

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. МОКРУШИН

**ОБРАЗОВАНИЕ МОНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ ПЛЕНОК КОЛЛОИДНЫХ
ГИДРООКИСЕЙ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 7 XII 1944)

Автором (1) в свое время было показано, что образование мономицеллярных слоев (пленок) на поверхности коллоидных растворов протекает самопроизвольно при спокойном стоянии раствора. Образование пленок имеет место главным образом для положительно заряженных коллоидов, которые на поверхности раствора коагулируют, в результате чего поверхность коллоидного раствора с течением времени покрывается мономицеллярной конденсированной (твердой) пленкой. Возникшая вследствие коагуляции пленка имеет толщину первичной мицеллы, т. е. является мономицеллярной, аналогично мономолекулярным пленкам истинно растворенных поверхностно активных веществ.

Автором на основании определения толщины пленок, полученных вышеуказанным способом, было экспериментально найдено, что они действительно имеют предельную толщину — мономицеллярной пленки. Для определения предельной толщины была изучена кинетика образования поверхностных пленок из коллоидных гидроокисей металлов, в частности: гидроокисей железа, алюминия и хрома. Наиболее тщательно изучалась кинетика образования пленки из коллоидной гидроокиси железа на соответствующем золе. Золь гидроокиси железа получался методом гидролиза (по Крекке). Толщина пленки гидроокиси железа определялась по методу Блуджетт — Лэнгмюра (3), разработанному автором для данных целей. Суть этого метода состоит в том, что пленки снимаются с поверхности раствора на хромированную, полированную пластинку. При многократном наслоении мономолекулярных пленок на полированную пластинку толщина многослойной пленки становится достаточной для проявления интерференционных цветов.

Таблица 1
Цвет и толщина многослойных
пленок стеарата кальция

Цвет пленки	Число моно- слоев	Толщина пленки в Å
Желто-коричневый	21	512,4
Темносиний	41	1000,4
Светлосиний	61	1488,4
Желтый	81	1976,4
Красный	101	2464,4
Синий	121	2952,4
Зеленый	141	3440,4
Красно-желтый	161	3928,4

Наблюдая полученные многослойные пленки в монохроматическом свете, Блоджетт и Лэнгмюр по минимуму отражения света могли судить о толщине пленки и, разделив полученную величину на число мономолекулярных пленок, вычислить толщину мономолекулярной пленки. Из исследований Блоджетт и Лэнгмюра толщины многослойных пленок, имеющих определенную окраску, можно составить таблицу таких пленок для стеарата кальция (табл. 1).

Автор, как указывалось выше, получил многослойные пленки коллоидной гидроокиси железа путем последовательного погружения полированной хромированной пластинки в коллоидный раствор гидроокиси. При погружении пластинки поверхностная пленка прилипла своей верхней (наружной) поверхностью к сухой поверхности пластинки, так как верхняя поверхность пленки имеет гидрофобный характер (4). В качестве «поршневого масла» применялось касторовое масло.

При извлечении пластинки пленка также прилипла, но уже нижней, т. е. гидрофильной поверхностью, очень прочно и неравномерно. Пластика вместе с двумя пленками: прочно прилипшей (при погружении) и непрочно прилипшей (при извлечении) подвергалась промывке струей дистиллированной воды. Плохо прилипшая верхняя пленка легко смывалась водой, в то время как пленка, прилипшая к поверхности металла, держалась очень прочно и водой совершенно не смывалась. После промывки пластинка сушилась в струе сухого горячего воздуха и снова погружалась в коллоидный раствор. Эти манипуляции продолжались до тех пор, пока на поверхности металлической хромированной пластинки не набиралось достаточное число слоев для возникновения соответствующей интерференционной окраски: желто-коричневой, темносиней, светлосиней, желтой, красной и т. д., т. е. такой же окраски, как у многослойных пленок стеарата кальция.

Зная число слоев (погружений) для коллоидной гидроокиси при одинаковой окраске с пленками стеарата кальция, можно вычислить толщину пленок коллоидной гидроокиси, как это было показано ранее автором (5) при изучении пленок гидроокиси меди. Толщина пленки определялась по формуле:

$$t_2 = t_1 \frac{n_1}{n_2}, \quad (1)$$

где t_1 — толщина многослойной пленки стеарата кальция с соответствующей окраской, t_2 — толщина многослойной пленки коллоидной гидроокиси такой же окраски, как и пленка стеарата кальция, n_1 и n_2 — показатели преломления света для стеарата и гидроокиси. Согласно опытным данным, по формуле (1) была рассчитана следующая таблица толщин многослойных пленок гидроокиси железа (табл. 2).

Таблица 2
Толщина многослойных пленок коллоидной гидроокиси железа.

Цвет пленки	Толщина пленки в Å
Желто-коричневый	298,5
Темносиний	582,1
Светлосиний	867
Желтый	1151
Красный	1435
Синий	1720
Зеленый	2004
Красно-желтый	2289

По толщине многослойной пленки и числу погружений можно было вычислить толщину однослойной мономицеллярной пленки гидроокиси железа. По мере старения коллоидного раствора пленка на его поверхности становилась все более и более компактной, и вычисленная толщина пленки принимала постоянную величину. В опытах с гидроокисью железа толщина пленки приняла постоянное значение через несколько суток (10—12 суток) и имела толщину в 37,3 Å (или около 4 мμ. На основании ультрафильтрации (6) и других исследований (7) найдено, что размер коллоидных частиц гидроокиси железа

или около 4 мμ. На основании исследований (7) найдено, что размер

имеет величину около 20—40 м μ . Сопоставляя эту величину с толщиной пленки в 4 м μ , легко видеть, что коллоидные частицы гидроокиси железа должны иметь пластинчатую форму, что доказано также рядом других исследований (8).

Таким образом исследование тонких пленок, самопроизвольно получающихся на поверхности золь при их старении, дает новый метод определения размеров и формы коллоидных частиц.

Лаборатория коллоидной химии
Химического института Уральского филиала
Академии Наук СССР

Поступило
7 XII 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Г. Мокрушин, Бюлл. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, № 7, 38 (1941). ² A. Frumkin, S. Reichstein, R. Kulvarskaja, Kolloid. Z., 40, 9 (1926); T. Alty, Proc. Roy. Soc., A, 105, 315 (1924); T. Alty and B. W. Curie, Proc. Roy. Soc., A, 122, 622 (1929). ³ K. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., 57, 1007 (1935). ⁴ С. Г. Мокрушин, ЖФХ, 5, 1082 (1934); Kolloid. Z., 70, 48 (1935). ⁵ С. Г. Мокрушин и П. С. Коняев, ЖФХ, 5, (1), 95 (1935); Kolloid. Z., 77, 301 (1936). ⁶ J. Duclaux et M. Amat, J. Chim. Phys., 35, 379 (1938); M. Amat et Duclaux, J. Chim. Phys., 36, 256 (1939). ⁷ Ф. Ган, Дисперсионный анализ, 1940, стр. 184. ⁸ Cotton et Mouton, C. R., 141, 317 (1905).