

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА МОНОСЛОЯХ

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ ОДНО- И ДВУВАЛЕНТНОЙ РТУТИ И МОНОСЛОЕМ ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. А. Герович, Р. И. Каганович и В. В. Соболев

В ряде исследований [1—3], посвященных вопросу о взаимодействии в поверхностном слое между молекулами жирной кислоты и неорганическими катионами, адсорбированными из раствора-подкладки, было установлено, что образующаяся в результате такого взаимодействия пленка металлического мыла по своим физико-химическим свойствам существенно отличается от монослоя жирной кислоты. Значительные изменения претерпевают при этом также и электрические характеристики поверхностного слоя, т. е. величина его поверхностного потенциала [4—8]. Результаты этих работ показали, что характер изменений поверхностного потенциала находится в зависимости от концентрации катиона, его валентности и рН раствора-подкладки. Это было установлено как на основании кривых двумерное давление — площадь на молекулу ($\Delta V - A$), так и на основании поверхностного потенциала — площадь на молекулу ($\Delta V - A$), так и путем прямых аналитических определений металлического компонента в мономолекулярной пленке, снятой с поверхности раствора. В последнее время для исследования свойств монослоев и их превращений успешно используется метод меченых атомов [9—10].

В предыдущих работах [11—12] нами был разобран случай более глубокого взаимодействия в поверхностном слое между молекулами пальмитиновой кислоты и ионами серебра, приводящего в конечном счете к образованию бимолекулярной пленки пальмитата серебра. Было установлено, что этот процесс происходит при строго определенном соотношении концентрации ионов серебра и водородных ионов в растворе.

Как известно, в литературе обсуждался вопрос о возможности образования бимолекулярных пленок жирных кислот на поверхности раздела вода — воздух. Основанием для такого обсуждения явились результаты опытов Лайонса и Райдила [13], указывающих на образование бимолекулярной пленки при взаимодействии монослоя пальмитиновой кислоты с ионами щелочных металлов на растворе с рН=9. Авторы представляли себе такую пленку состоящей из нижнего слоя молекул пальмитата щелочного металла и верхнего — молекул пальмитиновой кислоты. Возражения против этих выводов, выдвинутые Адамом и Миллером [14], считавших невозможным образование второго слоя молекул жирной кислоты, были разобраны нами в указанной выше работе [11], и на основании приведенного в ней опытного материала была показана недостаточная убедительность их аргументации. На интересный случай образования бимолекулярной пленки цетилстеарата указал А. А. Трапезников [15]. На основании анализа кривых зависимости поверхностной вязкости от площади на молекулу автор показал, что при относительно высоких сжатиях монослоя полярные группы отрываются от поверхности воды так, что две углеводородные цепочки эфира располагаются одна над другой.

В связи со сказанным нам представлялось существенным выяснить возможность образования бимолекулярных пленок при взаимодействии

монослоев жирных кислот также с ионами других металлов и изучить их свойства. В настоящей работе была сделана попытка получения бимолекулярных слоев, в частности, при взаимодействии монослоя пальмитиновой кислоты с ионами одно- и двухвалентной ртути.

Экспериментальная часть

О взаимодействии в поверхностном слое между молекулами жирной кислоты и ионами ртути в растворе мы судили по изменению поверхностного потенциала во времени.

В качестве соли одновалентной ртути использовался ее перхлорат ртути $Hg_2(ClO_4)_2$, двухвалентной ртути — сулема $HgCl_2$, которые подвергались тщательной очистке путем перекристаллизации. Растворы готовились на дважды перегнанной воде. Бензол, применявшийся в качестве растворителя жирной кислоты, был свободен от тиофена и дважды перегнан с отбором средних фракций. Критерием чистоты бензола было отсутствие изменения потенциала при нанесении его на чистую поверхность раствора в избыточном против опыта количестве.

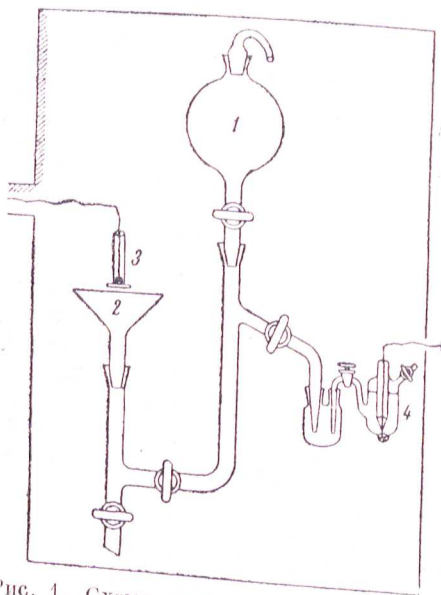
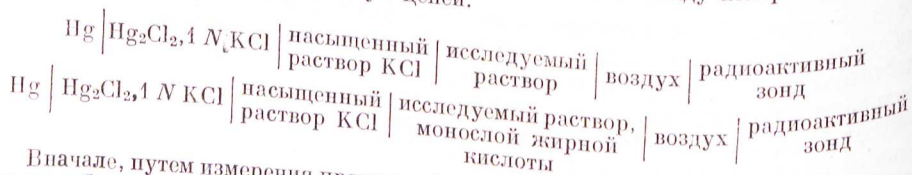


Рис. 1. Схема прибора для измерения поверхностного потенциала монослоя

Методика. Измерение поверхностного потенциала производили при помощи радиоактивного зонда по методу Гюйо и А. Н. Фрумкина [16,4] в стеклянном приборе, изображенном на рис. 1. Исследуемый раствор из резервуара 1 передавливали в припаянную воронку 2, над которой устанавливали радиоактивный зонд 3, соединенный с одним из бипантов электрометра, другой бипант которого заземлялся. Радиоактивный зонд представлял собой вставленный в стеклянную трубку платиновый диск, диаметром 1 см, на нижнюю плоскость которого, обращенную к раствору, был нанесен полоний. Поверхность раствора в течение некоторого времени сбрасыванием образовавшегося мениска. Критерием чистоты поверхности служила сходимость значений разности потенциалов при двух или трех последовательных измерениях, после ее обновления. Раствор в воронке при помощи каломельного электрода тростатически заземляли к земле. Всю установку, включая и электрометр, электромикрошпелки, соединенной со специальным насосом, по каплям наносили раствор пальмитиновой кислоты и измеряли разность потенциалов на границе монослоя — воздух. Поверхностный потенциал определяли как разность между измеренными разностями потенциалов следующих двух цепей:



Вначале, путем измерения предельной разности потенциалов при постепенном нанесении разбавленного раствора пальмитиновой кислоты на поверхность раствора, по поверхности монослоем. В последующих опытах с участием ионов ртути это измеренное количество пальмитиновой кислоты быстро наносили на поверхность раствора, после чего регистрировали изменение потенциала во времени.

Результаты измерений. На рис. 2 приведены кривые, характеризующие зависимость поверхностного потенциала от времени нахождения монослоя пальмитиновой кислоты на растворе $1 \cdot 10^{-4} N HClO_4$ (рН = 4) (кривая 1) и на таком же растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-4} N Hg_2(ClO_4)_2$ (кривая 2). Сопоставление этих кривых показывает, что присутствие в растворе катионов ртути вызывает резкое падение поверхностного потенциала монослоя, который через 10–15 мин. после нанесения жирной кислоты достигает постоянной величины, равной 40–50 мВ. Такое снижение величины ΔV , достигающее 300–320 мВ, при введении в раствор ионов ртути, по-видимому, является результатом взаимодействия между ионами ртути и молекулами пальмитиновой кислоты, приводящего к разрушению монослоя, аналогично тому, как это было установлено ранее для случая ионов серебра.

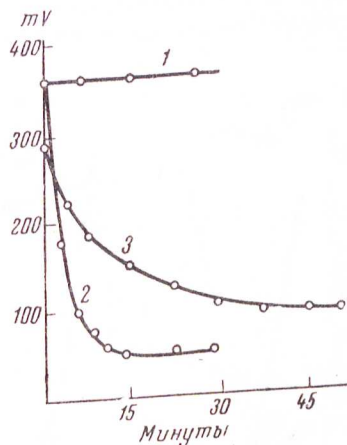


Рис. 2. Кривые изменения поверхностного потенциала монослоя пальмитиновой кислоты в зависимости от времени его контакта с раствором: 1 — $1 \cdot 10^{-4} N HClO_4$; 2 — $1 \cdot 10^{-4} N HClO_4 + 1 \cdot 10^{-4} N Hg_2(ClO_4)_2$ и 3 — $1 \cdot 10^{-5} N Hg_2(ClO_4)_2$ с рН = 5,9

Результаты изучения зависимости наблюдаемого эффекта от концентрации Hg_2^{2+} -ионов и рН раствора, представленные на рис. 3 в виде ΔV — рН-кривых, снятых для трех концентраций ($10^{-5}, 10^{-4}$ и $10^{-3} N$) $Hg_2(ClO_4)_2$, показывают, что эффект падения потенциала происходит при определенном соотношении концентрации Hg_2^{2+} -ионов и рН раствора и локализован в очень узком интервале рН. Так, например, в растворе $1 \cdot 10^{-3} N Hg_2(ClO_4)_2$ резкое падение потенциала обнаруживается при переходе от рН = 2 к рН = 2,25. Из сопоставления данных видно, что минимальная концентрация ионов Hg_2^{2+} , вызывающая эффект разрушения

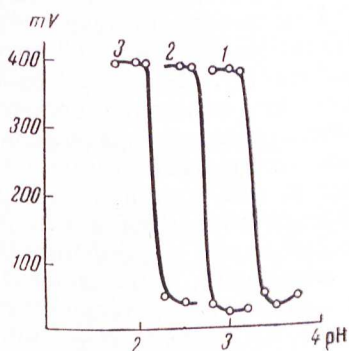


Рис. 3

Рис. Кривые зависимости поверхностного потенциала от рН раствора для трех концентраций $Hg_2(ClO_4)_2$: 1 — $1 \cdot 10^{-5} N$; 2 — $1 \cdot 10^{-4} N$ и 3 — $1 \cdot 10^{-3} N$

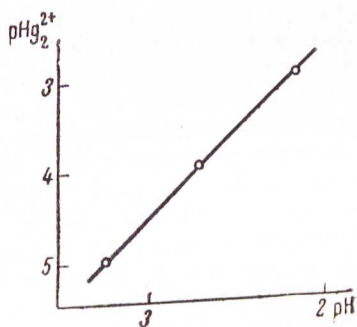


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость критической концентрации Hg_2^{2+} -ионов от рН раствора

монослоя (критическая концентрация), увеличивается при уменьшении рН. Качественно аналогичная зависимость была ранее наблюдаема в присутствии ионов серебра, с тем лишь отличием, что при одинаковой концентрации соли значения рН, при которых возникает эффект, в случае ионов серебра сдвигаются в более щелочную сторону. Как видно из рис. 4,

кривая, характеризующая зависимость отрицательного логарифма критической концентрации ионов Hg_2^{2+} от pH раствора имеет линейный характер. Интересно отметить, что при одном и том же значении pH, например $\text{pH}=4$, концентрация ионов ртути, вызывающая эффект разрушения монослоя, на четыре порядка больше, чем критическая концентрация ионов серебра.

При исследовании поведения монослоя пальмитиновой кислоты на растворах, содержащих ионы дивалентной ртути Hg_2^{2+} , также был обнаружен аналогичный эффект падения

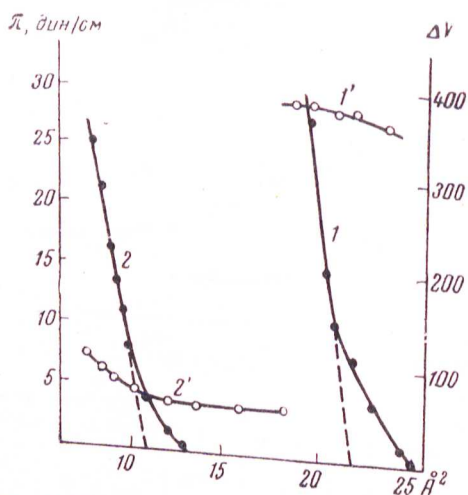


Рис. 5. Кривые зависимости поверхностного потенциала ΔV и двумерного давления π от площади на молекулу пленки пальмитиновой кислоты: 1 — давление и 1' — потенциал на растворе HClO_4 с $\text{pH}=3,2$ и 2 — давление и 2' — потенциал на том же растворе, содержащем $10^{-4} \text{ N Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$

Однако, как показывает сравнение кривых 3 и 2 (рис. 2), скорость изменения поверхностного потенциала, характеризующая кинетику протекающего в поверхностном слое процесса, в случае дивалентных ионов ртути меньше, а абсолютное значение потенциала, устанавливающегося по окончании этого процесса, больше. Следует также отметить, что интервал pH, в котором при одинаковой концентрации ионов возникает наблюдаемый эффект, для дивалентных ионов ртути шире, чем для одновалентных.

С целью выяснения механизма протекающей в поверхностном слое реакции, а также структуры образовавшегося слоя было предпринято изучение зависимости двумерного давления и поверхностного потенциала от площади на молекулу пальмитиновой кислоты, нанесенной на растворы, со-

держащие и не содержащие ионы ртути. Как методика этих определений, так и установка с ванной и крутильными весами, на которой они были выполнены, описаны в нашей работе [6]. Некоторое отличие в процедуре измерений заключалось в том, что известное количество бензольного раствора пальмитиновой кислоты, соответствующее заполнению поверхности монослоем, наносилось на раствор хлорной кислоты ртути и после 30-минутной выдержки, достаточной для протекания до конца поверхностной реакции, производилось сжатие слоя и измерение поверхностного потенциала и двумерного давления в зависимости от площади на молекулу. Результаты этих измерений, выполненных на растворе чистой хлорной кислоты $\text{pH}=3,2$, и на таком же растворе, содержащем $10^{-4} \text{ N Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$, представлены на рис. 5. Сравнение $\pi-A$ кривых 1 и 2 показывает, что следующее за разрушением монослоя сжатие приводит к возникновению и росту двумерного давления при площадях на молекулу, значительно меньших, чем площади, соответствующие монослою. Определение величины этой площади, выполненное путем экстраполяции прямолинейных участков кривых, соответствующие твердое конденсированному состоянию слоя, на нулевое давление, дает значения, соответственно равные 21,4 и 10,6 $\text{\AA}^2$. Таким образом оказывается, что в результате протекшей поверхностной реакции между молекулами пальмитиновой кислоты и ионами ртути площадь на молекулу уменьшается приблизительно вдвое. Рассмотрение $\Delta V-A$ кривых показывает, что

половине площади на молекулу, характерной для монослоя жирной кислоты.

Данные таблицы показывают также, что по мере формирования нового слоя дианазон изменений поверхностного потенциала становится все меньше, и при количествах пальмитиновой кислоты, соответствующих насыщению поверхности, потенциал достигает постоянной величины, равной 109 мВ.

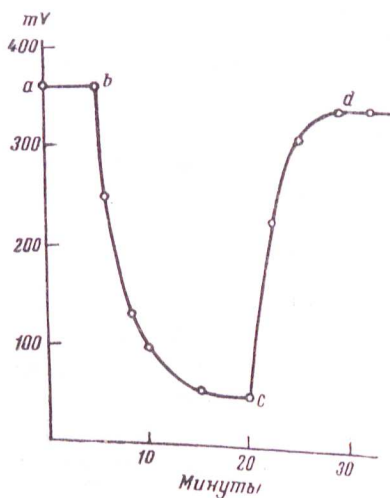


Рис. 7. Кривая изменения поверхностного потенциала пленки пальмитиновой кислоты на растворе $\cdot 10^{-3} N$ ($pH = 3,2$) $HClO_4$; точка b соответствует введению под монослой $Hg_2(ClO_4)_2$ до концентрации $\cdot 10^{-4} N$; точка c — подкислению раствора под монослоем до $pH = 2$

в растворе с $pH = 2,9$ в отсутствие ионов ртути, точка b соответствует моменту введения под монослой $Hg_2(ClO_4)_2$, а наступившее вслед за этим падение потенциала вдоль участка bc характеризует процесс разрушения монослоя. В момент времени, соответствующий точке c , раствор под монослоем подкислен до $pH = 2$, что и вызывает рост потенциала на участке кривой cd . Этот результат свидетельствует о восстановлении разрушенного монослоя и, следовательно, об обратимости изучаемого процесса.

Обсуждение результатов

На основании приведенных выше экспериментальных данных установлено, что взаимодействие между адсорбированными в поверхностном слое ионами Hg_2^{2+} , Hg^{2+} и молекулами пальмитиновой кислоты приводит к разрушению монослоя и образованию новой пленки, характеризующейся следующими параметрами: $A = 10,6 \text{ \AA}^2$ (вдвое меньше, чем в монослое) и $\Delta V = 100 \text{ мВ}$.

Из того факта, что площадь поперечного сечения углеводородной части молекулы жирной кислоты в монослое (при самой плотной упаковке), как установлено многими исследованиями, не может быть менее $20 \text{ \AA}^2$, следует, что в нашем случае при образовании новой пленки половина молекул пальмитиновой кислоты тем или иным образом удаляется из монослоя. Рассматривая возможные пути удаления молекул, мы убедились в том, что в этом случае не имеет места растворение части молекул пальмитиновой кислоты в объеме раствора, на которое указывали Адам и Миллер [14], разбирая причины разрушения монослоя жирной

кислоты на растворах с $pH = 9$. Легко также видеть, что причиной разрушения монослоя в рассматриваемом случае не является процесс далеко идущей агрегации с образованием двумерного коллоида, который наблюдал Д. Л. Талмуд [17] при взаимодействии монослоя миристиновой кислоты с некоторыми катионами, в результате которого происходило почти полное освобождение поверхности раствора от пленки.

Анализ полученных результатов убеждает нас в том, что в рассмотренном случае мы имеем дело с образованием в поверхностном слое бимолекулярной пленки пальмитата ртути.

Можно себе представить, что процесс образования такой бимолекулярной пленки идет в две стадии. Первая из пленки идет в две стадии. Первая из пленки заключается в образовании пальмитата ртути в результате протекающей в поверхностном слое химической реакции, а вторая — в ассоциации молекул пальмитата под влиянием сильного электростатического взаимодействия их полярных групп в мицеллы, состоящие из двух молекул металлического мыла, ориентированных таким образом, что одна из углеводородных цепочек направлена внутрь раствора. Очевидно, что такая ориентация может быть осуществлена в том случае, когда электростатические силы, действующие между полярными частями молекул, больше или равны адсорбционным силам, стремящимся вытолкнуть гидрофобные части молекул на поверхность.

Если такое представление о процессе превращения мономолекулярной пленки в бимолекулярную под влиянием ионов ртути справедливо, то последний должен сопровождаться уменьшением на половину числа молекул пальмитиновой кислоты, ориентированных в монослое, а также значительным снижением величины поверхностного потенциала, вследствие компенсации зарядов противоположно направленных полярных групп. Приведенный выше опытный материал подтверждает такое предположение. Как было показано в экспериментальной части, процесс образования бимолекулярной пленки пальмитата ртути является обратимым, протекающим при постоянном соотношении концентрации ионов ртути и pH раствора. Это дает основание полагать, что при постоянном двумерном давлении и температуре в поверхностном слое устанавливается двухфазное равновесие:



Иначе говоря, этот случай можно рассматривать как пример гетерогенного равновесия, в котором несмешивающиеся слои являются конденсированными фазами.

Константа равновесия такой гетерогенной реакции определяется как

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \text{ или } -\lg K = k' = 2pH - p\text{Hg}_2^{2+}.$$

Как видно из табл. 2, величина k' , вычисленная для трех значений критической концентрации ионов Hg_2^{2+} , лежащих в интервале $10^{-5} - 10^{-3}N$, обнаруживает удовлетворительное постоянство.

Таким образом сдвиг равновесия в сторону образования бимолекулярной пленки, очевидно, может быть осуществлен при условии когда $k' < 1,42$, в то время как переход в устойчивый мономолекулярный слой должен происходить при $k' > 1,42$. Действительно, как следует из приведенных выше результатов, такой переход бимолекулярной пленки в мономолеку-

Таблица 2

$p\text{Hg}_2^{2+}$	pH	k'
3	2,17	1,34
4	2,70	1,40
5	3,25	1,50
		$k'_{\text{ср}} = 1,42$

лярную, и обратно, наблюдался при соответствующем изменении рН раствора под пленкой.

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

Выводы

1. Методом измерения поверхностного потенциала и двумерного давления была исследована поверхностная реакция между монослоем пальмитиновой кислоты и катионами одно- и двухвалентной ртути.

2. Показано, что под влиянием адсорбированных в поверхностном слое ионов ртути происходит превращение мономолекулярной пленки пальмитиновой кислоты в бимолекулярную пленку пальмитата ртути. Определена константа равновесия этого фазового перехода.

3. На основании анализа $\pi - A$ и $\Delta V - A$ кривых рассмотрен механизм образования бимолекулярной пленки и характер ее ориентации в поверхности раздела.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
6.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Langmuir, J. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2400, 1937.
2. K. B. Blodgett, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1007, 1935.
3. А. А. Трапезников, Ж. физ. химии, 13, 406, 1939.
4. А. Н. Фрумкин, Сборник работ Физ.-хим. ин-та им. Карпова, 4, 71, 1925.
5. М. А. Герович, Д. С. Варгин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1075, 1937.
6. М. А. Герович, О. Капцан, Ж. физ. химии, 23, 445, 1949.
7. А. И. Панкратов, Ж. физ. химии, 12, 549, 1938.
8. J. Mitchell, E. Rideal, J. Shulman, Nature, 139, 625, 1937.
9. D. Beischer, J. Phys. Chem., 57, 134, 1953.
10. F. Bowden, A. Moore, Research (London), 2, 585, 1949.
11. М. А. Герович, Р. И. Каганович, И. Ф. Резник, Ж. физ. химии, 25, 1198, 1951.
12. М. А. Герович, Р. И. Каганович, Ж. физ. химии, 25, 129, 1951.
13. C. Layons, E. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 124, 344, 1929.
14. N. Adam, J. Miller, Proc. Roy. Soc., A 142, 401, 1933.
15. А. А. Трапезников, Докторская диссертация, М., 1956.
16. J. Guyot, Ann. de phys., (10), 2, 501, 1924.
17. Д. Л. Талмуд, Изв. АН СССР, Сер. химич., 5, 1103, 1937.

ADSORPTION OF IONS ON MONOLAYERS

IV. INTERACTION BETWEEN MONO-AND DIVALENT MERCURY IONS AND A MONOLAYER OF PALMITIC ACID

M. A. Gerovich, R. I. Kaganovich and V. V. Sobol' (Moscow)

Summary

The surface reaction between a monolayer of palmitic acid and mono and divalent mercury ions has been investigated by means of surface potential and two-dimensional pressure measurements. It has been shown that owing to the mercury ions adsorbed in the monomolecular layer of palmitic acid the latter is converted to a bimolecular film of mercury palmitate. The equilibrium constant of this phase transition has been determined.

On the basis of an analysis of $\pi - A$ and $\Delta V - A$ curves the mechanism of the bimolecular film formation has been discussed as well as the nature of its orientation in the interface.