

ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ РТУТЬ/РАСТВОР МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЕМКОСТИ. СЖАТИЕ И РАСШИРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ [1]

А. Городецкая

Детальное изучение тонких слоев органических веществ на границе ртуть/раствор, как и на границе вода/воздух, не может быть осуществлено без сжатия и расширения этих слоев. Построение прибора, соответствующего „корыту Лэнгмюра“, встречает в этом случае большие экспериментальные трудности, связанные с тем, что вследствие несмачивания стекла ртутью органическое вещество проникает в щель между стеклом и ртутью.

Прибор, употреблявшийся нами, изображен на рис. 1. Он состоит из стеклянного цилиндра с притертым к нему поршнем *а*. Смачивание стекла ртутью достигалось тем, что нижняя половина цилиндра и конца поршня покрывалась тонким слоем платины, хорошо удерживающимся на матовой поверхности стекла¹ (заштрихованная часть *б*)

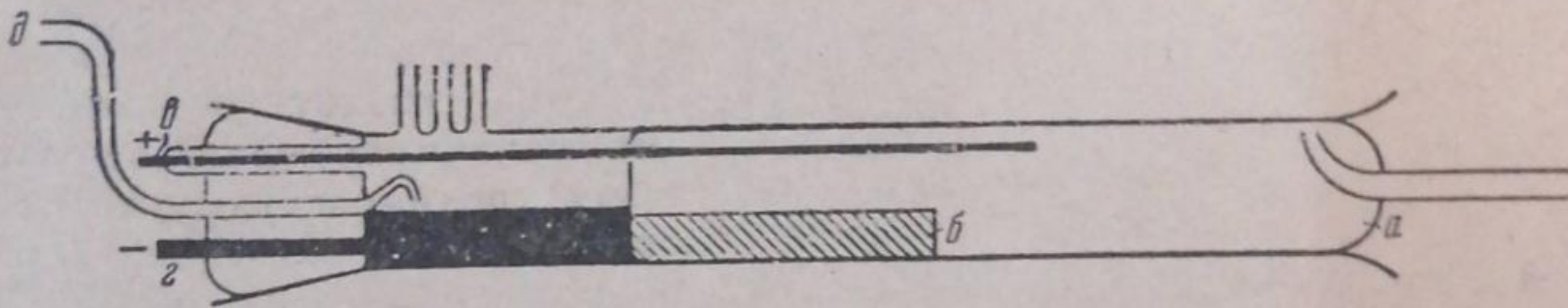


Рис. 1

(рис. 1). Анодом для поляризации постоянным током служила толстая платиновая проволока *в*, конец которой проходил в отверстие в поршне и не затруднял его движения. Уровень ртути в сосуде и поляризация ее поддерживалась через трубку *г*, заполненную ртутью и соединенную с резервуаром для ртути, имевшим постоянный уровень. Измерение потенциала производилось с помощью сифона *д*, ведущего к вспомогательному электроду. Через два из трех верхних отверстий производилось добавление раствора (заполнявшего целиком всю верхнюю половину прибора) и нанесение органического вещества; в третье отверстие вставлялся платиновый электродик, ведущий к катодному вольтметру. Измерение емкости производилось по схеме, предложенной Проскурниным и Борисовой [2].

Органическое вещество растворялось в очищенном этиловом спирте и наносилось на ртуть с помощью микропипетки, состоящей из стеклянного цилиндрического капилляра, раздутого на конце в стеклянный шарик. Верхняя часть пипетки и шарик заполнялись ртутью; затягивание раствора достигалось охлаждением ртути, нанесение же вещества производилось прикосновением открытого конца капилляра к ртути, поляризованной до потенциала, соответствующего наилучшему растеканию органического вещества, и нагреванием шарика, заполненного ртутью. Сжатие или расширение слоя производилось передвижением поршня, позволявшим изменять величину поверхности ртути более чем в 3 раза (от 7,2 до 25,5 см²). Все измерения производились в 1 *N* растворе Na₂SO₄, подкисленном H₂SO₄ до 0,002 *N*. Ртутный электрод сравнения был покрыт тем же электролитом, насыщенным Hg₂SO₄.

Опыт показал, что на незаряженной поверхности ртути (при потенциале на 0,8 *V* катоднее электрода сравнения) все взятые нами органи-

¹ Платинирование (трехкратное) производилось раствором следующего состава: 1 объем 20% раствора PtCl₄ + 4 объема 20% раствора солянокислого гидразина в 10% NH₃.

ческие вещества: миристиновая и олеиновая кислоты, цетиловый спирт, этил-пальмитат, α -бромстеариновая кислота не дают воспроизводимых значений емкости при сжатии и расширении слоя. Наши дальнейшие измерения производились при потенциале ртути в 1 V против электрода сравнения. При этом потенциале (как и при потенциале 0,8 V), непосредственно после нанесения слоя, получается емкость, равная $2 \mu\text{F}$; при повторном же растяжении и сжатии значение ее резко возрастает, но после двух или трех повторных растяжений и сжатий слоя значения емкости, получаемой при сжатии и расширении, начинают хорошо совпадать.

Результаты измерений, произведенных с миристиновой кислотой в 5 отдельных опытах, приведены на рис. 2, на котором показана зависимость величины емкости (ординаты) от степени заполнения поверхности ртути миристиновой кислотой. Как видно из кривой, минимальная емкость, полученная нами при указанном способе нанесения вещества, составляет $5 \mu\text{F}$ при $12 \cdot 10^{-10}$ моль/см². В первой части нашей работы [1] мы получали значительно меньшую емкость ($1 \mu\text{F}$), натирая поверхность ртути твердым кристаллом кислоты, и уменьшали это значение до $0,46 \mu\text{F}$ при сжатии такого слоя. Но, как было указано, эти значения не являются устойчивыми и возрастают при стоянии.

Как было указано в первой части, емкость порядка $1 \mu\text{F}$ как раз соответствует толщине конденсированного монослоя.

Пока не удалось полностью выяснить соотношения между строением слоев, полученных сжатием и „натиранием“ поверхности ртути твердой кислотой. Учитывая способность жирных кислот образовывать на границе ртуть/раствор сплошные полимолекулярные слои толщиной в несколько десят-

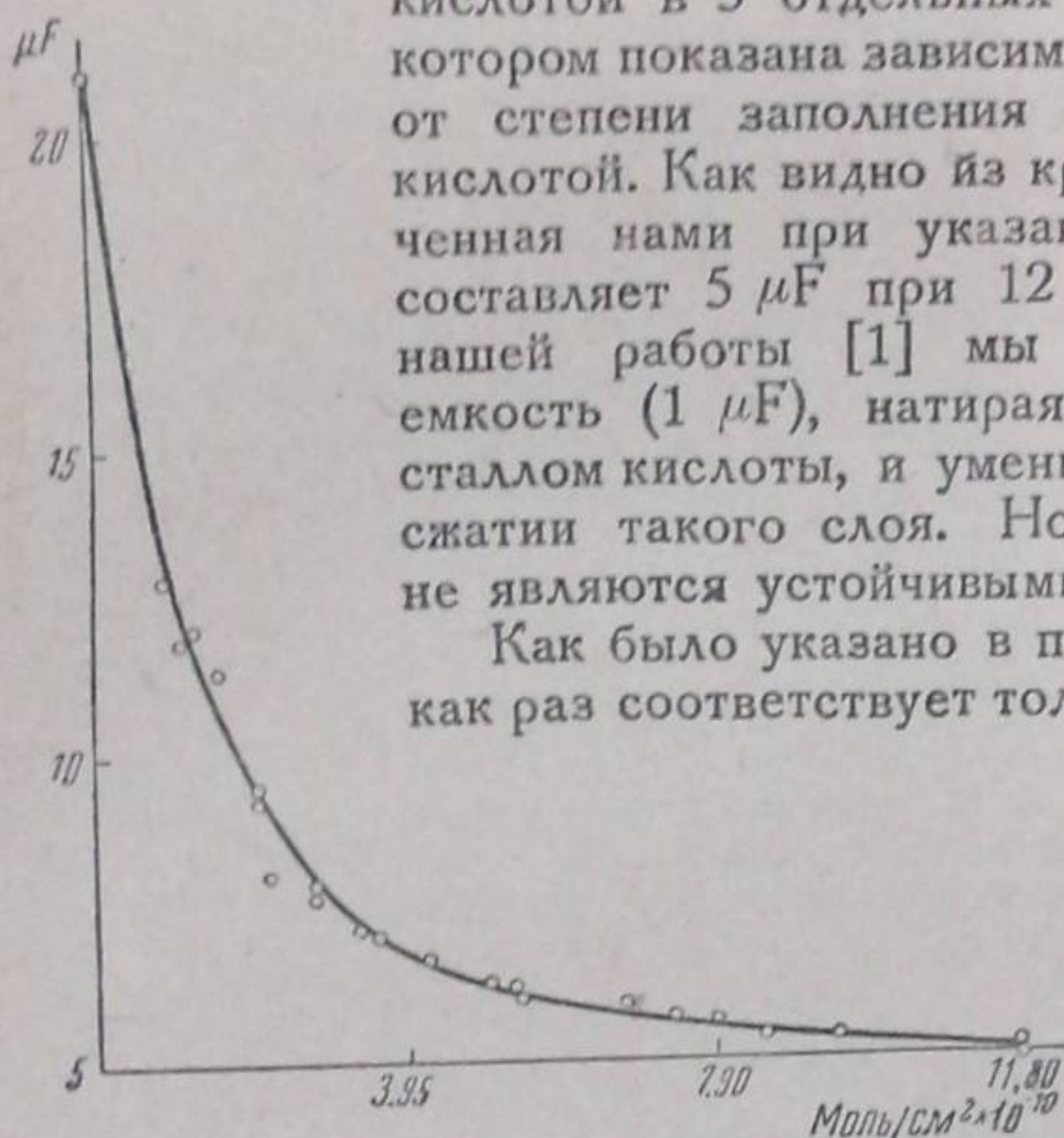


Рис. 2

ков молекул, как это наблюдалось на примере олеиновой кислоты [1], можно предположить, что конденсированные монослои устойчивы только в равновесии с островками полислоев, имеющих уже значительную толщину, и могут быть поэтому получены только в присутствии значительного избытка вещества. Действительно, нанося количество миристиновой кислоты, соответствующее $2,7 \cdot 10^{-8}$ моль/см², нам удалось получить емкость, равную $1,8 \mu\text{F}$; в случае же цетилового спирта количество, равное $1,3 \cdot 10^{-8}$ моль/см², дает $1 \mu\text{F}$. При этом можно было заметить отдельные кристаллики вещества, плавающие на ртути. Величина получаемой емкости, очевидно, указывает на то, что остальная часть поверхности занята слоем, близким к конденсированному. При уменьшении общего количества вещества на единицу поверхности пятнышки полислоев дезаггрегируются в частицы коллоидных размеров, одновременно утоньшаясь. При этом падает давление монослоя, который находится в равновесии с ними, пока при достаточном расширении слоя пятна полислоев не исчезнут совершенно и емкость начинает резко возрастать. Этот последний интервал наблюдается, по видимому, уже при заполнении поверхности, соответствующем $4 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

Предположение о существовании островков коллоидных размеров находится в согласии с данными (полученными из электрокапиллярных измерений [3]) о постепенном переходе монослоя в полислой на границе раствор жирной кислоты/ртуть в случае приближения к насыщению раствора. На основе более простых схем, применяющих обычные законы двухфазного поверхностного равновесия к слоям жирных кислот, не удалось дать удовлетворительного объяснения наблюдающимся явлениям.

Можно было бы пробовать объяснить полученные в этой работе результаты, предположив, что при „натираии“ поверхности образуются сплошные полислои, которым и соответствуют низкие значения емкости, монослои же всегда обладают значениями емкости порядка $5 \mu\text{F}$. Однако, не говоря уже о совпадении величины $1 \mu\text{F}$ с емкостью, вычисленной для монослоя, этому противоречит и то обстоятельство, что непосредственно после нанесения монослоя, как уже было указано, получаются емкости порядка $2 \mu\text{F}$.

В дальнейшем представляло бы интерес детально исследовать строение слоев, образованных такими количествами кислоты, которые соответствуют нескольким монослоям.

Выводы

Сконструирован прибор для сжатия и расширения тонких слоев органических веществ на границе ртуть/раствор.

Опыты с миристиновой кислотой и сопоставление их с результатами, полученными в первой части работы, показали, что образование конденсированного слоя кислоты на границе ртуть/раствор возможно лишь в присутствии большого избытка вещества.

В заключение считаю необходимым выразить благодарность А. Н. Фрумкину, по инициативе которого была предпринята настоящая работа.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
15 декабря 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Городецкая и А. Фрумкин, ДАН СССР, 18, 649, 1938.
2. Т. Борисова, М. Проскурнин, Acta Physicochimica URSS, 4, 819, 1936.
3. А. Фрумкин, А. Городецкая, П. Чугунов, Acta Physicochimica URSS, 1, 12, 1934.