

К вопросу о строении поверхностного слоя.

Часть IV. Электрические свойства мономолекулярных слоев.

А. Фрумкина.

Кенриковский метод определения разности потенциалов на границе между воздухом и жидкостями (см. ч. I и II) дает вполне удовлетворительные результаты, поскольку равновесие в поверхностном слое исследуемого раствора устанавливается с достаточной скоростью; если же для этого процесса требуется некоторый промежуток времени, или если мы хотим исследовать поверхность, которую можно получить только в состоянии покоя, но не в состоянии движения, то этот метод неприменим. Так как мне представлялось существенным распространить изучение электрических свойств и на высшие члены гомологических рядов, то пришлось перейти к другим методам определения этой величины. Я попробовал сначала применить для определения потенциала в пространстве над исследуемой жидкостью накалившую платиновую проволоку, высокая температура которой поддерживалась с помощью маленького газового пламени. Этим способом, который мною уже был описан в другом месте ¹⁾, можно получить для растворов значения, близко лежащие к значениям, полученным по методу Кенрика (см. также ниже); определенные эффекты дают и слои нерастворимых веществ, но только в том случае, если они заметно понижают поверхностное натяжение воды. Если же плотность поверхностного слоя настолько мала, что он уже не влияет на поверхностное натяжение (в случае олеиновой кислоты это происходит тогда, когда поверхность ею наполовину насыщена), то электрический эффект исчезает. Дальнейшие опыты показали, что это явление обуславливается воздушными течениями, идущими от пламени, которые сдувают масляный слой с поверхности воды. Действие этих воздушных течений будет сказываться тем сильнее, чем меньше понижается поверхностное натяжение воды слоем; однако, как показывает опыт, им нельзя вполне пренебречь

¹⁾ Nature, 2 авг. 1924, Koll. Zeitschr. 35, 340 (1924).

и при заметных понижениях. Таким образом, и этот метод оказался мало применимым в случае нерастворимых веществ. Удовлетворительные результаты мне удалось получить в конце концов, применяя зонд, на поверхности которого было прикреплено шеллаком несколько крупинок препарата иония ¹⁾. Вся установка схематически изображена на рис. 1. Покрытый

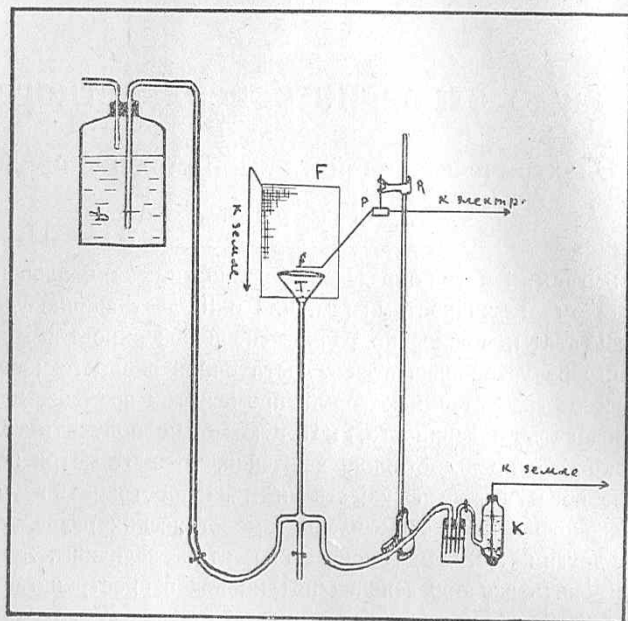


Рис. 1.

ионием платиновый зонд находился во время измерений на высоте 2—3 мм. над поверхностью воды в парафинированной воронке T. Зонд был укреплен на парафиновой изоляции P, которую можно было поднимать и опускать с помощью винта R₁, и соединен с изолированной парой квадрантов квадрантного электродометра. Чтобы обновить поверхность воды в T достаточно было открыть кран, так чтобы вода из бутылки D некоторое время

¹⁾ Когда эта работа была уже почти закончена, появилась очень тщательная и подробная работа Гюйо в *Ann. phys.* (10) 2, 50, (1924), посвященная тому же вопросу; метод Гюйо заключается в определении разности потенциалов между поверхностью воды и металлическим диском, покрытым радиоактивным веществом. Полученные мною результаты в общем находятся в хорошем согласии с наблюдениями Гюйо; однако, так как Гюйо изучал только нерастворимые высшие гомологи (кислоты и жиры), то вопрос о связи между явлениями, которые наблюдаются в случае растворов, и теми, которые наблюдаются в случае нерастворимых веществ, остался у него совершенно невыясненным.

перетекала через края воронки. Вода в T была отведена к земле с помощью каломельного электрода K; между каломельным электродом и землей можно было еще включить с помощью потенциометра, не изображенного на рисунке, любую электромоторную силу. Зонд был защищен сверху с помощью отведенного к земле проволочного цилиндра F. Измерения выполнялись следующим образом. Сначала открывают кран и дают воде течь некоторое время. После этого кран закрывается и через 2' на электродометре отчитывается потенциал зонда. Если теперь нанести на поверхность воды несколько капель раствора исследуемого вещества в петролейном эфире, то для того, чтобы компенсировать наблюдаемое отклонение электродометра, нужно включить между каломельным электродом и землей некоторую э.м.с., величина которой очевидно равна наступившему изменению скачка потенциала на границе между воздухом и водой. Если же, вместо того, чтобы компенсировать отклонение электродометра таким образом, непосредственно вычислить величину эффекта по отклонению и чувствительности электродометра, то получаются всегда слишком маленькие значения, так как зонд принимает на себя изменение потенциала не полностью, а только на 93—97%. Эфирный раствор содержал обычно примерно 20—30 мгр. нерастворимого вещества на 50 куб. см. петролейного эфира; он наносился с помощью капиллярной пипетки, причем одна капля равнялась $\frac{1}{280}$ куб. см. Величина поверхности воды в T равнялась 47,7 кв. см. Из этих данных в каждом случае нетрудно было вычислить количество нанесенного вещества Г в гр. мол. на кв. см.

Постоянство установки электродометра зависит от трех факторов: 1) от случайных колебаний, происходящих вследствие несовершенства электростатической защиты, 2) от постоянства скачка потенциала на поверхности зонда, 3) от постоянства скачка потенциала у поверхности воды. Величина случайных колебаний равнялась 2—3 милливольтам. Чтобы по возможности исключить их влияние производились всегда 6 наблюдений с промежутками в 10" и бралось среднее значение. Если измерять потенциал над чистой поверхностью воды с помощью того же самого зонда в различные дни, то получаются значения, которые заметно друг от друга отличаются. Величина изменения в течение 24 часов может достигнуть 30—50 милливольт. Эти колебания могут происходить только вследствие изменения скачка потенциала на границе между зондом и воздухом (отчасти быть может и на границе между проволочным цилиндром и воздухом). Чтобы исключить их влияние, положение электродометра соответствующее чистой поверхности воды определялось заново до и после каждого измерения. Наибольшие трудности происходят вследствие изменений скачка потенциала у поверхности воды, зависящих от ее загрязнения. Если наблюдать за электродометром в случае чистой водяной поверхности, то легко заметить, что скачок потенциала воздух/вода делается со вре-

менем все положительнее, как при нанесении слоя масла. Представление об этом явлении дает нам таблица I; в первом столбце указано время, во втором соответствующие показания электрометра в милливольтах.

ТАБЛИЦА I.

1 ^h 37'	— 77,5	2 ^h 15'	— 76,4
39'	— 76,8	19'	— 77,8
41'	— 77,5	31'	— 76,1
43'	— 76,8	43'	— 73,0
45'	— 76,1	52'	— 70,9
48'	— 7,47	—	—
52'	— 71,9	поверхность обновлена	
54'	— 74,4	—	—
56'	— 73,8	2 ^h 58'	— 77,5
59'	— 72,5	3 ^h 1'	— 76,4
2 ^h 10'	— 69,7	8'	— 75,8
—	—	16'	— 71,8
поверхность обновлена	—	21'	— 68,5
—	—	28'	— 66,0

Изменение разности потенциалов в течение одного часа составляет в среднем около 15 милливольт. Я пытался различными способами устранить это явление. Сначала было исследовано влияние стенок сосуда, но оказалось, что и в стеклянных и фарфоровых сосудах, самым тщательным образом обработанных горячей хромовой смесью, наблюдается то же явление. Замена обычной дистиллированной воды водою для определения электропроводности, перегнанной с перманганатом тоже не привела ни к каким результатам. Таким образом нужно предположить, что главным источником загрязнений является оседающая на поверхность воды пыль. Перестроить всю установку так, чтобы доступ воздуха был совершенно исключен, было затруднительно, при частичной же защите не получилось существенных улучшений. Пришлось поэтому ограничиться сериями опытов, продолжительность которых не превышала 20' — 30'.

Измерения с нерастворимыми веществами могут быть выполнены только в том случае, когда вся поверхность покрыта однородным слоем постоянной толщины. Когда этого нет, как, напр., в случае стеариновой кислоты, которая при комнатной температуре образует конденсированные слои (см. ч. III), не распространяясь на всю поверхность, получается следующее. Пятна кислоты, покрывающие часть поверхности, под действием воздушных течений и т. п. непрерывно меняют свое положение, так что поверхность воды под зондом оказывается то покрытой кислотой, то свободной. Соответственно меняются и показания электрометра как во времени, так и при изменении положения зонда. Слои таких веществ, как

олеиновая кислота, которые при комнатной температуре уже однофазны, но которые до тех пор, пока их плотность не превышает известного предела, лишь очень мало понижают поверхностное натяжение, при исследовании по описанному методу также оказываются чрезвычайно неоднородными. Очевидно, что при очень большой сжимаемости слоя, достаточно неизбежных воздушных течений и колебаний температуры, чтобы вызвать значительные изменения в плотности слоя. Поэтому для измерений при малых плотностях слоя более приспособленными являются такие вещества, которые, подобно сложным эфирам, уже при этих плотностях дают заметное понижение. В дальнейшем принимались во внимание только такие значения скачка потенциала, которые были достаточно постоянны во времени. Если мы хотим применить зонд при работе с легко растворимыми веществами, то удобнее воспользоваться Кенриковской установкой (см. ч. I), поместив зонд вместо водяного коллектора в середину омываемого одной из жидкостей цилиндрического пространства. Таким способом были получены числа, помещенные в последнем столбце таблицы II.

Я произвел ряд измерений, чтобы сравнить результаты, получаемые по различным методам. Полученные данные сопоставлены в таблице II. В первом столбце помещены числа, полученные по методу Кенрика, во втором — с помощью раскаленной проволоки, в третьем — с радиоактивным зондом.

ТАБЛИЦА II.

		I	II	III
Трихлороуксусная кислота	0,05 норм.	— 57	— 49	—
	0,122 "	— 124	—	— 128
	0,130 "	— 132	— 133	—
	0,25 "	— 220	—	— 207
	0,30 "	— 250	— 233	—
	0,50 "	— 348	—	— 325
	0,52 "	— 352	— 328	—
	1,20 "	— 444	— 440	—
Уксусная кислота	0,303 "	79	—	80
	0,607 "	123	—	117
	2,56 "	227	—	213
	8,0 "	284	294	—
Масляная кислота	0,0151 "	60	55	—
	0,0302 "	118	115	—
	0,42 "	330	312	—
Капроновая кислота	0,0024 "	124	—	126
	0,0048 "	195	—	192
	0,0069 "	230	213	—
	0,048 "	332	—	298
	0,069 "	339	325	—

Бензойная кислота	0,0123 "	126	—	120
	0,0247 "	312	—	305
	0,0255 "	319	306	—
Трихлоруксуснокислый калий	0,132 "	— 71	—	— 67
	0,52 "	— 146	—	— 121
Роданистый калий	2,78 "	— 106	— 98	—

Как видно из этой таблицы, числа, полученные по различным методам, находятся между собою в удовлетворительном согласии, что окончательно доказывает реальность существования этих разностей потенциалов. Однако, данные, полученные с помощью накаленной проволоки и зонда, все же в среднем на 50% меньше данных, полученных по методу Кенрика. Возможно, что это систематическое отклонение, которое превышает величину ошибки опыта, находится в связи с ионизацией воздуха, производимой накаленной проволокой и радиоактивным веществом.

Мы перейдем теперь к результатам, которые были получены с помощью установки, изображенной на рис. 1. Препараты, которые применялись при этих измерениях, были лучших марок Кальбаума, за исключением гептадециламина, который был приготовлен из амида стеариновой кислоты по Джеффрейс¹⁾. Температура колебалась в пределах 15 — 20°.

1. Жирные кислоты.

Гептиловая кислота. Предельный эффект на 0,01 норм. HCl (нанесением капельки на поверхность) 332.

Каприловая кислота. Предельный эффект на 0,01 норм. HCl (так же как гептиловая) 334.

Зависимость скачка потенциала от концентрации (все растворы были 0,01 норм. относительно HCl).

$10^3 c$	ϵ
0,064	24
0,096	55
0,128	108
0,255	193
0,80	255
1,60	290
3,19	327

Полученные числа послужили для построения ϵ, c кривой (ϵ — разность потенциалов воздух/исследуемая поверхность, отнесенная к разности потенциалов воздух/чистая вода) на рис. 2 (крестики). На том же

чертеже нанесены значения Γ , вычисленные по адсорбционной формуле каприновой кислоты (см. ч. III), установленной на основании измерений поверхностного натяжения (масштаб для величины Γ дан справа). Параллелизм в ходе обеих кривых виден очень ясно; в частности на ϵ, c кри-

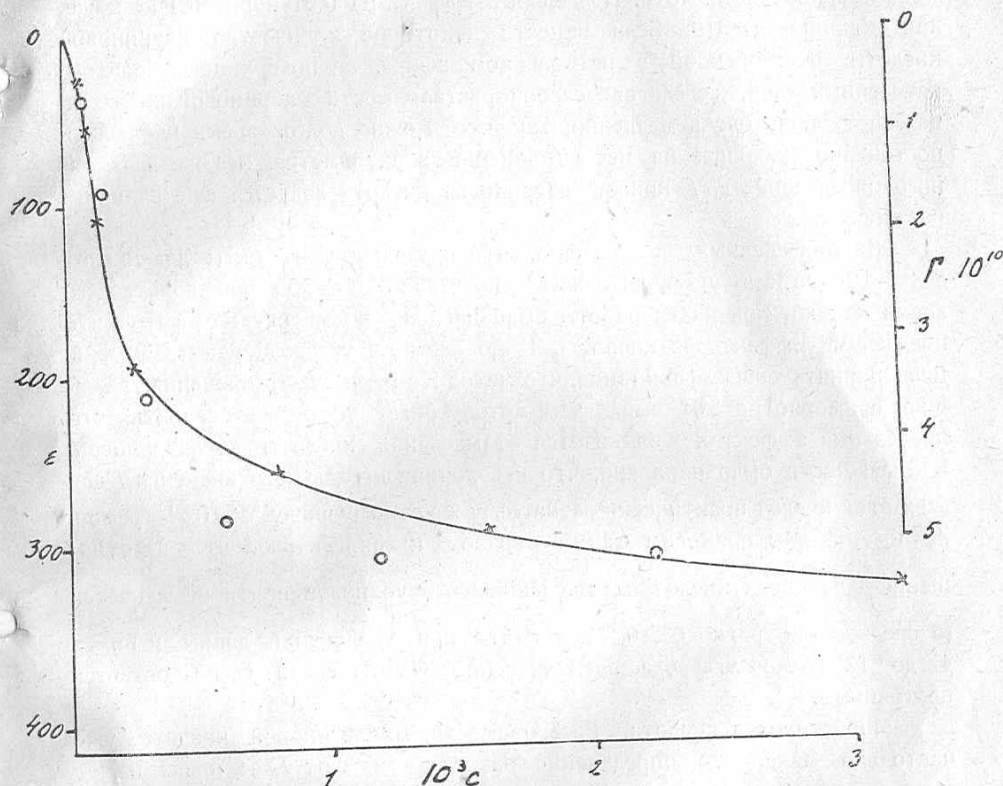


Рис. 2.

вой уже хорошо заметен перегиб в области малых концентраций, указывающий на наличие притягательных сил между адсорбированными молекулами каприновой кислоты. Предельный эффект на 0,01 норм. HCl (нанесением кристаллика на чистую поверхность) 329.

Точное определенное ϵ, c кривой в случае каприновой кислоты оказывается затруднительным, так как наблюдаемые эффекты постепенно возрастают со временем. При некоторых концентрациях электромметр не устанавливался и через час. Действие посторонних загрязнений, сказывающееся уже в случае чистой воды, должно еще более проявить себя, когда эти загрязнения попадают на раствор вещества с длинной цепью, ибо

¹⁾ Amer. chem. Journ: 22, 30 (1899).

пятна, покрывающие часть поверхности, будут расти за счет молекул, находящихся в растворе. Все таки можно было констатировать что каприновая кислота дает ϵ , с кривую с перегибом, еще сильнее выраженным, чем в случае каприновой кислоты.

Лауриновая кислота. Предельный эффект на 0,01 норм. HCl (так же, как каприновая) 319. Если нанести некоторое количество лауриновой кислоты, растворенной в петролейном эфире, на поверхность воды, то нанесенный слой, вследствие слабой растворимости лауриновой кислоты, исчезает лишь очень медленно, так что можно долгое время наблюдать постепенно сходящее на нет отклонение электрометра. Все же для точного определения ϵ , Γ кривой лауриновая кислота является еще слишком растворимой.

Из приведенных чисел видно, что предельные эффекты для кислот с 8—12 атомами углерода лежат в пределах 320—335 милливольт, в то время как во 2-ой части работы было найдено по методу Кенрика, что предельный эффект для кислот с 4—6 атомами углерода равен 350 м. в. Если принять еще во внимание, что метод Кенрика дает значения, лежащие примерно на 5% выше, чем метод зонда, то можно сказать, что предельный эффект не изменяется от масляной кислоты до лауриновой. В 3-ей части было показано, что и величина предельного значения Γ для всех этих кислот практически равна тому же самому числу $5,4 \cdot 10^{-10}$ гр. мол. на кв. см. Мы приходим таким образом к заключению, что и отношение $\frac{\epsilon}{\Gamma}$ для всех кислот от масляной до лауриновой почти не меняется (в среднем оно равно $65 \cdot 10^{10}$), так что при увеличении длины цепи от 4 до 12 атомов углерода, электрический момент связи O—C остается постоянным.

Миристиновая кислота. Растворимость миристиновой кислоты уже настолько мала, что определение зависимости ϵ от Γ не представляет затруднений (рис. 3, кривая II).

$10^{10}\Gamma$	ϵ (на 0,01 норм. HCl)
3,53	163
4,24	201
4,94	242
5,65	282
6,35	316
7,06	354
7,77	382
8,47	381
9,18	382

Как видно из этой кривой, значения ϵ возрастают лишь до того момента, пока поверхностный слой не насытится миристиновой кислотой;

дальнейшее нанесение миристиновой кислоты, как это и нужно было ожидать, уже не вызывает изменения разности потенциалов у поверхности жидкости. Состояние насыщения соответствует значению Γ , рав-

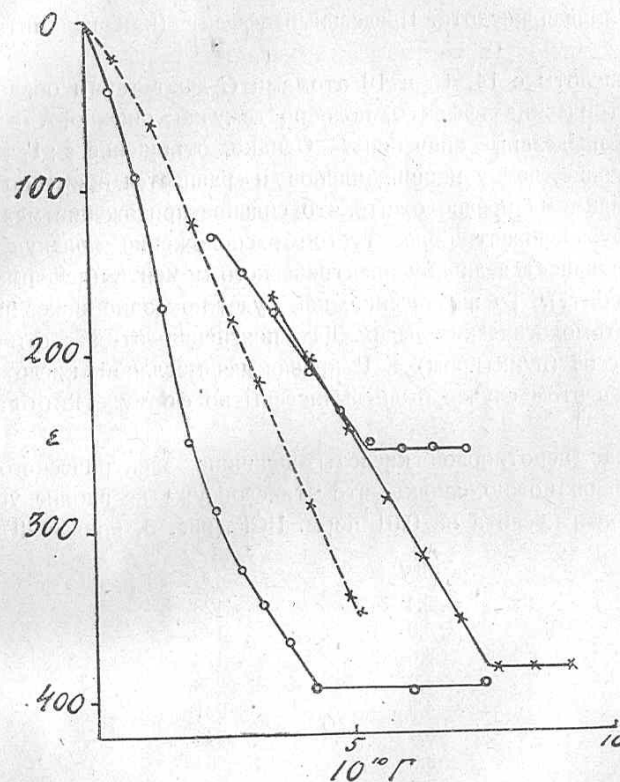


Рис. 3.

ному $7,6 \cdot 10^{-10}$, в то время как из данных Адама¹⁾ мы получаем значение, равное $7,9 \cdot 10^{-10}$. Из этой же кривой видно, что предельный электрический эффект равен 382. Если нанести на чистую поверхность несколько кристалликов миристиновой кислоты, то получаются эффекты несколько меньшие, чем указанный.

Пальмитиновая кислота, предельный эффект на 0,01 норм. HCl (раствор в петролейном эфире) 390. Если нанести на чистую поверхность воды твердую пальмитиновую кислоту, то не получается никакого электрического эффекта, иначе говоря скорость самопроизвольного распространения паль-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. (A) 101, 517 (1922).

митиновой кислоты по поверхности воды при комнатной температуре практически равна нулю.

Стеариновая кислота. Предельный эффект (как пальмитиновая кислота) 385.

Церотиновая кислота. Предельный эффект (как пальмитиновая кислота) 290.

Три кислоты с 14, 16 и 18 атомами C дают таким образом одинаковые электрические эффекты, подобно тому как они по Адаму дают и одинаковые предельные значения Γ . Однако, отношение $\epsilon : \Gamma$ теперь уже заметно меньше, чем у низших членов и равняется примерно $50 \cdot 10^{-10}$. Нужно повидимому предположить, что сильное притяжение между цепями, которое обуславливает более густое расположение молекул каким то образом уменьшает величину электрического момента (деформация электронных орбит?). То же явление, как будет показано ниже, наблюдается и в других гомологических рядах. Для пояснения этих соотношений на рис. 3 нанесена (пунктиром) ϵ, Γ кривая для масляной кислоты, причем значение Γ в этом случае были вычислены по формуле Гиббса (см. ч. II, стр. 16).

В случае церотиновой кислоты величина электрического эффекта еще меньше, возможно, однако, что эти слои уже не вполне устойчивы.

Олеиновая кислота на 0,01 норм. HCl (рис. 3, кривая III).

$10^{10} \Gamma$	ϵ
2,4	128
3,0	149
3,6	173
4,2	208
4,8	231
5,4	249
6,0	254
6,6	253
7,2	255

Кривая олеиновой кислоты почти совпадает с кривой миристиновой кислоты; меньшее значение предельного эффекта находится в связи с меньшей величиной предельного значения Γ .

Величина электрического эффекта, вызываемого кислотами, зависит от концентрации водородных ионов в растворе. На неподкисленной дистиллированной воде олеиновая кислота дает предельный эффект, равный 85, на 0,01 норм. NaOH он равен — 108. В последнем случае эффект со временем сходит на нет, так как образующееся мыло растворяется в воде.

Если положить на поверхность воды крупинку олеиновокислого калия, то также наблюдаются отрицательные эффекты того же порядка величины (— 135).

Эти явления совершенно аналогичны тем, которые наблюдаются в случае растворимых кислот (ч. II, стр. 19); отрицательное зарядение, вызванное адсорбцией аниона, накладывается на положительное, зависящее от ориентировки всей молекулы, и влияние первого фактора оказывается сильнее влияния второго при достаточной щелочности среды.

Элаидиновая кислота. Предельный эффект на 0,01 норм. HCl 239, т. е. почти тот же, что и в случае олеиновой кислоты.

α -Бромстеариновая кислота. Предельный эффект на 0,01 норм. HCl, (раствор в петролейном эфире) 221. Таким образом, и в этом случае в присутствии атома брома наблюдается уменьшение положительного эффекта; мы видим, однако, что влияние галоида сказывается тем меньше, чем длиннее цепь; в то время как хлор— и иодуксусная кислота дают значительные отрицательные зарядения, в случае α -хлорпропиновой кислоты эффект практически равен нулю (см. ч. II, стр. 19), а α -бромстеариновая кислота дает весьма значительный положительный эффект.

2 Сложные эфиры и глицериды.

Олеиновокислый этил на 0,01 норм. HCl (рис. 3, кривая I).

$10^{10} \Gamma$	ϵ
0,47	41
0,94	92
1,41	169
1,88	248
2,35	288
2,82	323
3,29	344
3,76	366
4,23	393
6,11	395
7,52	391

Величина $\epsilon : \Gamma$ для насыщенного слоя равна примерно $95 \cdot 10^{-10}$. Если на поверхность, насыщенную олеиновокислым этилом, нанести капельку олеиновой кислоты, то эфир вытесняется с поверхности кислотой и электрометр возвращается обратно к значению, соответствующему кислоте.

Триолеин на 0,01 норм. HCl или 0,01 норм. KCl.

$10^{10} \Gamma$	ϵ
1,17	274
1,47	307
1,76	341
2,05	341
2,34	338

$\epsilon : \Gamma$ на одну углеводородную цепь $67 \cdot 10^{-10}$.

Трипальмитин на 0,01 норм. HCl. Предельный эффект (раствор в петролейном эфире) 607. Для величины отношения $\epsilon : \Gamma$ на одну углеводородную цепь отсюда получается значение, равное примерно $80 \cdot 10^{10}$.

Значение величины $\epsilon : \Gamma$ для сложных эфиров и глицеридов лежат таким образом выше, чем значения для соответствующих кислот, как это наблюдается и для растворимых тел (см. ч. II, стр. 18), но значительно ниже, чем значения $\epsilon : \Gamma$ для растворимых эфиров (напр., уксуснокислый этил, $\epsilon : \Gamma = 136 \cdot 10^{10}$, ч. II, стр. 17). Здесь наблюдается вероятно то же явление, что и в ряду жирных кислот; быть может, в этом случае играет известную роль и то обстоятельство, что более густое расположение молекул, вызванное взаимным притяжением длинных цепей, препятствует ориентировке коротких цепей. Действительно, слой, насыщенный стеариновокислым пропилом, в котором условия ориентировки для пропиловой группы особенно неблагоприятны, дает эффект, равный всего 373, т. е. не превышающий соответствующее значение для стеариновой кислоты.

3. Спирты.

Цетиловый алкоголь. Предельный эффект на 0,01 норм. HCl (раствор в петролейном эфире) 411.

Мирициловый алкоголь. То же 373.

Повидимому в ряду спиртов наблюдаются соотношения, аналогичные соотношениям в ряду кислот.

4. Амины, амиды.

Амид стеариновой кислоты. Предельный эффект (раствор в петролейном эфире) на 0,01 норм. HCl 410.

Гептадециламин. Предельный эффект на 0,01 норм. NaOH 462, на 0,01 норм. HCl 691, на 0,0001 норм. HCl около 905, на воде для определения электропроводности 855.

$10^{10} \Gamma$	ϵ (на 0,01 норм. HCl)
0,04	19
0,08	28
0,40	83
0,79	126
1,58	209
2,27	273
3,15	329
3,94	384
4,73	524
5,52	599
6,30	644
7,09	670

Кривая обнаруживает при Γ , равном $4 \cdot 10^{-10}$, излом, повторявшийся во всех сериях наблюдений. Мне не удалось пока дать объяснения этому явлению.

Предельный эффект на 0,01 норм. NaOH больше предельного эффекта кислот и спиртов на 0,01 норм. HCl, однако, разница между этими двумя величинами меньше чем, в случае низших гомологов (см. ч. II, стр. 18 и 20). При переходе от 0,01 норм. NaOH к 0,01 норм. HCl наблюдается значительное возрастание эффекта, так как в этом случае потенциал адсорбции катиона складывается с потенциалом его ориентировки (иначе говоря, здесь наблюдается явление прямо противоположное тому, которое наблюдается в случае кислот). Адсорбция катиона приводит к образованию диффузного двойного слоя, момент которого, рассчитанный на одну адсорбированную грамм-молекулу, должен быть тем больше, чем меньше поверхностная плотность заряда и концентрация ионов в растворе. Соответственно, величина предельного эффекта еще более возрастает при переходе к 0,001 норм. HCl; значение 0,9 вольта, которое наблюдается в этом случае, вообще является пока максимальным. Диффузный характер двойного слоя, образуемого хлористоводородным гептадециламином, объясняет также высокие значения отношения $\epsilon : \Gamma$ (до $500 \cdot 10^{10}$), наблюдаемые при малых Γ , ибо чем меньше поверхностная плотность заряда, тем диффузнее должен быть слой. Высокое значение отношения $\epsilon : \Gamma$ дает возможность обнаружить чрезвычайно ничтожные количества основания: количеству в $5 \cdot 10^{-10}$ гр. на см.² соответствует уже очень хорошо измеримый эффект в 10 милливольт. Слои на 0,01 норм. HCl со временем почти не изменяются, в то время как на 0,0001 норм. HCl наблюдается довольно быстрое растворение.

Выводы.

Применение радиоактивного зонда дает нам возможность измерить при всяких условиях величину скачка потенциала на границе между воздухом и поверхностью жидкости. Данные, полученные по этому методу, в случае растворов капиллярноактивных веществ совпадают с результатами измерений по методу Кенрика. Исследование мономолекулярных слоев нерастворимых веществ показывает, что и в случае нерастворимых веществ наблюдаемые эффекты могут быть истолкованы на основании Лэнгмюировских представлений об ориентировке молекул, с той только разницей, что отношение величины изменения скачка потенциала к количеству адсорбированных молекул в этом случае оказывается несколько меньшим, чем в случае веществ с короткой цепью.

Москва.
Химический Ин-тут В.С.Н.Х.
имени Л. Карпова.