

СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА РАСТВОРАХ СОЛЕЙ. II

А. Н. Фрумкин и А. И. Панкратов

194
295

При сравнении Δ — S -кривых, полученных в предыдущей работе¹, бросается в глаза заметное увеличение величины Δ при постоянной площади при переходе от воды к растворам солей, что, естественно, наводит на мысль об увеличении отталкивательных сил, которая была развита Талмудом и Бреслером².

Для того чтобы полностью разобрать механизм действия солей на пленки, данных о Δ — S -кривых, однако, недостаточно. Так например, вводя предположение о дегидратации полярных групп, как это делают Талмуд и Бреслер, мы предполагаем изменение характера связи между молекулами органического вещества и подкладкой. При меньшей гидратации эта связь должна ослабевать, что приводит к увеличению термодинамического потенциала по крайней мере для достаточно разбавленных пленок, в которых фактор взаимодействия между молекулами органического вещества еще не является решающим.

Поэтому для выяснения поставленного вопроса о механизме действия солей существенно знать, какие точки на кривых, полученных на разных растворах, соответствуют одинаковым значениям термодинамического потенциала. Для того чтобы найти эти точки, в первую очередь были определены давления, которые соответствуют пленке, находящейся в равновесии с твердым веществом.

Результаты этих измерений приведены в табл. 1 для пальмитиновокислого этила.

Из близкого совпадения чисел 2-го (в случае порошка) и 3-го столбца следует, что наблюдаемые давления действительно соответствовали равновесию между твердым веществом и пленкой, так как они могут быть достигнуты с двух сторон, исходя как от твердого тела, так и от пленки. В случае цетилового спирта подобные результаты при комнатной температуре не могут быть получены, так как числа, соответствующие столбцу 2, значительно меньше чисел столбца 3 и очень сильно растут по мере увеличения числа крупинок спирта, нанесенных на поверхность. Повидимому, скорость распространения молекул спирта из кристаллической решетки на поверхность слишком мала. В дальнейшем мы ограничимся поэтому расчетами, относящимися к пальмитату этила. Точки на Δ — S -кривых, соответствующие равновесию с твердым веществом (они обозначены цифрой 1 на рис. 1), можно считать точками одинакового термодинамического потенциала (при этом мы пренебрегаем влиянием воды, растворяющейся в твердом органическом веществе, на его термодинамический потенциал; этот эффект уже зависел бы от природы подкладки). Для того чтобы

ТАБЛИЦА 1

Подкладка	Давление пленки в <i>дин/см</i> , которое получается при нанесении твердого пальмитата на поверхность		Предельное давление, которое достигается при сжатии пленки <i>дин/см</i>
Дистиллированная вода	1 крупинка Порошок	17,7 20,7	20,0
1 N K ₂ SO ₄	1 крупинка Порошок	18,6 21,2	20,7
3,3 N KBr	Порошок	23,2	22,8
8,0 N CaCl ₂	Порошок	23,2	22,9
3,3 N KJ	Крупинка	23,0	23,0

найти на кривых другие точки, соответствующие равным значениям потенциала, используем метод, который был применен для решения сходной проблемы Фрумкиным³.

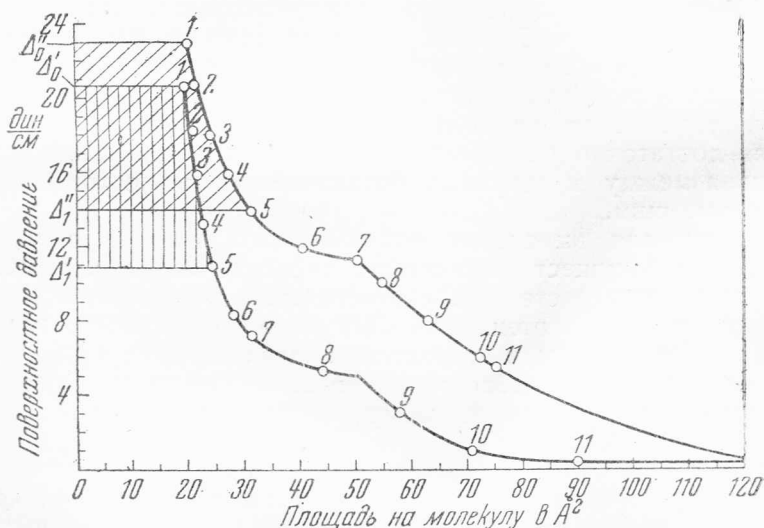


Рис. 1

Обозначим через μ термодинамический потенциал пленки, через μ_0 и Δ_0 — значения потенциала и поверхностного давления, соответствующие равновесию с твердым веществом. По уравнению Гиббса

$$d\mu = Sd\Delta,$$

откуда

$$\mu_0 - \mu_1 = \int_{\Delta_1}^{\Delta_0} Sd\Delta. \quad (1)$$

Таким образом, если поместить ось ординат на Δ — S -диаграмме в $S=0$, то площадь, ограниченная Δ — S -кривой, прямыми $\Delta=\Delta_0$ и $\Delta=\Delta_1$ и осью ординат (рис. 1), непосредственно даст величину $\mu_0 - \mu_1$. Этим путем были проведены расчеты для пальмитата этила

на двух растворах солей, а именно: $1 N K_2SO_4$ и $3,3 N KJ$; точки на Δ — S -кривых, в которых пленки обладают одинаковым термодинамическим потенциалом, отмечены на обеих кривых одинаковыми цифрами. Этот расчет приводит к следующему результату: в то время как для малых S при равных покрытиях термодинамический потенциал пленки на KJ выше, чем на K_2SO_4 , при больших S картина меняется, и термодинамический потенциал на KJ оказывается уже ниже.

При достаточно больших S влияние фактора взаимодействия между молекулами делается малым, и поведение пленки определяется ее взаимодействием с подкладкой. Более низкое значение потенциала на KJ указывает на более прочную связь с подкладкой; таким образом мы приходим к выводу, что соль, которая оказывает более сильное действие на уравнение состояния, увеличивает притяжение молекул органического вещества к воде (работу адсорбции). Этот вывод не совместим с предположением Талмуда и Бреслера, объясняющим действие солей дегидратацией полярной группы молекулы. При уменьшении же площади S на молекулу проявляются силы взаимодействия между молекулами, причем притяжение между органическими молекулами на KJ оказывается действительно слабее, чем на K_2SO_4 . Талмуд и Бреслер объясняли это явление возрастанием дипольного момента полярных групп и, следовательно, связанного с ним отталкивания по мере их дегидратации.

Согласно вышесказанному нужно, однако, искать другое объяснение этому явлению; механизм же, предложенный Талмудом и Бреслером, во всяком случае не может играть доминирующей роли. Раньше чем перейти к рассмотрению этого вопроса, покажем еще, что наш вывод о невозможности объяснить изменение формы кривых действием одних отталкивательных сил не зависит от специальной формы Δ — S -кривых, которые были наблюдаемы в нашем случае. А именно, докажем следующее положение. Если при переходе от подкладки 1 к подкладке 2 растут отталкивательные (или уменьшаются притягательные) силы, действующие между молекулами пленки, т. е. если при равном конечном значении Δ величина S всегда больше на подкладке 2, чем на подкладке 1, и одновременно величина Δ_0 , соответствующая пленке, находящейся в равновесии с чистым веществом, также больше на подкладке 2, чем на 1, то работа адсорбции A молекулы вещества пленки при переходе из какого-нибудь стандартного состояния на поверхность подкладки для подкладки 2 выше, чем для подкладки 1. В дальнейшем обозначим соответственно индексами ' и '' величины, которые относятся к подкладке 1 и 2.

Согласно уравнению (1)

$$\mu_0' - \mu_1' = \int_{\Delta_1'}^{\Delta_0'} S d\Delta,$$

$$\mu_0'' - \mu_1'' = \int_{\Delta_1''}^{\Delta_0''} S d\Delta.$$

Но по условию равновесия $\mu_0' = \mu_0''$ и, следовательно,

$$\mu_1'' - \mu_1' = \int_{\Delta_1'}^{\Delta_0'} S d\Delta - \int_{\Delta_1''}^{\Delta_0''} S d\Delta. \quad (2)$$

Возьмем теперь для нижнего предела интегрирования такое большое значение S_1 , чтобы силами взаимодействия между молекулами можно было уже пренебречь и вещество пленки подчинялось бы законам идеальных газов. Тогда

$$\Delta_1' = \Delta_1'' = \frac{RT}{S_1},$$

$$\mu_1' = -RT \ln S_1 - A' + \text{const}; \quad (3)$$

$$\mu_1'' = -RT \ln S_1 - A'' + \text{const}. \quad (3a)$$

Так как величина const в уравнении (3) и (3a) уже не зависит от природы подкладки, то из этих уравнений и уравнения (2) следует

$$\begin{aligned} \mu_1'' - \mu_1' &= A' - A'' = \int_{\frac{RT}{S_1}}^{\Delta_0'} S d\Delta - \int_{\frac{RT}{S_1}}^{\Delta_0''} S d\Delta = \\ &= \int_{\frac{RT}{S_1}}^{\Delta_0'} (S' - S'') d\Delta - \int_{\Delta_0'}^{\Delta_0''} S d\Delta. \end{aligned} \quad (4)$$

Согласно нашим предположениям при равном Δ , $S' < S''$ и $\Delta_0' > \Delta_0''$; таким образом левая часть уравнения (4) всегда отрицательна, и, следовательно $A' < A''$. Иначе говоря, из одного факта повышения равновесного давления Δ_0 при переходе к растворам солей вытекает, что притяжение молекул органического вещества к поверхности этих растворов выше, чем в отсутствии соли. Постараемся выяснить теперь механизм действия этих солей.

Все исследованные соли заряжают поверхность воды отрицательно. Если принять условно за нуль потенциала потенциал раствора $1 \text{ N K}_2\text{SO}_4$, то согласно измерениям Панкратова и более старым данным Фрумкина⁴ для исследованных нами растворов солей получаются значения потенциала, приведенные в 1-м столбце табл. 2. Во 2-м столбце этой таблицы приведены изменения потенциала при переходе от пленки пальмитата этила (при максимальном сжатии), нанесенной на $1 \text{ N K}_2\text{SO}_4$, к пленкам, нанесенным на другие исследованные растворы, в 3-м столбце — те же данные для цетилового спирта.

Из табл. 2 видно следующее. Порядок, в котором располагаются растворы по их действию на поверхностное давление пленки, полностью совпадает с тем порядком, в котором растет их способность сообщать поверхности воды отрицательный потенциал, т. е. в котором растет адсорбция анионов. Это позволяет без труда объяснить возрастание работы адсорбции при переходе от растворов K_2SO_4 к растворам, например, KJ электростатическим взаимодействием между диполями молекул органического вещества, которые обращены положительным концом к воздуху, и ионами двойного слоя на поверхности раствора, в котором внешняя обкладка образована отрицательными зарядами. Такое взаимодействие должно было бы одновременно увеличить и адсорбцию соли. Рассмотрение чисел 2-го и 3-го столбцов табл. 2 на первый взгляд как бы противоречит этому выводу. Действительно, как видно из этих чисел, смещение потенциала в отрицательную сторону, сопровождающее адсорбцию

соли (столбцы 3 и 4) и сохраняющееся в большинстве случаев в присутствии пленки, все же значительно меньше, чем в отсутствии пленки, а иногда и совсем исчезает. Однако в действительности было бы неправильно делать отсюда вывод, что и адсорбция соли в присутствии пленки меньше или отсутствует. В этом легко убедиться, сравнивая значение поверхностных натяжений различных растворов в присутствии пленки и без таковой.

ТАБЛИЦА 2

Раствор	Потенциал поверхности в mV, отнесенный к потенциалу поверхности, условно принятому за нуль, при отсутствии пленки		Потенциал поверхности в mV в присутствии пленки этилпальмитата, отнесенный к потенциалу $1N K_2SO_4$ в присутствии той же пленки	Потенциал поверхности в mV в присутствии пленки цетилового спирта, отнесенный к потенциалу $1N K_2SO_4$ в присутствии той же пленки
	Фрумкин $K\ 1N Na_2SO_4$	Панкратов		
1 N K_2SO_4	0	0	0	0
1 N KCl	— 5	— 9	—	— 7
1 N NaCl	— 5	— 10	—	— 7
3,3 N $CaCl_2$	— 12	— 12	0	— 8
1 N KBr	— 13	— 14	+ 3	— 6
3,3 N KCl	— 12,5	— 16	+ 4	— 5
3,3 N NaCl	— 15,5	— 18	+ 6	— 4
3,3 N KBr	— 31	— 30	+ 3	— 8
8 N $CaCl_2$	— 67	— 65	— 12	— 28
3,3 N KJ	— 82	— 75	— 15	— 32

Обозначим поверхностное натяжение двух растворов в отсутствии пленки через σ' и σ'' ; в присутствии равновесной пленки эти величины выразятся через $\sigma' - \Delta'_0$ и $\sigma'' - \Delta''_0$. Как было показано одним из авторов⁴, величина $\sigma' - \sigma''$ при равной концентрации растворов положительна, если по данным электрических измерений во втором растворе наблюдается более сильное проникновение анионов в поверхностный слой, чем в первом. В этом же случае по данным, приведенным в предыдущей работе¹ и табл. 2, $\Delta''_0 > \Delta'_0$ и поэтому $(\sigma' - \Delta'_0) - (\sigma'' - \Delta''_0) > \sigma' - \sigma''$; левая часть этого неравенства показывает, как меняется поверхностное натяжение при переходе от раствора 1 к раствору 2 в присутствии пленки, а правая — как оно меняется без таковой. Таким образом изменение поверхностного натяжения, а следовательно и адсорбции ионов, действительно больше в присутствии пленки, чем без нее¹).

¹) Влияние пленки на адсорбцию ионов можно точнее формулировать, пользуясь формулой Гиббса для двухкомпонентной системы (Γ — количество, адсорбированное на 1 см^2); $d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$, где индекс 1 относится к соли, а индекс 2 — к органическому веществу.

Из этой формулы следует

$$\left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \mu_2}\right)_{\mu_1} = \left(\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \mu_1}\right)_{\mu_2}.$$

Если провести сравнение двух Δ — S -кривых, полученных на растворах той же соли различной концентрации, то легко убедиться, что величина Γ_2 при увеличении μ_1 и постоянном μ_2 сначала растет, а затем начинает падать; отсюда следует, что аналогичная зависимость должна быть и между Γ_1 и μ_2 , т. е. вещество пленки, нанесенное на поверхность раствора, сначала вызывает увеличение адсорбции соли, а затем ее уменьшение. Общий эффект по сравнению с начальным состоянием остается, однако, положительным.

Кажущееся противоречие между результатами сравнения потенциалов и поверхностных натяжений растворов, на которые были нанесены пленки, объясняется весьма просто, если учесть, что эффективный дипольный момент органического вещества меняется в зависимости от подкладки. А именно, как это было показано в предыдущей работе¹, в присутствии адсорбирующихся анионов этот момент выше, чем в отсутствии таковых. Поэтому адсорбция анионов, которая сама по себе приводит к отрицательному заряду поверхности, одновременно увеличивает и положительный потенциал, зависящий от молекул органического вещества.

Вследствие этого суммарное действие адсорбции ионов на потенциал, несмотря на более значительную величину этой адсорбции, в присутствии пленки оказывается меньше, чем без таковой, и может даже иметь обратный знак.

В предыдущей работе было показано, каким образом можно объяснить это увеличение дипольного момента в случае цетилового спирта. Не прибегая к какому-нибудь специальному механизму, можно утверждать в более общем виде, что наличие во внешней части поверхностного слоя адсорбированных ионов должно способствовать появлению таких конфигураций полярных групп органических молекул, которые дают более высокий положительный потенциал. Увеличение эффективного дипольного момента должно привести к увеличению отталкивательных сил между полярными группами адсорбированных молекул. Количественный расчет этого эффекта затруднителен, так как неясно, какое значение нужно брать для диэлектрической постоянной воды при учете взаимодействия между диполями на ее поверхности, и поэтому неясно, в какой мере наблюдаемое на растворах солей расширение пленки целиком может быть объяснено усилением отталкивания между диполями. Во всяком случае, нужно иметь в виду, что наличие в поверхностном слое в присутствии органического вещества добавочных адсорбированных ионов тоже вызывает появление отталкивательных сил как электростатического, так и осмотического характера и, следовательно, тоже ведет к расширению пленки. В результате увеличения отталкивательных взаимодействий при некотором предельном сжатии пленки наличие адсорбирующейся соли в подкладке, однако, делается уже невыгодным с точки зрения термодинамической устойчивости пленки.

Необходимо отметить, что предположение о взаимодействии между диполями полярных групп молекул и адсорбированными ионами не является необходимым для объяснения увеличения работы адсорбции органических молекул и отталкивающих сил между ними. Эти же эффекты получатся, если на границе органическая молекула/вода адсорбция ионов будет по какой-либо другой причине больше, чем на свободной поверхности раствора, например вследствие ван-дер-ваальсовых сил между анионом и углеводородной цепью. Последнее замечание существенно, так как Гаркинс и Морган⁵ наблюдали на растворах CaCl_2 стабилизацию слоев и таких соединений, как фенантрен, которые не содержат полярных групп. Не подлежит сомнению, что это явление относится к той же группе, что и изученные нами.

Из табл. 2 следует, что последовательность расширяющего действия солей на пленку есть в то же время последовательность, в которой возрастает отрицательное заряджение поверхности. Мы не включили, однако, в эту таблицу чистую воду, которая является в этом смысле исключением. Действительно, потенциал, который наблю-

дается на поверхности воды, по сравнению с потенциалом, скажем, раствора K_2SO_4 отрицательней примерно на 25 mV как это следует из подробных, еще неопубликованных измерений М. Геровича и было подтверждено в работе Панкратова; между тем все поведение пленки на чистой воде заставляет поставить воду в начале нашего ряда растворов. Механизм возникновения тех скачков потенциала, которые наблюдаются над очень слабыми растворами солей („чистая вода“), еще нельзя считать выясненным; однако не подлежит сомнению, что мы имеем здесь дело с явлениями, отличными от тех, которые наблюдаются при более высоких концентрациях. Вопрос об электрических свойствах пленок на сильно разбавленных растворах солей, несомненно, заслуживает еще дополнительного подробного изучения.

Выводы

Действие солей, повышающих поверхностное давление пленок органических веществ, сказывается тем сильнее, чем выше отрицательный заряд раствора соли в воде, т. е. чем больше анион соли проникает в поверхностный слой. Наблюдаемое изменение зависимости поверхностного давления от заполнения поверхности может быть объяснено, как это показывает термодинамический анализ полученных кривых поверхностного давления и данных о значении давления при равновесии с чистым органическим веществом, если допустить, что при переходе от воды к растворам солей, с одной стороны, увеличивается работа адсорбции, с другой стороны, растут отталкивательные силы между молекулами пленки. И то и другое явление может быть объяснено, если учесть электростатическое взаимодействие между ионами двойного слоя, заряжающими поверхность отрицательно, и диполями молекул, которые дают положительную разность потенциалов. Это взаимодействие вызывает увеличение работы адсорбции как для соли, так и для органического вещества и увеличение эффективного дипольного момента молекул. Последнее, равно как и добавочная адсорбция ионов, вызывает усиление отталкивательных взаимодействий в поверхностном слое. Эти же предположения объясняют и наблюдаемую зависимость эффективного дипольного момента органических молекул от присутствия солей в растворе. Для объяснения увеличения поверхностного давления равновесной пленки достаточно предположить, что адсорбция ионов солей на границе раздела органическая молекула/раствор повышена по сравнению с адсорбцией на свободной поверхности раствора, независимо от механизма адсорбционного взаимодействия.

Москва
Государственный университет
Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию
3 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Панкратов, Журнал физич. химии, 12, 541, 1938.
2. Д. Талмуд и С. Бреслер, Поверхностные явления, ГТТИ, 1934.
3. А. Фрумкин, Сборник работ Института им. Карпова, № 4, 56, 1925; Z. physik. Chem., 116, 466, 1925.
4. А. Фрумкин, Z. physik. Chem., 109, 34, 1924; А. Фрумкин, Сборник работ института им. Карпова, № 2, 106, 1924.
5. W. D. Harkins a. J. Morgan, Proc. Nat. Acad. Sci., 11, 637, 1925.