

Академик А. Н. ФРУМКИН, В. А. КУЗНЕЦОВ, Р. И. КАГАНОВИЧ

АДСОРБЦИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ГРАНИЦАХ РАСТВОР — ВОЗДУХ И РАСТВОР — РТУТЬ

Сравнение адсорбируемости различных органических веществ на границах раствор — ртуть и раствор — воздух, проведенное Фрумкиным⁽¹⁾, показало, что в случае содержащих кислород алифатических соединений с 3—6 атомами углерода в цепи (спирты, кислоты, ацетон) адсорбционные потенциалы совпадают по знаку, а поверхностная активность приблизительно одинакова на обеих границах*. В случае галоидзамещенных соединений адсорбируемость на границе раствор — ртуть больше, чем на границе раствор — воздух; она увеличивается при переходе от Cl- к Br- и J-производным, но на границе со ртутью, по-видимому, в большей степени, чем на свободной поверхности раствора. Целью настоящей работы было изучение и сравнение адсорбционного поведения перфторированных жирных кислот на границах раствор — ртуть и раствор — воздух.

Трифторуксусная, перфторпропионовая и перфтормасляная кислоты перегонялись на ректификационной колонне; для опытов отбиралась фракция, кипящая при постоянной (с точностью $\pm 0,25^\circ$) температуре. Температуры кипения названных кислот составляли при давлении 760 мм 72, 96 и 121° соответственно.

Электрокапиллярные кривые кислот (без фона) были сняты при помощи капиллярного электрометра Гуи при $t = 20 \pm 0,2^\circ$; вспомогательным электродом служил водородный электрод в исследуемом растворе. Значения пограничного натяжения в 0,1 N растворах воспроизводились с точностью $\pm 0,3$ дн/см, в 1 N растворах $\pm 0,1$ дн/см. Поверхностное натяжение измерялось методом максимального давления в пузырьке при $20 \pm 0,2^\circ$, а поверхностное натяжение растворов CF_3COOH , кроме того, методом ступенчатого капилляра⁽²⁾. Отклонения между результатами, полученными обоими методами, не превышали $\pm 0,1$ дн/см. Разности потенциалов на границе между раствором и воздухом измерялись методом вертикальной струи Кенрика, в остальном схема измерений подобна описанной в⁽³⁾. Измерения проводились при комнатной температуре (в пределах $18-22^\circ$). Значения разностей потенциалов на концах цепи:

Hg, Hg_2Cl_2 , нас. KCl/0,01 N KCl/воздух/иссл. раствор/Hg, Hg_2Cl_2 , нас. KCl воспроизводились с точностью ± 5 мВ.

На рис. 1 приведены электрокапиллярные кривые серной, трифторуксусной, перфторпропионовой и перфтормасляной кислот практически одинаково-

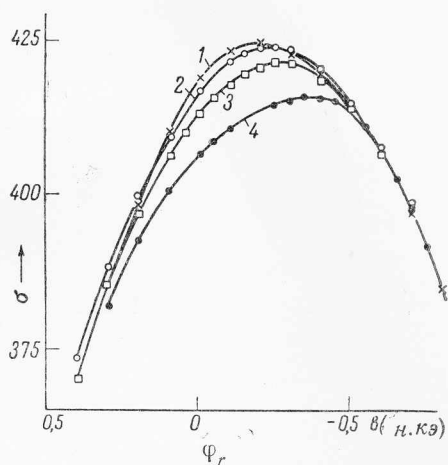


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые перфторированных жирных кислот и серной кислоты. 1—1,14 N H_2SO_4 , 2—1,07 N CF_3COOH , 3—1,15 N $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$, 4—1,09 N $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$. Потенциалы отнесены к водородному электроду в исследуемом растворе

* Для соединений с более короткой цепью поверхностная активность несколько больше на границе с воздухом.

вой концентрации (потенциалы φ_r по водородному электроду в исследуемом растворе). При достаточном удалении от максимума катодные ветви кривых совпадают. Наибольшее различие между кривыми наблюдается при потенциалах несколько положительнее максимума, при увеличении анодного потенциала это различие уменьшается, кривые перфторированных кислот очень близко подходят друг к другу, а при дальнейшем увеличении потенциала идут почти параллельно; кривая серной кислоты сливается с кривой C_2F_5COOH . Это указывает на слабую адсорбируемость анионов перфторированных кислот, которая при $\varphi_r = +0,2 \div +0,4$ в случае CF_3COOH оказывается ниже адсорбируемости SO_4^{2-} , а в случае C_2F_5COOH равна ей.

Нами были также сняты электрокапиллярные кривые перфторбутирата и бутирата калия (рис. 2, кривые 2 и 3, потенциалы φ по н.к.э.). Снижение

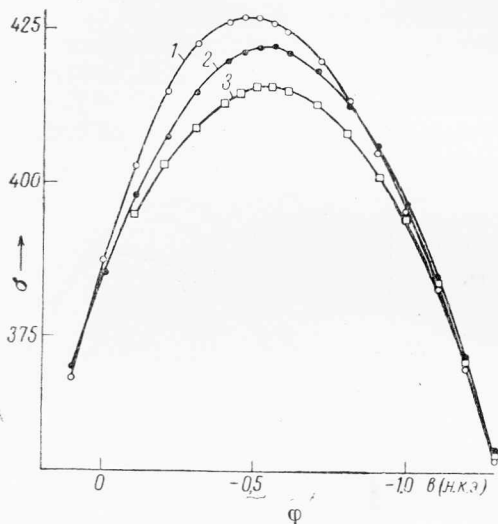


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые растворов $1N Na_2SO_4$ (1), $1N C_3F_7COOK$ (2), $1N C_3H_7COOK + 0,01N KOH$ (3)

дифференциальной емкости C из электрокапиллярных кривых дает при $\varphi = -0,2 \div 0,3$ в случае $1N C_3F_7COOK$ величину 25—24, в случае $1N C_3H_7COOK$ 22—23, в то время как для $1N Na_2SO_4$ C составляет 40—36 $\mu F/cm^2$. Уменьшения емкости двойного слоя в случае перфторбутирата и бутирата, вероятно, могут быть объяснены тем, что фторуглеродная и углеводородная цепи анионов близко подходят к поверхности электрода и снижают диэлектрическую проницаемость в двойном слое.

На рис. 3 зависимости $\sigma_{\max}$ от логарифма концентрации (кривые 1'—3') сопоставлены с изотермами поверхностного натяжения на границе раствор—воздух (кривые 1—3). Поверхностная активность перфторированных жирных кислот на границе раствор—воздух при 25° уже исследовалась рядом авторов (4—7). Наши изотермы, полученные при 20°, мало отличаются от литературных данных, на рис. 3 они сопоставлены с результатами, полученными методом отрыва кольца (4). Изломы на изотермах поверхностного натяжения были объяснены ассоциацией перфторированных жирных кислот в водном растворе (4—9), хотя концентрации, при которых эти изломы наблюдаются, превышают объемные критические концентрации образования мицелл, найденные другими методами (8, 9).

На границе раствор—воздух до σ около 40 дн/см, т. е. до излома на изотерме CF_3COOH , выполняется правило Траубе. Значения коэффициента Траубе k , которые приводятся в литературе (10, 11), колеблются от 2,8 для первых трех членов гомологического ряда до 3,1—3,4, в среднем 3,2, для высших гомологов. Увеличение k с ростом длины цепи, вероятно, связано с вза-

пограничного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой $1N C_3F_7COOK$ $|\Delta\delta_{\max}|$ уменьшается по сравнению с той же величиной для $1,1N$ кислоты на 56%. Остаточное снижение свидетельствует об адсорбции аниона на незаряженной поверхности ртути. Более высокая поверхностная активность в растворах кислоты связана, вероятно, с образованием ионных пар с ионом водорода. Аналогичное явление наблюдается на границе раствор—воздух (4, 5). При достаточном удалении от максимума анодная ветвь $1N C_3F_7COOK$ пересекается с анодной ветвью $1N Na_2SO_4$. Аналогично ведет себя слабощелочной $1N$ бутират калия.

Приближенное определение

имедействием достаточно длинных фторуглеродных цепей. По нашим данным, для первых трех членов гомологического ряда перфторированных кислот $k = 2,9$, что соответствует работе адсорбции CF_2 -группы, равной 610 кал/моль.

Полученные нами изотермы $\sigma_{\text{макс}} - \lg c$ также имеют аномальный вид, причем изломы наблюдаются приблизительно при той же концентрации, что и на границе раствор — воздух (см. рис. 3, кривые 1'—3'). Концентрация кислоты, соответствующая значению $\Delta\sigma_{\text{макс}} = 1,4$ дн/см при росте длины цепи на одну CF_2 -группу уменьшается приблизительно в 1,5 раза. При дальнейшем увеличении $\Delta\sigma_{\text{акс}}$ расстояние между изотермами CF_3COOH и $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ по оси концентраций сохраняется постоянным (до излома на изотерме $\sigma_{\text{макс}} - \lg c$ CF_3COOH) и, например, при $\Delta\sigma_{\text{макс}} = 6,0$ соответствует увеличению активности при удлинении цепи на 2 CF_2 -группы в $1,5^2 = 2,25$ раза, однако возрастание активности при переходе от CF_3COOH к $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ меньше, чем при переходе от $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ к $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$. Причина этого пока не установлена.

Зависимости сдвига точек нулевого заряда (т.н.з.) ртути ϵ_{Hg} и адсорбционных потенциалов на границе раствор — воздух ϵ от концентрации (рис. 4) показывают, что, например, при $\epsilon = \epsilon_{\text{Hg}} = -100$ мв концентрация кислот с увеличением длины фторуглеродной цепи на 2 CF_2 -группы уменьшается в $2,35^2 = 5,5$ в случае границы раствор — ртуть и в $4,1^2 = 16,8$ раза в случае границы раствор — воздух. Таким образом, коэффициент Траубе, определенный из величины электрических эффектов в обоих случаях оказывается больше, чем тот же коэффициент, найденный из измерений поверхностного натяжения, а именно в 1,4 раза в случае границы с воздухом и приблизительно в 1,6 раза в случае границы с ртутью. Повидимому, возрастание адсорбционного потенциала при увеличении длины фторуглеродной цепи связано не только с увеличением адсорбируемости, но и с изменением ориентации С—F-связей, приводящей к увеличению дипольного момента на одну адсорбированную молекулу.

При $\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\text{макс}} = 1,4$ дн/см поверхностные активности трифторуксусной, перфторпропионовой и перфтормасляной кислот на границе раствор — воздух приблизительно в 15; 29 и 56 раз больше, чем на границе раствор —

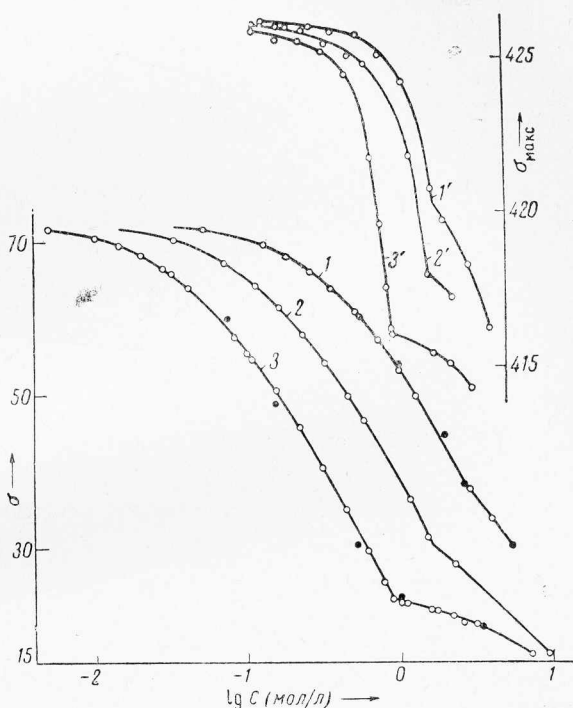


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения и пограничного натяжения в максимумах электрокапиллярных кривых. 1 — CF_3COOH , 2 — $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$, 3 — $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$. Штрихи у цифр относятся к границе раствор — ртуть. Светлые точки — наши данные, черные точки — данные (?), полученные при 25°

* Знак — обозначает, что отрицательно заряженные концы диполей адсорбированных молекул ориентированы наружу из раствора, как это имеет место и для других галоидозамещенных.

ртуть. Эти значения показывают, что разности в работах адсорбции на рассматриваемых границах при достаточно малых $\Delta\sigma$ можно с хорошим приближением выразить соотношением $\Delta\lambda_{\text{укс}}^{\varnothing} + nRT \ln 2,9/1,5$, где $\Delta\lambda_{\text{укс}}^{\varnothing}$ — разность работ адсорбции CF_3COOH на обеих границах, равная 1560 кал/моль,

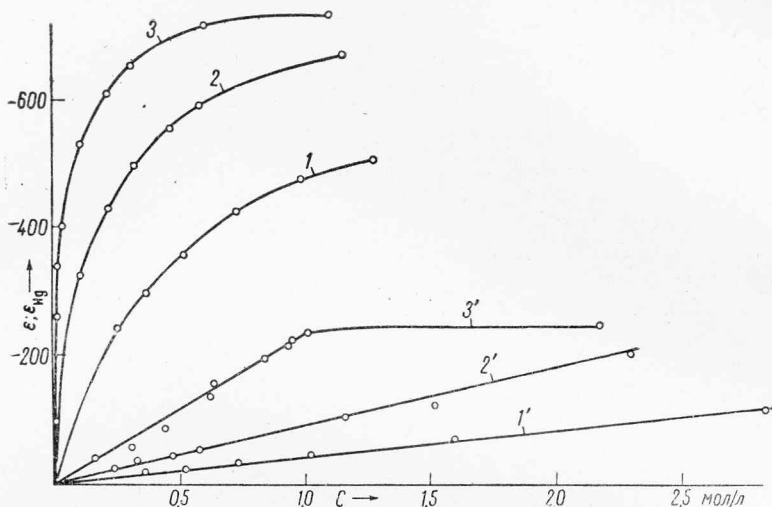


Рис. 4. Зависимости адсорбционных потенциалов на границе раствор — воздух и сдвига т.н.з. ртути от концентрации растворов перфторированных жирных кислот. 1 — CF_3COOH , 2 — $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$, 3 — $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$. Штрихи у цифр относятся к границе раствор — ртуть

а n — число CF_2 -групп в молекуле перфторкислоты. Вопрос о работах адсорбции CF_3 - и CF_2 -групп на границах раствор — воздух и раствор — ртуть будет подробнее рассмотрен в другом сообщении.

Из изложенного следует, что поверхностная активность фторзамещенных на границе с ртутью значительно понижена по сравнению с активностью на свободной поверхности раствора. Такой результат кажется непонятным, если не учитывать, что адсорбционный процесс сопровождается уходом молекул воды из поверхностного слоя в объем раствора. Значение последнего обстоятельства было недавно особенно подчеркнуто Бокрисом с сотрудниками (¹²). Поведение фторзамещенных указывает на то, что при расчете на одинаковую площадь, занимаемую в поверхностном слое, выигрыш свободной энергии при переходе CF_3 - и CF_2 -групп из объема раствора на поверхность ртути меньше, чем в случае аналогичного перехода молекул воды, в противоположность тому, что имеет место в случае других галоидзамещенных, особенно бром- и йодзамещенных.

Поступило
3 XII 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Frumkin, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **7**, 235 (1928); *Coll. Symp. Ann.*, **7**, 89 (1930). ² А. Ахматов, *ЖФХ*, **5**, 812 (1934). ³ M. Gerowitsch, A. Frumkin, *Acta physicochim. URSS*, **3**, 1 (1935). ⁴ H. Klevens, M. Raison, *J. chim. phys.*, **51**, 1 (1954). ⁵ M. Burnett, W. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1911 (1959). ⁶ H. Scholberg, R. Guenther, R. Coon, *J. Phys. Chem.*, **57**, 923 (1953). ⁷ H. Klevens, J. Davies, *Proc. 2-nd Int. Congr. Surf. Act.*, London, Butterworths, 1957, p. 31. ⁸ H. Klevens, J. Vergnolle, *ibid.*, p. 395. ⁹ H. Klevens, *Koll. Zs.*, **158**, 53 (1958). ¹⁰ R. Aranow, L. Witten, *J. Chem. Phys.*, **28**, 405 (1958). ¹¹ N. Jarvis, W. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **64**, 157 (1960). ¹² J. O'M. Bockris, M. Devanathan, K. Müller, *Proc. Roy. Soc. A*, **274**, 55 (1963).