

Академик А. Н. ФРУМКИН, Р. И. КАГАНОВИЧ и Э. С. БИТ-ПОПОВА

# АДСОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГИДРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РТУТЬ — РАСТВОР

Сопоставление адсорбции полярных ароматических соединений на границе раствор — воздух и ртуть — раствор показало, что на границе со ртутью, по сравнению с границей раствор — воздух, наблюдается увеличение адсорбируемости на положительно заряженной поверхности и более высокие отрицательные значения адсорбционного потенциала <sup>(1)</sup>. Было высказано предположение, что эти эффекты связаны с плоским расположением молекул в адсорбционном слое, благодаря которому облегчается взаимодействие отрицательных атомов полярных групп с металлом. Исследование

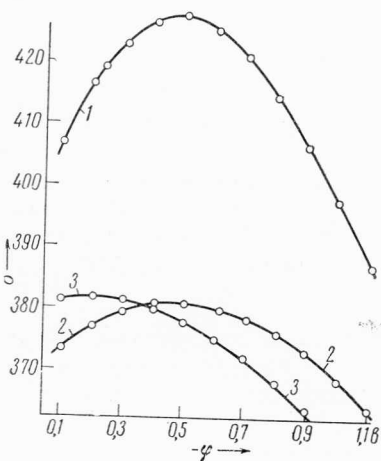


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые растворов: 1 —  $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{ N NaOH}$ ; 2 — то же  $+ 0,1\text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; 3 — то же  $+ 0,1\text{ M C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ .  $\sigma$  в дин/см

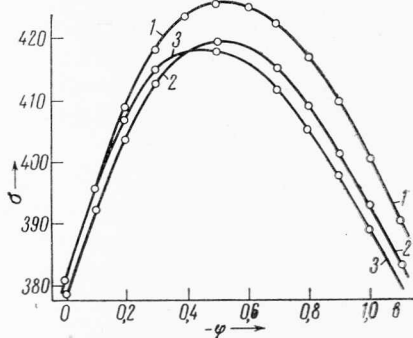


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые растворов: 1 —  $1,1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ ; 2 —  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; 3 —  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{ M C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ .  $\sigma$  в дин/см

электрокапиллярного поведения неполярных ароматических соединений, проведенное позже в нашей лаборатории Геровичем <sup>(2)</sup>, показало, что такие вещества, как бензол, нафталин и др., также адсорбируются преимущественно на положительно заряженной поверхности ртути и смещают точку нулевого заряда в сторону отрицательных потенциалов.

Сопоставление электрокапиллярных кривых ароматических и соответствующих гидроароматических соединений (бензол — циклогексан, нафталин — декалин) привело к выводу, что сдвиг точки нулевого заряда и адсорбция при положительных зарядах поверхности обусловлены не только плоской ориентацией молекул ароматических соединений, но и наличием  $\pi$ -электронов, которые взаимодействуют с поверхностью ртути, особенно при ее положительном заряде.

Наличие полярной группы в ароматическом кольце (фенол), в соответствии с ранее развитыми представлениями, усиливало эффекты, наблюдаемые при адсорбции незамещенных углеводов.

Представляло интерес исследовать адсорбцию других полярных производных бензола.

Электрокапиллярные кривые водных растворов изучаемых веществ, выражающие зависимость пограничного натяжения  $\sigma$  от потенциала электрода  $\phi$  (по н. к. э.), снимались при помощи электрометра Гуи. Применяемые в работе вещества подвергались очистке путем двукратной перегонки или перекристаллизации. Гексагидробензойная кислота была синтезирована В. Герович по методу Зелинского.

На рис. 1 представлены электрокапиллярные кривые анилина (2) и циклогексиламина (3) на фоне  $1N Na_2SO_4 + 0,01 N NaOH$  (1). Из рис. 1 видно, что анилин адсорбируется на положительно заряженной поверхности ртути, в то время как в случае циклогексиламина возрастание положительного заряда приводит к исчезновению адсорбции. Напротив, на исходной незаряженной или отрицательно заряженной поверхности ртути адсорбируемость циклогексиламина превышает адсорбируемость анилина.

На рис. 2 изображены электрокапиллярные кривые  $1,1 N H_2SO_4$  (1) и  $H_2SO_4$ , содержащей сульфат анилина (2) и циклогексиламмония (3) в  $0,1 N$  концентрации. Как видно из рис. 2, на положительно заряженной поверхности ртути адсорбция катиона циклогексиламмония полностью прекращается, электрокапиллярная кривая раствора соли сливается с кривой  $H_2SO_4$ . В случае сернокислого анилина, как это уже было ранее показано в (3), катионы продолжают заметно адсорбироваться и при положительном заряде поверхности, что свидетельствует о преобладании сил  $\pi$ -электронного взаимодействия ароматического кольца над силами электростатического отталкивания.

Нами было также исследовано электрокапиллярное поведение анилина и циклогексиламина на фоне  $HCl$  и  $HBr$  (4). Оказывается, что адсорбция иона анилина на положительно заряженной поверхности ртути увеличивается в ряду  $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^-$ . В присутствии ионов  $Br^-$  наблюдается и некоторая адсорбция циклогексиламмония. Эти данные заставляют предположить, что адсорбция катионов увеличивается благодаря электростатическому взаимодействию плоско ориентированных в поверхностном слое катионов со специфически адсорбированными анионами.

Таблица 1

| Основной раствор | Исследуемое вещество        | Концентрация, м/л | $\Delta\sigma_1$ | $\Delta\sigma_2$ |
|------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 1 N $Na_2SO_4$   | Анилин                      | 0,1               | 47,0             | 10,0             |
| 1 N $Na_2SO_4$   | »                           | 0,0045            | 10,0             | —                |
| 1,1 N $H_2SO_4$  | »                           | 0,1               | 6,0              | 0,4              |
| 1,1 N $HBr$      | »                           | 0,1               | 11,3             | 0,7              |
| 1 N $Na_2SO_4$   | Циклогексиламин             | 0,1               | 43,7             | 23,6             |
| 1 N $Na_2SO_4$   | »                           | 0,01              | 23,6             | —                |
| 1,1 N $Na_2SO_4$ | »                           | 0,1               | 7,5              | 1,0              |
| 1,1 N $HBr$      | »                           | 0,1               | 13,0             | 1,3              |
| 0,1 N $H_2SO_4$  | Бензойная кислота           | 0,01              | 19,2             | 2,5              |
| 0,1 N $H_2SO_4$  | » »                         | 0,0005            | 2,5              | —                |
| 0,01N KOH        | » »                         | 0,05              | 20,5             | 0,4              |
| 0,1 N $H_2SO_4$  | Гексагидробензойная кислота | 0,01              | 20,5             | 6,0              |
| 0,1 N $H_2SO_4$  | То же                       | 0,0027            | 6,0              | —                |
| 0,01 N KOH       | » »                         | 0,05              | 2,5              | —                |

Для сравнения поверхностной активности исследуемых веществ на границах раздела воды с воздухом и со ртутью были выполнены некоторые измерения поверхностного натяжения по методу максимального давления в пузырьках, результаты которых приведены в табл. 1.  $\Delta\sigma_1$  обозначает понижение пограничного натяжения при переходе от максимума электрокапиллярной кривой основного раствора к максимуму в присутствии адсорбирующей

щегося вещества,  $\Delta\sigma_2$  — соответствующее понижение поверхностного натяжения основного раствора.

Из табл. 1 следует, что поверхностная активность исследованных соединений существенно возрастает при переходе от свободной поверхности раствора к границе со ртутью. Предполагая, что равным значениям понижения пограничного натяжения на обеих границах соответствуют равные значения адсорбции, т. е., что уравнения состояния адсорбированных слоев на обеих границах раздела одинаковы, из данных табл. 1 по уравнению  $|\Delta g_0| = RT \ln \frac{C_1}{C_2}$  можно вычислить  $|\Delta g_0|$  — увеличение абсолютной ве-

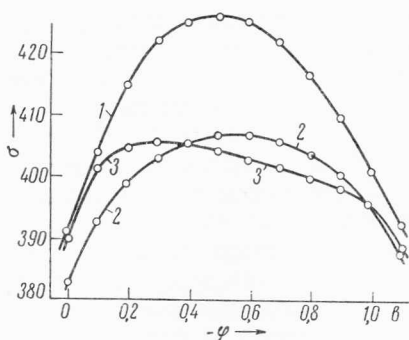


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые растворов: 1 — 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 — то же + 0,01 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ; 3 — то же + 0,01 M  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$

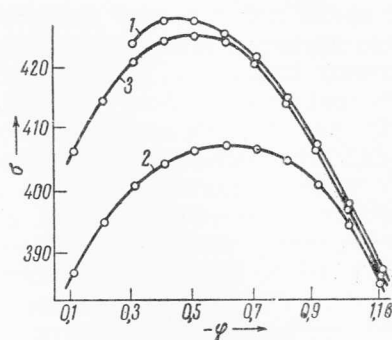


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые растворов: 1 — 0,01 N KOH; 2 — 0,05 N KOH + 0,05 N  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$ ; 3 — 0,05 N KOH + 0,05 N  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOK}$

личины стандартной свободной энергии адсорбции при переходе от границы раствора с воздухом к границе со ртутью ( $C_1$  и  $C_2$  — концентрации растворенного вещества, вызывающие одинаковое снижение  $\sigma$  соответственно на границе с воздухом и со ртутью). В случае анилина (при  $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 = 10,0$ )  $|\Delta g_0| = 1,80$  ккал, в случае циклогексиламина (при  $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 = 23,6$ )  $|\Delta g_0| = 1,34$  ккал. Заслуживает внимания, что в случае циклогексиламина имеется заметное повышение выигрыша энергии адсорбции при переходе к границе со ртутью, которое не наблюдается, например, в случае алифатических спиртов с длинной цепью (<sup>1</sup>). Возможно, что этот эффект связан с плоским расположением адсорбированной молекулы циклогексиламина. Указанный выигрыш энергии увеличивается на  $\Delta |\Delta g_0| = 0,46$  ккал при переходе от циклогексиламина к анилину; это показывает, что взаимодействие с  $\pi$ -электронами кольца, хотя и в гораздо меньшей степени, чем на положительно заряженной, проявляется и в случае незаряженной поверхности ртути. На свободной поверхности раствора поверхностная активность циклогексиламина в связи с большим молекулярным объемом заметно больше, чем активность анилина; в результате  $\pi$ -электронного взаимодействия это различие исчезает при переходе к границе со ртутью. Поверхностная активность ионов анилина и циклогексиламмония гораздо меньше активности соответствующих нейтральных молекул, однако между адсорбируемостью обоих катионов сохраняются те же соотношения, что и в случае молекул. В то время как катион циклогексиламмония адсорбируется примерно в 2—2,5 раза сильнее иона анилина на границе с воздухом, это различие сглаживается при переходе к границе со ртутью. Величина  $\Delta |\Delta g_0|$  и в этом случае  $\approx 0,4$  ккал. Как видно из рис. 2, несмотря на отталкивание катиона в целом,  $\pi$ -электронное взаимодействие резко возрастает при наличии положительного заряда на поверхности ртути.

На роль взаимодействия  $\pi$ -электронов с поверхностью ртути при адсорбции анилина и других аналогичных катионов в растворе 0,1N HCl

указали также Бломгрэн и Бокрис<sup>(5)</sup>, количественно изучившие эту адсорбцию при различных потенциалах. Однако эти авторы не учли, что, как видно на примере циклогексиламмония, заметные адсорбционные эффекты наблюдаются и в отсутствие этого взаимодействия. В случае свободной поверхности воды последние, очевидно, определяются выталкиванием органического катиона из объема раствора.

На рис. 3 даны электрокапиллярные кривые 0,01 *M* растворов бензойной (2) и гексагидробензойной (3) кислот на фоне 0,1 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1). Как видно, кривая гексагидробензойной кислоты при переходе к положительным зарядам поверхности почти полностью сливается с кривой фона, что указывает на прекращение адсорбции в этих условиях, в то время как адсорбция бензойной кислоты сохраняет в тех же условиях заметную величину.

Результаты исследования электрокапиллярного поведения калиевых солей бензойной (рис. 4, 2) и гексагидробензойной (рис. 4, 3) кислот показывают, в какой мере в результате  $\pi$ -электронного эффекта возрастает поверхностная активность аниона.

Сопоставление поверхностной активности бензойной и гексагидробензойной кислот на границах раздела раствор — воздух и ртуть — раствор приводит к выводам, аналогичным полученным в случае анилина и циклогексиламина. Величина  $|\Delta g_0|$  для бензойной кислоты равна 1,74 ккал (при  $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 = 2,5$ ) и всего 0,76 для гексагидробензойной ( $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 = 6,0$ ). Таким образом, дополнительный выигрыш энергии за счет взаимодействия с  $\pi$ -электронами кольца достигает в этом случае почти 1 ккал. Заслуживает внимания то обстоятельство, что поверхностная активность бензойной кислоты на границе со ртутью уменьшается всего в 5 раз при переходе от нейтральной молекулы к аниону, в то время как для гексагидробензойной кислоты соответствующий коэффициент равен примерно 40.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 VII 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Фрумкин, А. А. Донде, Р. М. Кульварская, *Zs. physikal. Chem.*, **123**, 326 (1926); А. Н. Фрумкин, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **7**, 235 (1928); *Coll. Symp. Annual*, **7**, 89 (1930). <sup>2</sup> М. А. Герович, *ЖФХ*, **28**, 19 (1954); *ДАН*, **96**, №3 (1954); *ДАН*, **105**, № 6, 1278 (1955). <sup>3</sup> М. А. Герович, Н. С. Поляновская, *Научн. докл. Высшей школы, Хим. и хим. технол.*, № 4, 651 (1958). <sup>4</sup> А. Н. Фрумкин, *Electrochim. Acta* (в печати). <sup>5</sup> Е. Бломгрэн, J. O'M. Бокрис, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1475 (1959).