

О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР — ВОЗДУХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. А. Герович

В наших работах [1, 2], посвященных исследованию электрических свойств пленок конденсированных ароматических углеводородов (фенантрена, антрацена, хризена и других) на поверхности растворов неорганических солей и чистой воды, было показано, что в тех случаях, когда имело место распространение этих углеводородов с образованием тонких полимолекулярных слоев, обнаруживалось возникновение положительного значения потенциала на границе раствор — воздух. Найденная зависимость величины поверхностного потенциала полислова от концентрации и валентности катиона раствора-подкладки позволила предположить, что эффект распространения и возникновения положительного заряда связан с адсорбцией катионов соли и ионов водорода воды и поляризацией молекул неполярного соединения. Можно также представить, что в результате взаимодействия в поверхностном слое катионов соли и молекул ароматического углеводорода происходит уменьшение поверхностной энергии на границе раздела фаз, способствующее распространению их на этой границе. Это объяснение нашло свое подтверждение при исследовании поведения ароматических углеводородов на границе ртуть — раствор, выполненном методом снятия электрокапиллярных кривых [3, 4].

Результаты этого исследования показали, что обнаруженная на положительно заряженной поверхности ртути преимущественная адсорбция ароматических углеводородов обусловлена взаимодействием между π -электронами ароматического кольца и положительными зарядами поверхности металла. Близким к нашему случаю примером является протекающее в объеме раствора взаимодействие между ароматическими углеводородами и ионами серебра, которое, как показано в работе [5], приводит к образованию молекулярных комплексов типа $AgAr^+$.

Рассматривая с точки зрения этих представлений поведение конденсированных ароматических соединений на границе раствор — воздух, можно предположить, что возникающий при распространении последних электрический эффект имеет такую же природу как электрический и адсорбционный эффект на границе ртуть — раствор, т. е. обусловлен взаимодействием между π -электронами ароматических углеводородов и катионами раствора соли или ионами водорода молекул воды.

В связи с этим нам представлялось интересным исследовать поведение конденсированных ароматических углеводородов на поверхности растворов, содержащих ионы серебра. При этом можно было бы ожидать, что при переходе от чистой воды к таким растворам нанесение ароматических углеводородов вызовет значительное повышение величины положительного потенциала. Настоящая работа предпринята с целью подтверждения такого предположения.

Экспериментальная часть

Поставленные для решения этой задачи опыты заключались в измерении поверхностного потенциала раствора азотнокислого серебра различной концентрации и некоторых других солей при нанесении на их поверхность растворенных в бензоле антрацена и хризена. С целью сопоставления были измерены электрические эффекты при нанесении на эти растворы алифатического углеводорода триаконтана $C_{30}H_{62}$.

Измерение поверхностного потенциала производилось по методу радиоактивного зонда, предложенному Гюйо [6] и А. Н. Фрумкиным [7]. Методика измерения и установка описаны в предыдущей работе [2]. Примененные вещества как ароматические углеводороды, так и неорганические соли были предварительно тщательно очищены. Индивидуальный триаконтан был получен электролизом спиртового раствора пальмитиновокислого калия (синтез Кольбе) и очищен последующей перекристаллизацией и перегонкой и вакууме. Температура плавления его была $65,5^{\circ}\text{C}$. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Величины поверхностных потенциалов пленок антрацена и хризена на растворах, содержащих ионы серебра и ртути

Раствор-подкладка	Концентрация, N	Антрацен		Хризен	
		Пов. потенциал, mV	Толщина слоя, Å	Пов. потенциал, mV	Толщина слоя, Å
Вода	—	85	260	114	220
KNO_3	—	90	260	120	210
$AgNO_3$	0,1	—	—	155	180
$AgNO_3$	0,01	—	—	—	—
$AgNO_3$	0,05	183	240	—	—
$AgNO_3$	0,1	240	240	170	180
$Hg_2(ClO_4)_2$	1,0	340	220	—	—
$Hg_2(ClO_4)_2$	$2 \cdot 10^{-4}$	100	—	—	—
$HClO_4$	0,01	150	—	—	—
$HClO_4$	5,0	145	220	—	—
$HClO_4$	10,0	260	190	—	—

Приведенные в таблице значения поверхностного потенциала представляют предельные изменения разности потенциалов на границе раствор — воздух при нанесении вещества, образующего пленку, на поверхность исследуемого раствора до ее насыщения.

Данные таблицы показывают, что при переходе от чистой воды к разбавленным растворам азотнокислого серебра происходит заметный рост потенциала пленки антрацена, который по мере повышения концентрации ионов серебра в растворе увеличивается, достигая постоянного значения (340 mV) при концентрации раствора азотнокислого серебра, приблизительно равной 1,0 N. Качественно аналогичная зависимость потенциала от концентрации ионов серебра наблюдается также при нанесении пленок хризена, однако величины повышения потенциала в этом случае оказываются значительно меньшими. Относительно большие повышения поверхностного потенциала получены также при нанесении пленок антрацена на разбавленные растворы перхлората ртути.

Сопоставление значений повышения поверхностного потенциала $\Delta\phi$ при нанесении антрацена на растворы различных солей относительно потенциала чистой воды, принятого за нуль, показывает, что ионы серебра и ртути вызывают аномально высокие электрические эффекты.

Значительный рост положительного потенциала обнаруживается также при нанесении антрацена на концентрированные растворы кислот и,

как видно из данных табл. 1, на 10 N растворе хлорной кислоты поверхностный потенциал достигает 260 mV. Однако при этом следует иметь в виду, что этот эффект частично может быть обусловлен снижением высокого, вызванного адсорбцией аниона, отрицательного значения потенциала этого раствора на границе с воздухом, при образовании на ней пленки ароматического углеводорода.

С целью подтверждения того, что наблюдаемое повышение поверхностного потенциала пленок антрацена при переходе от чистой воды к раствору азотнокислого серебра вызвано исключительно ионами серебра, нами была исследована обратимость этого эффекта относительно концентрации последних. Это было выполнено на приборе, описанном в [8], следующим образом: под нанесенной на поверхности чистой воды пленкой антрацена введением концентрированного раствора азотнокислого серебра

Таблица 2

Сравнение величин $\Delta\phi$ для растворов различных солей (пленка антрацена)

Раствор соли	Концентрация, N	$\Delta\phi$, mV
Вода	—	0
Hg ₂ (ClO ₄) ₂	0,01	65
AgNO ₃	0,1	155
KNO ₃	0,1	5
CuSO ₄	0,1	22

Таблица 3

Величины поверхностного потенциала пленки триакоктана на растворах азотнокислого серебра

Раствор-подкладка	Концентрация, N	Поверхностный потенциал, mV
Вода	—	2
AgNO ₃	0,1	12
AgNO ₃	1,0	25

создавалась определенная концентрация ионов серебра, и измерялось вызванное этим изменение поверхностного потенциала. Затем постепенным отбором раствора и введением такого же количества воды раствор под пленкой разбавлялся, и вновь определялось изменение потенциала. Результаты этих определений показывают, что при введении под пленку антрацена ионов серебра происходит резкий рост поверхностного потенциала, в то время как следующее за этим разбавление раствора азотнокислого серебра вызывает его падение до значений, приблизительно соответствующих установившейся концентрации азотнокислого серебра. Дополнительное введение ионов серебра под пленку вновь вызывает рост поверхностного потенциала. Расхождение в величинах потенциала, измеренных в этих опытах и при непосредственном нанесении антрацена на растворы одинаковой концентрации ионов серебра, достигающие 10—15%, связаны, очевидно, со снижением потенциала вследствие частичного разрушения полислоя при перемешивании раствора под ним.

Таким образом сопоставление полученных в настоящей работе данных с результатами исследования объемной реакции между ионами серебра и ароматическими углеводородами [6], а также адсорбционного поведения последних на границе раствор—ртуть [4] позволяет предположить, что в основе возникающего при распространении на водных растворах солей конденсированных ароматических углеводородов эффекта лежит взаимодействие между π -электронами бензольных ядер и положительными зарядами ионов в растворе. В согласии с выводами работы [5] мы представляем себе, что такое взаимодействие может сопровождаться частичным переходом заряда катиона на ароматическое ядро.

Подтверждением справедливости высказанного предположения могут служить данные табл. 3, показывающие, что нанесение алифатического, не обладающего π -электронами, углеводорода триакоктана на поверхность раствора, содержащего ионы серебра, не вызывает существенного повыше-

ния поверхностного потенциала на этой границе. Небольшой наблюдаемый эффект, вероятно, в значительной степени вызван снижением обусловленного адсорбцией иона NO_3^- отрицательного потенциала исходного раствора при нанесении пленки.

Другим убедительным доводом в пользу этого предположения является наблюдаемое и описанное выше явление обратимости электрического эффекта относительно концентрации ионов серебра в растворе.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за обсуждение результатов настоящей работы.

Выводы

1. Измерены поверхностные потенциалы полимолекулярных пленок конденсированных ароматических углеводородов — антрацена и хризена — на поверхности водных растворов азотнокислого серебра и некоторых других неорганических солей и кислот.

2. Показано, что на растворах, содержащих ионы серебра и одновалентной ртути, возникают аномально высокие значения поверхностного потенциала этих пленок.

3. На основании анализа полученных результатов высказано предположение, что возникающие при нанесении на поверхность исследованных растворов ароматических углеводородов адсорбционные и электрические эффекты обусловлены взаимодействием между π -электронами ароматических углеводородов и положительными зарядами катионов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Герович, В. Смирнова и М. Тетерина, Докл. АН СССР, 81, 219, 1951.
2. М. А. Герович и О. Г. Ольман, Ж. физ. химии, 28, 19, 1954.
3. М. А. Герович, Докл. АН СССР, 91, 543, 1954.
4. М. А. Герович, Докл. АН СССР, 105, 1287, 1955.
5. L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3644, 1949.
6. Guyot, Ann. phys., (10), 2, 504, 1924.
7. А. Фрумкин, Z. phys. Chem, 111, 190, 1924.
8. М. А. Герович, Р. И. Каганович, И. Ф. Резник, Ж. физ. химии, 25, 1198, 1951.

ON THE NATURE OF THE ELECTRICAL EFFECT AT THE SOLUTION — AIR INTERFACE CAUSED BY THE FORMATION OF POLYMOLECULAR CONDENSED AROMATIC HYDROCARBON FILMS

M. A. Gerovich (Moscow)

Summary

The surface potentials of polymolecular films of condensed aromatic hydrocarbons anthracene and chrysene on the surfaces of silver nitrate and some other solutions of inorganic salts and acids have been determined. An anomalously high potential has been shown to arise for films on solutions containing silver and univalent mercury ions. From an analysis of the data obtained it has been suggested that the adsorption and electrical effects arising on deposition of aromatic hydrocarbons on the solution surfaces are due to interaction between the π -electrons of the hydrocarbons and the positive charges of the cations.