограничного натяжения $\Delta\sigma$, в растворах одинаковой концентрации этих двух диеновых углеводородов, обнаруживает больший адсорбционный эффект в случае циклических соединений.

Для выяснения влияния расположения двойных связей, в молекуле диеновых углеводородов сопоставлены электрокапиллярные кривые, снятые в растворах гексадиена-1,5 (кривая 3) и гексадиена-2,4 (кривая 4) рис. 4. Результаты этого сопоставления показывают, что адсорбируемость на положительно заряженной поверхности ртути в случае углеводорода с сопряженной системой двойных связей (гексадиена-2,4) значительно выше, чем для углеводорода с изолированными двойными связями (гексадиена-1,3). Так, при потенциале, равном $+0,1$ В, значения $\Delta\sigma$ для обоих углеводородов соответственно равны 1,6 и 0,6 *дин/см*. Это интересное наблюдение было подвергнуто проверке на других подобных по числу и расположению двойных связей соединениях, а именно, 2,5-диметилгексадиене-2,4 и 2,5-диметилгексадиене-1,5. Анализ электрокапиллярных кривых растворов этих соединений показал, что и в этом случае имеет место усиление адсорбционного эффекта при переходе от углеводорода с изолированными к углеводороду с сопряженными двойными связями. Таким образом эти опытные данные свидетельствуют о том, что эффект сопряжения двойных связей в молекуле непредельных алифатических углеводородов оказывает существенное влияние на электрокапиллярное поведение последних и приводит к усилению адсорбции на положительно заряженной поверхности ртути при переходе от соединений с несопряженной к соединениям с сопряженной системой двойных связей. Такое влияние сопряжения, с достаточной степенью вероятности, может быть объяснено на основании приведенных выше взглядов на природу адсорбционного эффекта, установленного для ароматических углеводородов, согласно которым последний обусловлен взаимодействием между π -электронами и положительными зарядами поверхности металла.

Как известно, изучение магнитных свойств и электронных спектров поглощения нециклических молекул с сопряженной системой двойных связей показало, что эффект сопряжения приводит к увеличению подвижности π -электронов и смещению электронной плотности в молекуле. В этом смысле молекулы с сопряженной системой связей в известной мере ведут себя подобно молекулам металла. На основании сказанного можно себе представить, что рост адсорбционного эффекта, наблюдающийся при переходе к соединениям с сопряженными связями, есть результат усиления взаимодействия между положительными зарядами поверхности металла и π -электронами алифатического углеводорода, обусловленного увеличением подвижности последних.

Полученные результаты дают основание полагать, что метод снятия электрокапиллярных кривых и их анализ, наряду с другими методами, может служить для изучения строения некоторых классов органических соединений и, в частности, эффекта сопряжения в нециклических углеводородах.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность академику А. Н. Фрумкину за обсуждение результатов настоящей работы.

Выводы

1. Методом снятия $\sigma - \varphi$ кривых изучено электрокапиллярное поведение растворов пяти- и шестичленных непредельных циклических, а также ненасыщенных алифатических углеводородов.

2. Показано, что как алифатические, так и циклические непредельные углеводороды, в которых некоторые связи между углеродными атомами осуществляются при помощи π -электронов, подобно ароматическим соединениям адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути, хотя и в меньшей степени.

3. Установлено на примере анализа кривых циклогексен—циклогексациен-1,3 — бензол, что этот адсорбционный эффект обнаруживает рост, в первом приближении пропорциональный числу двойных связей в молекуле.

4. Показано, что при переходе от соединений с несопряженной к соединениям с сопряженной системой двойных связей в молекуле непредельных алифатических углеводородов, адсорбируемость на положительно заряженной поверхности ртути растет. Этому явлению дано объяснение с точки зрения, высказанных нами ранее представлений о π -электронном взаимодействии.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
8.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.*, 7, 256, 1928; *Colloid Sympos. Annual.*, 7, 89, 1930; Сборник работ физ.-химич. ин-та им. Л. Я. Карпова, № 5, 17, 1926.
2. М. А. Герович, *ДАН*, 86, 543, 1954.
3. М. А. Герович, *ДАН*, 105, 1278, 1955.
4. А. Н. Фрумкин, *Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы*, Одесса, 1919.

THE ELECTROCAPILLARY BEHAVIOR OF UNSATURATED ALICYCLIC AND ALIPHATIC HYDROCARBONS

M. A. Gerovich and G. F. Rybal'chenko (Moscow)

Summary

The electrocapillary behavior of five and six membered unsaturated cyclic and unsaturated aliphatic compounds has been studied by plotting the σ — φ curves. Like the aromatic compounds, although to a less extent, both these types of hydrocarbons in which some of the carbon to carbon bonds are effected by π -electrons have been shown to be adsorbed on a positively charged mercury surface.

From an analysis of the curves for cyclohexane, 1,3-cyclohexadiene and benzene as example, it has been demonstrated that to a first approximation the adsorption effect is proportional to the number of double bonds in the molecule.

The adsorption capacity for unsaturated aliphatic compounds on the positively charged mercury surface has been shown to increase on passing from compounds with a non-conjugate to those with a conjugate system of double bonds. This has been interpreted on the basis of the above conception of the authors on the π -electron interaction.