

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. МОКРУШИН, Г. А. КИТАЕВ и О. К. ШАБАЛИНА

**СТРУКТУРА УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК ГИДРООКСИ МЕДИ,
САМОПРОИЗВОЛЬНО ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРААММИАКАТА МЕДИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 22 XII 1953)

Одним из авторов (1) было замечено, что водные растворы тетрааммиаката меди образуют при спокойном стоянии на поверхности раствора пленку, которая вначале совершенно невидима, затем с течением времени приобретает последовательно интерференционные цвета. В предыдущих работах (1) структура пленок принималась, согласно Дево (2), в виде образований, состоящих из ряда мономолекулярных слоев. Однако при изучении пленок сульфидов металлов (3) было выяснено, что, повидимому, пленки сульфидов металлов образуются из коллоидных частиц сульфидов. В работах Н. В. Деменова и сотр. (4) было показано при помощи электронного микроскопа, что пленки благородных металлов, полученные на поверхности растворов в результате реакции восстановления газом солей металлов, имеют пористое строение и состоят из агрегатов (вследствие коагуляции) коллоидных частиц металлов. Отсюда следовала возможность того, что и пленки из гидроокиси меди также состоят из коллоидных частиц. Таким образом, более правильно характеризовать такие пленки как полимицеллярные, а не полимолекулярные.

В настоящей работе ставилась цель выяснить, какова структура пленок из гидроокиси меди, возникавших вследствие реакции гидролиза на поверхности растворов тетрааммиаката меди. Самопроизвольно возникающие пленки гидроокиси меди изучались при помощи кардиоид-конденсора в момент их образования, для чего наносилась большая капля раствора тетрааммиаката меди на покровное стекло, которое в свою очередь лежало на линзе кардиоид-конденсора. Пространство между покровным стеклом и поверхностью линзы конденсора было смочено дистиллированной водой. По мере протекания реакции гидролиза в поверхностном слое капли вследствие улетучивания аммиака образовалось множество мельчайших блестящих коллоидных частиц гидроокиси меди, находящихся в оживленном броуновском движении. Эти коллоидные частицы появлялись на самой поверхности капли, уходили вглубь раствора капли и снова появлялись на поверхности. Затем из частиц на поверхности капли возникла очень тонкая пленка, к которой со стороны раствора прилипали более крупные коллоидные частицы гидроокиси меди. Через несколько минут весь аммиак улетучивался из капли, и раствор тетрааммиаката превращался в коллоидный раствор гидроокиси меди.

Этот коллоидный раствор легко можно было наблюдать в микроскоп с кардиоид-конденсором, причем видны были как бы рои светящихся и оживленно хаотически движущихся коллоидных частиц гидроокиси меди. Рои встречались друг с другом и, в конце концов, вся капля представляла коллоидный раствор. Довольно быстро вследствие коагуляции укрупнен-

ные частицы оседали на предметное стекло, образуя рыхлый слой вторичных шаровидных коллоидных частиц. При наблюдении в ультрамикроскоп коллоидные частицы видны только как светящиеся точки и, следовательно, нельзя судить о форме и размерах первичных коллоидных частиц.

Из этих наблюдений следовало, что образующаяся пленка гидроокиси меди состоит не из мономолекулярных, а из мономицеллярных слоев, возникающих в результате коагуляции коллоидных частиц на поверхности капли.

На рис. 1 приведены фотографии пленок при освещении через кардиоид-конденсор. На пленке ясно видны отдельные яркие точки, представляющие собой более крупные коллоидные частицы гидроокиси меди. Сама пленка кажется состоящей из бесчисленного множества светлых и более темных точек с трудно уловимыми границами перехода. Трещина в пленке, где видна поверхность чистого раствора, представляется совершенно черной.

Интересно отметить на рис. 1 *a* адсорбцию (адлинеацию) вдоль трещины более крупных частиц. Аналогичное явление наблюдалось Н. В. Деменевым и сотр. ⁽⁵⁾ при образовании металлических пленок на поверхности водных растворов и Тиссенем ⁽⁶⁾ при адсорбции коллоидных частиц металлического золота на ребрах микрокристаллов каолина. На рис. 1 *a* заснята пленка, имеющая в отраженном свете лавандово-серый цвет и металлический блеск. Толщина такой пленки, по С. Г. Мокрушину и П. С. Коняеву ⁽⁷⁾, около 60 м μ , т. е. в пределах коллоидных величин.

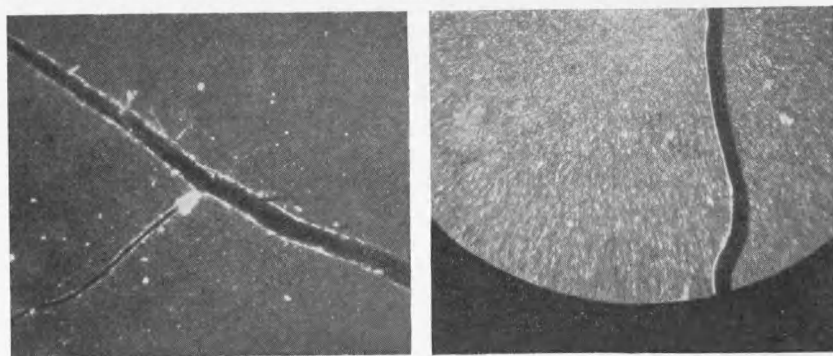
На рис. 1 *б* заснята пленка, имеющая в отраженном свете красный цвет третьего порядка, что соответствует толщине около 400 м μ , т. е. также в области коллоидных величин. В соответствии с большей толщиной пленки большее число коллоидных частиц пленки рассеивает свет и она становится ярко блестящей.

Как уже отмечалось, ультрамикроскопические наблюдения не дают возможности решить вопрос о форме и размерах частиц, ибо видимый поперечник светящихся точек есть оптическое явление. Для решения этого вопроса нами были проведены наблюдения ультратонких пленок при помощи электронного микроскопа. Пленки для исследований при помощи электронного микроскопа получались на тщательно очищенной поверхности раствора тетрааммиаката меди. Пленки получались столь тонкими, что были невидимы для глаза, и их присутствие определялось по неподвижности ворсинок, если на них подуть воздухом. Эти невидимые пленки переносились с раствора на поверхность дистиллированной воды, на которой они свободно плавали, делались видимыми и имели лавандовый цвет. На рис. 2 приведена фотография такой пленки, заснятая при увеличении 10 000 раз.

Легко видеть, что пленка состоит из мельчайших коллоидных частиц, размер которых около 10—20 м μ . На поверхности этой пленки видны более крупные частицы различного размера, но не превышающего 100 м μ .

На рис. 3 *a* (увеличение 10 000 раз) показана подвижная пленка (т. е. при дутье на ворсинки, нанесенные на пленку, ворсинки свободно двигались). На рисунке видно, что такая пленка состоит из не связанных между собой «островков» компактной пленки, между которыми находятся только единичные коллоидные частицы. На рис. 3 *б* эта пленка подвергнута поверхностному сжатию с применением «масляного поршня» по методу Блоджетт — Лэнгюра ⁽⁸⁾. «Островки» здесь заметно сближены, почти до контакта. Между «островками» видно большое количество поверхностно скоагулированных частиц, а на поверхности «островков» — более крупные частицы гидроокиси от объемной коагуляции.

Подвижные пленки наносились на коллодиевую подложку простым соприкосновением плоскости подложки, натянутой на петлю из проволоки, с поверхностью раствора тетрааммиаката, несущего на своей поверхности коллоидные частицы и «островки» гидроокиси меди. Благодаря тому,



a

б

Рис. 1

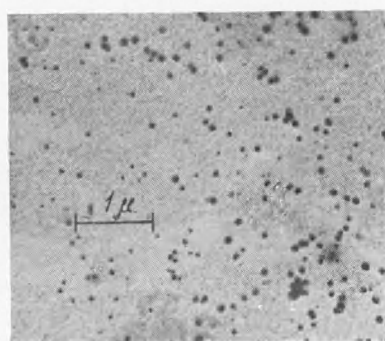


Рис. 2

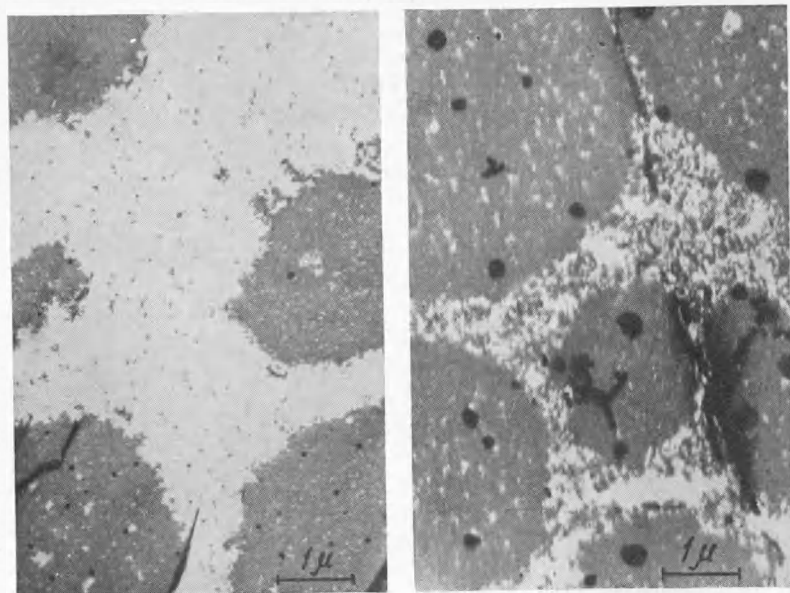


Рис. 3

что поверхность «островков», обращенная к воздуху, является гидрофобной⁽¹⁾, «островки» прочно пристаю́т к поверхности подложки и не отрываю́тся при промывании пленки дистиллированной водой. Пленки, нанесенные таким образом на подложку, не вызывают каких-либо затруднений при их фотографировании с электронным микроскопом.

Рассматривая вышеприведенные опыты, можно сказать, что самопроизвольно получающиеся пленки гидроокиси меди на поверхности тетрааммиаката меди проходят сначала стадию поверхностного коллоидного раствора, затем образование «сетки» и «островков» из первичных коллоидных частиц. Это явление можно назвать поверхностной коагуляцией коллоидных частиц гидроокиси меди. В результате коагуляции получают однослойные или многослойные пленки из коллоидных частиц — мицелл.

Аналогичные образования пленок наблюдались С. Г. Мокрушиным и сотр.⁽⁹⁾ на поверхности гидрозолей гидроокиси железа, алюминия и др., где благодаря поверхностной коагуляции возникали мономицеллярные поверхностные пленки.

Необходимо также отметить, что представление о возможности образования на поверхности раздела фаз «двухмерных золей» и «двухмерной коагуляции» высказывалось П. А. Ребиндером⁽¹⁰⁾ в связи со стабилизацией эмульсий и пен.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
9 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Г. Мокрушин, ЖФХ, 5, 1082 (1934); С. Г. Мокрушин, П. С. Коняев, ЖФХ, 6, 95 (1935). ² H. Devaux, Kolloid. Zs., 58, 129 (1932); А. Марселен, Поверхностные растворы, 1936, стр. 124. ³ С. Г. Мокрушин, Р. Б. Гинзбург, Колл. журн., 5, № 9, 817 (1939). ⁴ Н. В. Деменев, Н. Н. Буйнов, М. И. Милютина, там же, 12, № 4, 252 (1950); ДАН, 73, № 4, 751 (1950); Н. Н. Буйнов, Н. В. Деменев, А. С. Шур, Г. Г. Федорова, Колл. журн., 11, № 5, 289 (1949); ДАН, 66, № 2, 223 (1949). ⁵ Н. В. Деменев, Н. Н. Буйнов, М. И. Милютина, там же, 68, № 4, 723 (1949). ⁶ P. A. Thissen, Zs. Elektrochem., 48, No. 12, 675 (1942). ⁷ С. Г. Мокрушин, П. С. Коняев, ЖФХ, 6, 98 (1935). ⁸ K. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., 57, 1007 (1935); И. Лэнгмюр, Усп. хим., 8, № 8, 1195 (1939); И. Лэнгмюр, В. Шефер, там же, 8, № 8, 1231 (1939). ⁹ С. Г. Мокрушин, ДАН, 47, № 2, 113 (1945); С. Г. Мокрушин, М. И. Милютина, Колл. журн., 15, № 8, 242 (1953). ¹⁰ П. А. Ребиндер, Исследование по физико-химии технических суспензий, 1933, стр. 132.