

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ГЕРОВИЧ

**АДСОРБЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАНИЦЕ РТУТЬ — РАСТВОР**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 1 III 1954)

В работах, посвященных исследованию распространения неполярных соединений на поверхности растворов электролитов, методом измерения контактных потенциалов ⁽¹⁾ было показано, что конденсированные ароматические углеводороды, как например фенантрен, антрацен и др., распространяются на поверхности электролитов с образованием полимолекулярных пленок. Изучение электрических свойств полислоев этих соединений привело к предположению, что причиной распространения и возникновения положительного заряжения поверхности является адсорбция катионов и поляризация молекул неполярного соединения.

С целью проверки правильности сделанного предположения и принимая во внимание известный из литературы параллелизм в поведении некоторых органических соединений на свободной поверхности растворов и на границе раздела ртуть — раствор, были предприняты электрокапиллярные измерения в растворах конденсированных ароматических углеводородов. Первые результаты этих измерений для растворов антрацена и хризена, сообщенные в ⁽²⁾, подтверждают высказанные ранее предположения.

В настоящей работе электрокапиллярные измерения были распространены на большее число ароматических углеводородов, для большинства которых имеются данные по определению контактных потенциалов на границе с воздухом. На основании этих измерений была определена их адсорбционная активность на границе раздела ртуть — раствор в зависимости от числа бензольных колец в молекуле и ее строения.

Электрокапиллярные кривые растворов ароматических углеводородов снимались при помощи электрометра Гуи. Растворы этих веществ готовились в абсолютном этиловом спирте с добавлением для электропроводности азотнокислого аммония. Во избежание изменения концентрации вследствие испарения растворителя измерения проводились в закрытом сосудике. Неполяризующимся электродом служил каломельный электрод в спиртовом растворе, насыщенном хлористым калием и азотнокислым аммонием. Такой электрод сравнения, как показал А. Н. Фрумкин ⁽³⁾, имеет вполне устойчивый потенциал.

Электрокапиллярные кривые, характеризующие зависимость поверхностного натяжения ртути от величины ее поляризации, были сняты для растворов следующих ароматических углеводородов: бензола, нафталина, фенантрена, антрацена, хризена, 1,2-бензантрацена, трифенилена и тетрацена. Нам пришлось ограничиться измерением разбавленных растворов этих соединений в связи с весьма малой их растворимостью, особенно в случае трех- и четырехкольчатых углеводородов.

На рис. 1 приведена серия электрокапиллярных кривых, снятых в растворах конденсированных ароматических углеводородов с возрастающим числом бензольных колец.

Как видно из сопоставления электрокапиллярных кривых перечисленных выше соединений с кривой исходного раствора (0,1 М NH_4NO_3 в абсолютном спирте), не содержащего ароматических углеводородов, все они понижают поверхностное натяжение ртути и, следовательно, адсорбируются на ней. По мере усложнения молекулы кривые распо-

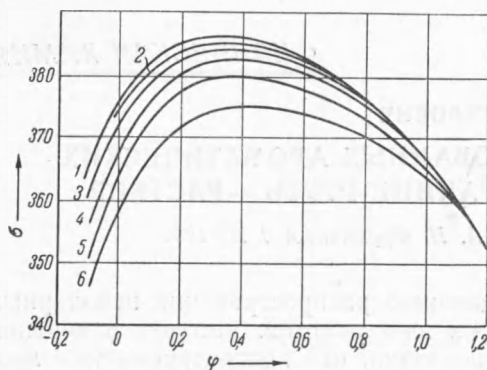


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые растворов ароматических углеводородов в этиловом спирте: 1 — этилового спирта + 0,1 М NH_4NO_3 ; 2 — бензола 0,1 мол/л; 3 — нафталина 0,025 мол/л; 4 — фенантрена 0,002 мол/л; 5 — антрацена 0,001 мол/л; 6 — хризена 0,0002 мол/л

тации растворов исследованных ароматических углеводородов при постоянном значении потенциала ртутного электрода, равном 0,4 в. На основании этой зависимости была определена относительная поверхностная активность ароматических углеводородов как величина, обратная концентрации, при которой достигается одинаковое понижение поверхностного натяжения. За единицу поверхностной активности принята активность бензола в концентрации 1 мол/л, которой соответствует понижение поверхностного натяжения 6,2 дин/см. Значения концентраций других углеводородов, соответствующих такому же понижению поверхностного натяжения, находились графически пересечением ординаты с остальными кривыми, как это видно из рис. 2.

Результаты определения относительной поверхностной активности приведены в табл. 1. Здесь c — найденные графически значения концентраций, соответствующие величине $\Delta\sigma$, равной 6,2 дин/см; g — значения относительной поверхностной активности и $f = \frac{g_{n+1}}{g_n}$ — фактор, показывающий во сколько раз увеличивается поверхностная активность углеводорода при присоединении к молекуле одного бензольного кольца. Рассмотрение приведенных в табл. 1 данных показывает, что адсорбируемость ароматических углеводородов растет в ряду бензол < нафталин < фенантрен < хризен с постоянным значением фактора, равным $\sim 21,5$. При переходе от бензола к хризену адсорбционная активность возрастает в 10^4 раз.

лагаются все ниже, что соответствует росту величины понижения поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ при постоянном значении поляризации поверхности ртути. Анализ электрокапиллярных кривых показывает, что прибавление каждого бензольного кольца к молекуле ароматического углеводорода вызывает рост поверхностной активности последнего на границе со ртутью, подобно тому как это наблюдается при адсорбции углеводородов парафинового ряда, при увеличении молекулы на одну CH_2 -группу.

На рис. 2 приведены кривые, характеризующие зависимость величины поверхностного натяжения ртути от концен-

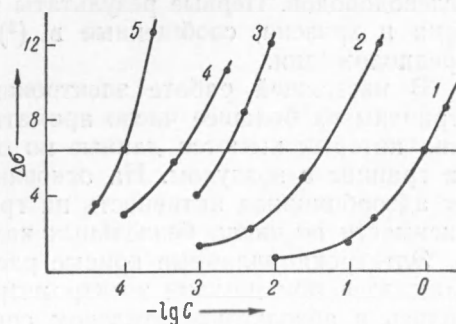


Рис. 2. Кривые зависимости величины понижения поверхностного натяжения ртути от концентрации растворов ароматических углеводородов: 1 — бензола; 2 — нафталина; 3 — фенантрена; 4 — антрацена; 5 — хризена

Как видно из рис. 3, зависимость между величиной поверхностной активности g и числом бензольных колец в молекуле n для четырех исследованных ароматических углеводородов имеет линейный характер.

Таким образом, существенным результатом этих определений является обнаруженная для углеводородов ароматического ряда закономерность роста поверхностной активности при увеличении молекулы на одно бензольное кольцо, подобно закономерности, установленной Траубе для углеводородов жирного ряда.

Однако, если в качестве грехольчатого углеводорода взять не фенантрен, а его линейный изомер — антрацен, то наблюдаемая закономерность не сохраняется. Данные табл. 1 показывают, что поверхностная активность антрацена в 3 раза больше, чем фенантрена. Сравнение электрокапиллярных кривых, снятых в растворах одинаковой концентрации изомеров четырехкольчатых углеводородов: хризена, 1,2-бензантрацена, трифенилена и тетрацена, обнаружило одинаковую для первых трех изомеров поверхностную активность. Что же касается линейного изомера — тетрацена, то, как и в случае трехкольчатых углеводородов, его поверхностная активность в 3—4 раза больше. Прямая 2 рис. 3, характеризующая зависимость активности линейных изомеров трех- и четырехкольчатых углеводородов от числа бензольных колец в молекуле, почти параллельна прямой 1, но сдвинута в сторону больших значений поверхностной активности. Отсюда следует, что значение фактора f , характеризующего рост поверхностной активности в ряду линейных изомеров на примере антрацен — тетрацен, остается приблизительно таким же, как и

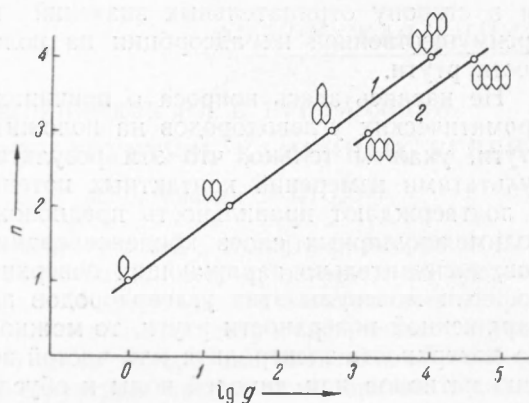


Рис. 3. Кривые зависимости поверхностной активности ароматических углеводородов от числа бензольных колец в молекуле

Таблица 1

Вещество	c , мол/л	$g = \frac{1}{c}$	$f = \frac{g_{n+1}^*}{g_n}$
Бензол . .	1,0	1	} 22 21,4 21,3
Нафталин . .	0,045	22	
Фенантрен . .	0,0021	470	
Антрацен . .	0,00066	1500	
Хризен . .	0,0001	10000	

* n — число бензольных колец в молекуле.

для нелинейных изомеров при общем повышении адсорбционной активности линейных изомеров.

Такое повышение поверхностной активности линейных изомеров на поверхности ртути согласуется с эффектом уменьшения толщины полимолекулярных пленок антрацена и тетрацена по сравнению с соответствующими нелинейными изомерами, наблюдаемым при нанесении их на поверхность электролитов. Так, например, толщины пленок антрацена и тетрацена равны, соответственно, 165 и 110 Å, в то время как фенантрена и хризена 300 и 200 Å.

Таким образом этими измерениями выявлено также влияние строения ароматических конденсированных углеводородов на их адсорбционную активность.

По смещению положения потенциала максимума электрокапиллярной кривой при введении в раствор веществ, адсорбирующихся на поверх-

ности ртути, можно судить о характере адсорбции и ориентации молекул или ионов на границе раздела ртуть — раствор.

Рассмотрение с этой точки зрения электрокапиллярных кривых конденсированных ароматических углеводородов, приведенных на рис. 1, показывает, что для всех исследованных соединений максимум сдвигается в сторону отрицательных значений потенциала, что соответствует преимущественной их адсорбции на положительно заряженной поверхности ртути.

Не касаясь здесь вопроса о причинах такого поведения неполярных ароматических углеводородов на положительно заряженной поверхности ртути, укажем только, что эти результаты хорошо согласуются с результатами измерений контактных потенциалов на границе с воздухом и подтверждают правильность предположения о причинах образования полимолекулярных слоев конденсированных ароматических углеводородов, положительно заряжающих поверхность электролита. Действительно, если молекулы этих углеводородов адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути, то можно ожидать, что, будучи нанесены на поверхность электролита или чистой воды, они могут вызвать адсорбцию катионов или диполей воды и обусловить сдвиг контактного потенциала в положительную сторону.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания при обсуждении настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Герович, В. Смирнова, М. Тетерина, ДАН, 81, № 2 (1951); М. Герович, Р. Каганович, В. Князев, ДАН, 81, № 5 (1951). ² М. А. Герович, О. Г. Ольман, ЖФХ, 28, № 1 (1954). ³ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919.