

ХИМИЯ

А. ГОРОДЕЦКАЯ и академик А. ФРУМКИН

ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА
ГРАНИЦЕ РТУТЬ/РАСТВОР МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЕМКОСТИ

I. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПИРТЫ и КИСЛОТЫ

Изучение тонких слоев на поверхности ртути в растворах электролитов представляет значительный интерес, так как в этом случае открывается возможность проследить влияние электрического поля на свойства слоя. Кроме того на этой границе можно реализовать тонкие полислои, ибо как было показано в одной из предыдущих работ⁽¹⁾, капля органической кислоты целиком растекается по поверхности ртутного электрода, поляризованного до потенциала, соответствующего максимуму электрокапиллярной кривой. Однако применение основных методов, употребляющихся при изучении монослоев на поверхности воды, к границе ртуть/раствор встречает большие затруднения.

В настоящей работе нами предложен новый метод изучения тонких слоев на этой границе, основанный на том, что емкость двойного электрического слоя металлического электрода должна уменьшаться на значительную величину в случае проникновения в двойной слой молекул органического вещества. Этот эффект в случае растворимых капиллярно-активных органических веществ хорошо известен из измерений электрокапиллярных кривых, а в последнее время был подтвержден и непосредственными измерениями емкости⁽²⁾.

Методика измерений емкости, примененная в настоящей работе, существенно не отличается от описанной ранее, разработанной М. А. Проскурниным в этом институте⁽³⁾.

Все измерения производились током в 50 Hz в растворе нормальном Na_2SO_4 , подкисленном H_2SO_4 до 0.001 нормальной кислотности*.

Электродом сравнения служил электрод Hg/норм. Na_2SO_4 насыщ. Hg_2SO_4 . Для контроля чистоты поверхности емкость ртутного электрода измерялась до нанесения органического вещества.

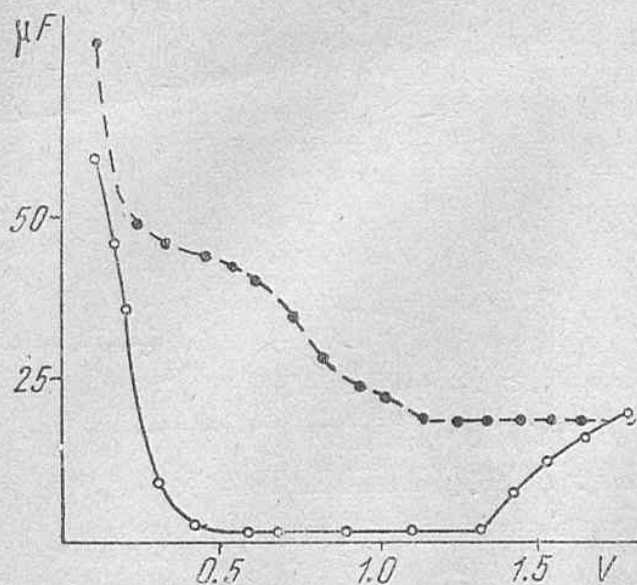
Кривая зависимости емкости чистой поверхности ртути от катодной поляризации в норм. Na_2SO_4 дана на всех фигурах пунктиром.

Нанесение органического вещества производилось прикосновением твердого кристалла или капли, выдавливавшейся из микропипетки, к поверхности ртути, поляризованной до потенциала, соответствующего наибольшему распространению данного вещества по ртути. Пальмитиновая кислота наносилась из бензольного раствора на поверхность, еще не покрытую раствором электролита.

* В нейтральном растворе слои кислот на ртути неустойчивы.

1. Измерения емкости электрода с постоянной поверхностью

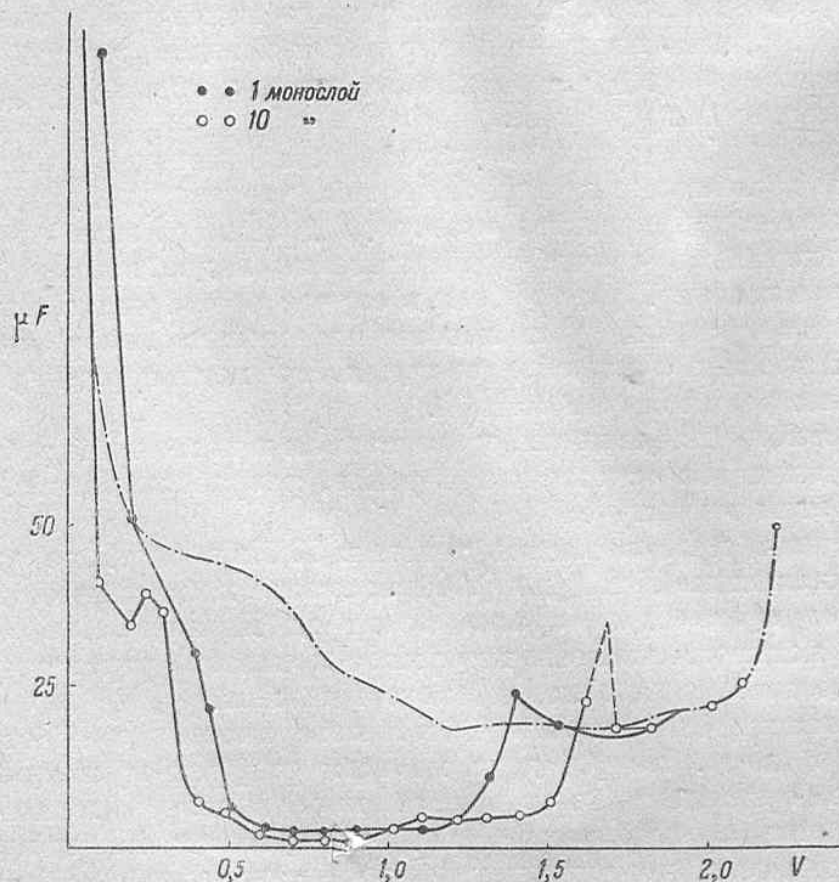
Цетиловый спирт (фиг. 1). Пленка получалась длительным прикосновением кристаллика к поверхности. Форма кривой зависимости емкости от поляризации показывает, что пленка сохраняется на поверхности только в интервале 0.1—1.7 V; в средней части кривой между 0.6 и 1.1 V емкость постоянна и равна $1.03 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.



Фиг. 1.—Цетиловый спирт.

Пальмитиновая и олеиновая кислоты (фиг. 2,3) дают кривые, отличающиеся от кривой спирта наличием второго горизонтального отрезка, соответствующего $\sim 5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Для 1 монослоя пальмитиновой кислоты минимальная емкость равна $2.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, для 10 слоев $0.80 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ *. При «натирании» же поверхности кристалликом емкость даже после 2—3 час. не падала ниже $3.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Минимальная емкость для 0.8 монослоя олеиновой кислоты составляет $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, для 8 монослоев $0.32 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

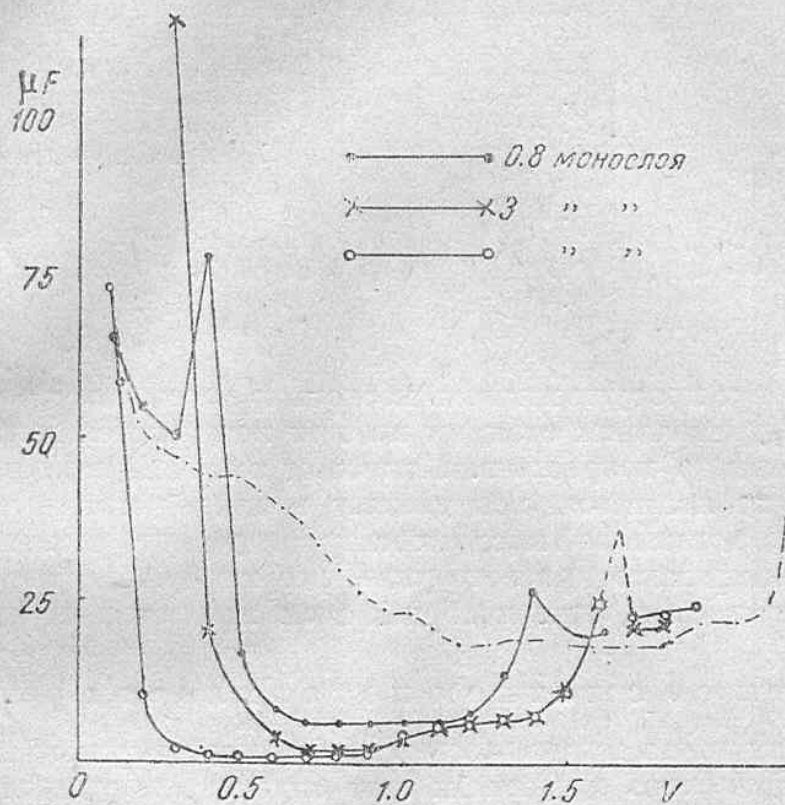


Фиг. 2.—Пальмитиновая кислота.

* Под «монослоем» мы условно подразумеваем количество органического вещества, при котором площадь на молекулу равна $20.5 \text{ \AA}^2$.

На кривых емкости жирных кислот хорошо видны резкие максимумы для значений потенциала, соответствующих границам области устойчивости пленки. Причина возникновения этих максимумов была уже разъяснена ранее (2); теория их будет разобрана подробнее в другой работе.

Были сделаны также опыты с большим количеством олеиновой кислоты (50—1 000 монослоев)*. С такими количествами при поляризациях, соответствующих максимальному растеканию, при наблюдении под малым углом к поверхности на ртути видимы цвета интерференции, причем окраска поверхности меняется в зависимости от потенциала. По мере удаления



Фиг. 3.—Олеиновая кислота.

поляризации от значений, соответствующих области максимального растекания, пленка распадается на отдельные окрашенные пятна, края которых иногда имеют иную окраску, чем середина.

При дальнейшем увеличении поляризации пятна собираются в бесцветные линзы и наконец в шарообразные капли, как это уже было описано ранее (1).

Для выяснения вопроса о равновесности таких полислоев нами были произведены опыты с постепенным нанесением кислоты.

Кривая, снятая с пленкой в 117 слоев, полностью совпадает с кривой для 8 слоев, нанесенных сразу (фиг. 3).

Как видно, при постепенном нанесении кислоты емкость достигает некоторого предельного значения при количествах, лишь немного превышающих монослой; избыток кислоты остается в виде пятен, находящихся в равновесии с монослоем, и мало влияет на величину емкости, пока, примерно при 60 монослоях, пятно не покроет почти всю поверхность и не произойдет новое снижение емкости. Как видно из значений емкости, приведенных на фиг. 3, нанося вещество сразу, можно получить практически сплошные полислои из гораздо меньшего количества вещества; однако

* Олеиновая кислота марки Кальбаум не подвергалась дальнейшей очистке. Препарат несомненно был недостаточно чист.

Измерение емкости при постепенном нанесении олеиновой кислоты. Поляризация 0.75 V

Число монослоев к-ты	Емкость $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Окраска поверхности ртути
1.25	1.16	Не окрашена
4	1.16	» »
7	1.21	» »
13	1.15	Небольшие, слабо окрашенные пятна
18.5	1.15	Хорошо видные красные пятна
25	1.19	Пятна ярче и больше
43.5	1.08—1.18	Пятна сливаются в сетку
43.5	1.84	Красные и зеленые пятна
Сосуд нагрет до 60°		
43.5	1.55	Красные и зеленые пятна
Сосуд охлажден до 20°		
68.5	0.71	Вся поверхность красного цвета
117	0.30	» » » »

хотя эти слои могут просуществовать несколько часов, все же они не равновесны, и при длительном стоянии на них появляются пятна, причем емкость одновременно возрастает. Полислои же толщиной в несколько десятков молекул являются повидимому вполне устойчивыми. Любопытно, что в случае олеиновой кислоты на границе ртуть/раствор, несмотря на отсутствие измеримого краевого угла, все же существуют интервалы значений толщины слоя, для которых слои являются неустойчивыми.

2. Опыты со сжатием поверхности ртути

В этих опытах ртуть помещалась в коническую воронку и изменение поверхности достигалось поднятием или опусканием уровня ртути.

В случае метилового спирта емкость слоя при сжатии сначала несколько уменьшается, но потом останавливается около среднего значения $0.91 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Пальмитиновая и в особенности миристиновая кислоты дают при сжатии полислои с более низкими значениями емкости; так, при уменьшении поверхности в три раза емкость слоя миристиновой кислоты падает с 1.26 до $0.46 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Однако эти полислои повидимому неустойчивы, и при стоянии емкость их возрастает.

Вычисление толщины слоев

Наши измерения дают возможность вычислить эффективную толщину слоя d из его емкости C по формуле плоского конденсатора: $C = \frac{\epsilon}{4\pi d}$, где ϵ — диэлектрическая постоянная. При этом для ϵ нужно очевидно взять значение, свободное от дипольного эффекта (диполи в адсорбированном слое несомненно ориентированы и потеряли свободу вращения), например в случае цетилового спирта ϵ , вычисленное из показателя преломления или из суммы поляризуемостей всех связей, входящих в молекулу, равное 2.07. Кроме того, чтобы получить C , равное $\frac{\epsilon}{4\pi d}$, в наблюдаемое значение емкости C_1 нужно внести поправку на емкость слоя ионов C_2 по формуле $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$, рассматривая всю систему как два последовательно

расположенных конденсатора. Однако, так как величина C_2 , известная из измерений с чистой поверхностью, равна 20—30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, т. е. гораздо больше C_1 , то соответствующая поправка очень невелика. Таким образом получаются следующие значения d .

Слой цетилового спирта при максимальном сжатии: $d = 1.9 \cdot 10^{-7}$.

Слой олеиновой кислоты в равновесии с полислоями: $d = 1.5 \cdot 10^{-7}$.

Значение для цетилового спирта весьма близко к длине молекулы, определенной другими способами, например из количества вещества в конденсированном слое на свободной поверхности воды; значение для олеиновой кислоты лежит ниже. Нужно однако иметь в виду, что в случае хотя бы частичного проникновения раствора электролита между молекулами монослоя эффективная толщина монослоя, вычисленная из емкости, будет значительно меньше его истинной величины. Таким образом измерения емкости дают чувствительный критерий для изучения строения этих слоев. В настоящее время нами конструируется прибор, который позволит производить измерения емкости при различных строго определенных степенях заполнения монослоя. Этим путем можно будет в частности выяснить вопрос о природе слоя, которому соответствует устойчивое значение емкости в 5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ на кривых жирных кислот (сжатый экспандированный слой?).

В случае полислоев вычисление толщины из емкости дает разумные результаты, пока толщина слоя не превышает 2—3 монослоев. Для более толстых слоев получаются слишком низкие значения толщины слоя. Этого и следовало ожидать, так как в случае достаточно толстых слоев наш метод измерения должен давать уже не толщину слоя органического вещества, а толщину диффузного двойного слоя, образованного ионами электролита, которые проникают в слой органического вещества из водной фазы, по крайней мере при таких частотах переменного тока, при которых равновесное распределение ионов успевает установиться.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова.

Поступило
25 II 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Frumkin, A. Gorodetzkaia, B. Kabanow u. N. Nekrassow, Sow. Phys., 1, 270—274 (1932); ЖФХ, 3, 361—364 (1932); A. Frumkin, A. Gorodetzkaia u. P. Tschugunoff, Acta physico-chimica URSS, 1, 12 (1934). ² M. Proskurnin a. A. Frumkin, Trans. Far. Soc., 31, 110 (1935). ³ T. Borissowa u. M. Proskurnin, Acta physico-chim., 4, 819 (1936).