

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ТАУБМАН

**СТРОЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ И ФОРМА ИЗОТЕРМ  
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин<sup>ым</sup> 30 VII 1940)

При адсорбции из растворов веществ симметричного строения их молекулы, как нами было показано (<sup>1</sup>), ориентируются в адсорбционном слое горизонтально при всех степенях насыщения. Это приводит вследствие значительной энергии связи их углеводородных цепей с растворителем (например, нитробензолом) к исчезновению перегиба на изотермах поверхностного натяжения и адсорбции; кроме того оказалось, что коэффициент правила Траубе в гомологических рядах углеводородов и в ряду спиртов и кислот неодинаков.

Эти особенности, связанные с характером ориентации адсорбированных молекул, вместе с тем должны зависеть от молекулярной природы растворителя.

Поэтому представляло интерес расширить изучение горизонтальной ориентации молекул в адсорбционных слоях на водные растворы. Резкие различия в молекулярных свойствах (полярности) воды и нитробензола могли существенным образом сказаться как на величине работы адсорбции, определяющей коэффициент правила Траубе, так и на характере взаимодействия углеводородных цепей адсорбированных молекул с окружающей средой. Далее приводятся результаты исследования в водных растворах поверхностной активности соединений, для которых можно было предполагать горизонтальную ориентацию молекул в адсорбционных слоях.

Сюда, очевидно, относятся вещества, молекулы которых содержат несколько симметрично расположенных полярных групп, стремящихся войти в полярную среду (воду) и таким образом, особенно при расположении этих групп на концах цепей, ориентировать всю молекулу горизонтально. Нами были выбраны, с одной стороны, дикарбоновые кислоты и их эфиры и двухатомные спирты, как содержащие наименьшее число полярных групп и, следовательно, наиболее активные, и с другой, — гетероциклические соединения — производные пиридина, своеобразное строение которых влияет на характер ориентации их молекул в поверхностных слоях.

Непосредственным доказательством того или иного типа ориентации молекул могут служить значения молекулярных констант насыщенного

адсорбционного слоя—минимальная площадь на молекулу  $S_{\infty}$  и толщина слоя  $\delta$  и характер их изменения в гомологическом ряду <sup>(1)</sup>; возрастание  $\delta$  при постоянстве  $S_{\infty}$  имеет место при обычной вертикальной ориентации асимметричных молекул в насыщенных слоях и, наоборот, горизонтальная ориентация требует неизменности величины  $\delta$  и закономерного возрастания  $S_{\infty}$ . Данные табл. 1 дают очевидное доказательство второго типа ориентации—расположения адсорбированных молекул в слое плашмя, без отрыва углеводородных цепей при всех степенях заполнения слоя вплоть до его насыщения.

Таблица 1

Вещество	Глутаровая кислота	Пимелиновая кислота	Азелановая кислота	Себаценовая кислота	Диэтилоксалат	Диэтилмалонат*	Диэтилсукцинат*	Декаметиленгликоль	Этилуретан**
$S_{\infty} \frac{\text{Å}^2}{\text{молекулу}}$	48,7	56,8	65,8	71,3	45,9	51,5	56,8	69,0	29,0
$\delta \cdot 10^8 \text{ см} \dots$	(3,8)	4,6	4,6	4,7	4,9	4,8	4,9	4,7	4,6

\* Рассчитано по данным Кинга и Вамплера <sup>(3)</sup>.

\*\* Рассчитано по данным Палича <sup>(4)</sup>.

В согласии с данными исследований нерастворимых монопленок и с нашими результатами для углеводородов диаметр сечения углеводородной цепи жирных соединений составляет  $\delta \sim 4,7 \text{ Å}^*$ . Закономерное возрастание величины  $S_{\infty}$  в гомологических рядах дает интересную возможность приближенно оценить площади, занимаемые в слое отдельными частями молекул: одним звеном цепи— $\text{CH}_2$ -группой и полярными  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$  и  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ -группами. Из значений  $S_{\infty}$  табл. 1 для молекул разных гомологических рядов получаем согласные результаты для этих площадей:  $S_{\infty}[\text{CH}_2] \sim 5,5 \text{ Å}^2$ , что дает среднее значение для  $S_{\infty}[\text{COOH}] \sim 15 \text{ Å}^2$  и для  $S_{\infty}[\text{OH}] \sim 7 \text{ Å}^2$ ; а площадь эфирной группы составляет  $S_{\infty}[\text{COOC}_2\text{H}_5] \sim 23 \text{ Å}^2$ , откуда на аминогруппу в молекуле уретана приходится  $S_{\infty}[\text{NH}_2] \sim 6 \text{ Å}^2$ . Эти значения, как видно, значительно меньше обычных, рассчитанных в нормальной плоскости для вертикально ориентированных молекул <sup>(2)</sup>.

Изотермы  $\Delta\sigma$ — $c$  показывают, что во всех гомологических рядах имеет место обычно возрастание поверхностной активности без какого-либо нарушения последовательности в ряду дикарбоновых кислот, в противоположность данным Тамамуши <sup>(5)</sup>.

Изотермы низших гомологов имеют нормальный вид, подчиняясь уравнению Шишковского, но, начиная с пимелиновой кислоты, на кривых появляется перегиб, который становится вполне явственным у азелановой и себаценовой кислот и у декаметиленгликоля\*\*. Подобное отличие в форме изотерм по сравнению с тем, что было найдено для растворов эфиров этих кислот и углеводородов в нитробензоле, при одинаковой

\* Гаркинс, Карман и Рис <sup>(6)</sup> при исследовании монослоев нерастворимых высокомолекулярных многоосновных жирных кислот нашли, что толщина этих слоев равна  $4-5 \text{ Å}$ .

\*\* Уравнение состояния адсорбционного слоя этих веществ включает член, учитывающий силы сцепления адсорбированных молекул <sup>(8)</sup>.

ориентации молекул в обоих случаях является понятным, если учесть большое различие в молекулярной природе растворителей. В нитробензоле в результате сильного взаимодействия с растворителем притяжение цепей не обнаруживается, в воде же вследствие резко выраженной ее полярности неполярные цепи, будучи втянуты в поверхностный слой полярными группами молекул, сохраняют возможность взаимодействия друг с другом, так как энергия их взаимодействия значительно выше энергии взаимодействия их с водой.

Различия в ориентации адсорбированных молекул должны были сказаться на увеличении работы адсорбции, выражающемся для гомологического ряда веществ в правиле Траубе.

На основании данных многочисленных исследований (<sup>6,7</sup>) адсорбции в гомологических рядах поверхностно-активных веществ (жирных кислот и спиртов) в водных растворах значение коэффициента правила Траубе может быть принято равным  $\beta = 3,5$ .

Как видно из наших данных табл. 2, для горизонтальной ориентации вместо  $\beta_1 = 3,5$  среднее значение коэффициента составляет  $\beta_2 = 2,6$ .

Таблица 2

Вещество	$G_{\max} = \frac{\partial \Delta \sigma}{\partial c}$	$\beta = \frac{G_{n+1}}{G_n}$
Щавелевая кислота . . . . .	2,6	2,9
Малоновая кислота . . . . .	7,5	2,4
Янтарная кислота . . . . .	18,0	2,6
Глутаровая кислота . . . . .	47	$2,5 = \sqrt{6,4}$
Пимелиновая кислота . . . . .	300	$2,8 = \sqrt{7,8}$
Азелаиновая кислота . . . . .	2 350	2,6
Себацಿನовая кислота . . . . .	6 200	
Диэтилоксалат . . . . .	500	2,8
Диэтилмалонат . . . . .	1 400	1,8
Диэтилсукцинат . . . . .	2 500	
Этиленгликоль . . . . .	6,0	
Бутиленгликоль . . . . .	41	$2,7 = \sqrt{7,0}$
Декаметиленгликоль . . . . .	10 800	$2,5 = \sqrt[6]{260}$

Это же было обнаружено и для пиридиновых оснований—пиридина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиколинов (метилпиридинов),  $\alpha\alpha'$ -лутидина (диметилпиридина), никотина и хинолина, а также и для диоксана (диэтиленового эфира) в водных растворах.

Интересной особенностью молекулы пиридина является резко выраженная полярность ее шестичленного кольца, обязанная этим не только атому азота, но и трем химически активным двойным связям, отличным от связей молекулы бензола (<sup>10</sup>).

При гидрировании пиридина, т. е. превращении его в пиперидин, кольцо в молекуле последнего вследствие исчезновения двойных связей теряет свои полярные свойства. Можно было предполагать, что полярное кольцо пиридина, гидратируясь, как и полярная N-группа в поверхностном слое, должно ориентировать всю молекулу горизонтально, и это в одинаковой мере будет относиться и к гомологам пиридина—пиколину и лутидину; молекула же пиперидина обычной асимметричной структуры расположится вертикально.

Данные табл. 3 подтверждают эти выводы.

Таблица 3

Вещество	Пиридин	$\alpha$ -пиколин	$\beta$ -пиколин	$\alpha\alpha'$ -лутидин	Пиперидин	Хинолин	Никотин
$S_{\infty} \frac{\text{Å}^2}{\text{молекулу}}$	38,5	44,6	40,2	48,5	26,6	30,6	51,5
$\delta \cdot 10^8 \text{ см}$	3,5	3,6	4,0	3,8	6,1	6,4	5,2
$G = \frac{\partial \Delta \sigma}{\partial c}$	75	225	370	540	125	700	430
$\beta = \frac{G}{G_{C_5H_5N}}$	—	3,0	5,0	2,7	—	—	—

Нормальный ход изотерм ( $\Delta\sigma-c$ ) без перегиба наблюдается у пиридина и всех его гомологов (даже у лутидина с семью атомами углерода в цепи) и молекулярные константы слоев также отвечают горизонтальному расположению адсорбированных молекул. Размер сечения молекулы пиридина совпадает с размерами молекулы бензола в согласии с теорией строения, у его гомологов величина  $S_{\infty}$  закономерно растет при неизменной толщине слоя  $\delta \sim 3,6 \text{ Å}$ , характерной для гомологического ряда ароматических углеводородов; отсюда вытекает, что метильные группы молекул  $\alpha$ -пиколина и  $\alpha\alpha'$ -лутидина располагаются в плоскости кольца в поверхности раздела. Однако в отношении другого гомолога,  $\beta$ -пиколина, приходится заключить, что в его молекуле метильная группа располагается иначе и именно этим объясняется как большая поверхностная активность его в сравнении с  $\alpha$ -пиколином, так и значения констант адсорбционного слоя, не укладывающиеся в общую закономерность этого гомологического ряда. Причина этих различий  $\sigma$ - и  $\beta$ -изомера не может быть сведена к различию в ориентации, всей молекулы в целом, аналогично, например, изомерам толуидина или крезола<sup>(11)</sup> так как величина  $S_{\infty}$  для  $\beta$ -пиколина превышает размеры горизонтально расположенного кольца, а для производных бензола она соответствует вертикальной ориентации молекул.

Большая активность  $\beta$ -пиколина должна вызываться вертикальной ориентацией метильной группы, чему соответствует большее значение коэффициента правила Траубе— $\beta^*$ . Подобное заключение находит себе подтверждение в существовании так называемой пиридон-метидной таутомерии, свойственной только  $\alpha$ - и  $\gamma$ -изомерам производных пиридина, но не  $\beta$ -изомерам и заключающейся в переходе метильной группы в метиленовую, связанную с кольцом двойной связью<sup>(12)</sup>.

Иное наблюдается у пиперидина и хинолина. Несмотря на близость в строении и свойствах к пиридину, в молекуле пиперидина гидрированное кольцо с обычными связями представляет собой уже неполярную цепь, ориентирующую молекулу вертикально; подобное же изменение ориентации молекулы хинолина вызывается преобладающим влиянием в ней бензольного кольца.

Толщина адсорбционного слоя совпадает с осевой длиной молекулы бензола, и площади молекул отвечают значениям величины  $S_{\infty}$ , найденным нами ранее для бензола и нафталина<sup>(1)</sup>.

Изотермы с резко выраженным перегибом дополняют ряд доказательств обычного расположения адсорбированных молекул пиперидина и хинолина, отличного от пиридина и его гомологов.

Никотин, имеющий большой молекулярный вес, оказывается, однако, почти вдвое менее активным, чем хинолин, и притом, несмотря на сложное строение углеводородной цепи его молекулы (число атомов углерода  $n=10$ ), изотерма его имеет нормальный вид без изгиба.

\* Величина коэффициента, значительно большая, чем обычное его значение ( $\beta_2=5,0$  и  $\beta_1=3,0$  вместо  $\beta_2=3,5$  и  $\beta_1=2,6$  соответственно), является результатом полярного характера кольца пиридина в сравнении с парафиновой углеводородной цепью; аналогично, из-за полярности бензольного кольца для первых двух членов любого гомологического ряда бензольных производных (например *p*-толуидин-анилин, *p*-крезол-фенол и т. д.) коэффициент правила Траубе  $\beta > 3,5$ ; поэтому же, например, цетен оказывается значительно более активным, чем цетилбензол<sup>(1)</sup>.



Оба эти обстоятельства также определяются горизонтальной ориентацией и гидратацией молекулы никотина, связанной, очевидно, с тем, что пирролидиновое кольцо ее в отличие от бензольного в молекуле хинолина не препятствует обычному расположению в слое пиридинового кольца.

Таким образом группа пиридиновых гетероциклов, включая разнообразные с точки зрения строения их адсорбционных слоев в растворах соединения, дает дальнейшие подтверждения справедливости представления о двух различных типах ориентации молекул в поверхностных слоях.

В заключение считаю приятным долгом выразить благодарность М. И. Кабачнику за ряд интересных указаний в области структур органических соединений.

Коллоидно-электрохимический институт  
Академии Наук СССР

Поступило  
30 VII 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Таубман, ДАН, XXIX, № 1 (1940). <sup>2</sup> Müller, Proc. Roy. Soc., **114**, 542 (1927). <sup>3</sup> King a. Wampler, Journ. Am. Chem. Soc., **44**, 1894 (1922). <sup>4</sup> Palitzsch, ZS. phys. Chem., **138**, 379 (1928). <sup>5</sup> Tamamushi, Bull. Chem. Soc. Japan, VII, 5, 168 (1932). <sup>6</sup> Weber u. Sternglanz, ZS. phys. Chem., **169**, 241 (1934). <sup>7</sup> Rehbinder, ZS. phys. Chem., **111**, 447 (1924). <sup>8</sup> Frumkin, ZS. phys. Chem., **116**, 466 (1925). <sup>9</sup> Harkins, Carman a. Ries, Journ. Chem. Phys., **3**, 692 (1935). <sup>10</sup> Bucherer u. Schenkel, Ber., **41**, 1346 (1908). <sup>11</sup> Frumkin, D onde u. Kulvarskaja, ZS. phys. Chem., **123**, 321 (1926). <sup>12</sup> Ber., **60**, 1607 (1927).