

Б. КАБАНОВ и Н. ИВАНИЩЕНКО ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ и СМАЧИВАЕМОСТЬ МЕТАЛЛОВ

III. Влияние поверхностно-активных веществ на смачиваемость

Свойства полимолекулярного слоя

Приводится ряд доказательств существования полимолекулярного адсорбированного слоя раствора на границе между металлом и пузырьком газа. Демонстрируется постепенный переход адсорбционного слоя в новую фазу; показывается, что этот переход сопровождается соответствующими изменениями адсорбционных свойств границы металл — пузырьрек. Делается попытка измерить толщину слоя при различных условиях.

Вопрос о природе элементарного акта в процессе флотации — прилипания пузырька газа к поверхности частицы руды — занимает большое место в теории флотации. Для решения этого вопроса можно избрать различные пути. В частности представляет интерес изучение равновесных состояний пузырька, сидящего на гладкой границе двух фаз, хотя в процессе флотации, вероятно, равновесные состояния никогда не достигаются (2). Изучение равновесных состояний значительно проще и несомненно даст материал для понимания неравновесных состояний.

Помимо этого, изучение равновесных состояний пузырьков представляет интерес для решения ряда других прикладных вопросов, а также имеет значительный теоретический интерес. Наиболее простые и определенные условия можно создать для пузырька водорода, сидящего на поверхности ртути в растворе электролита.

Фрумкин, Городецкая, Кабанов и Некрасов (1) показали, что под таким пузырьком находится не чистая, «сухая» поверхность ртути, как полагал Меллер (3), а поверхность, покрытая адсорбционным слоем электролита. Действительно, расчет поверхностного натяжения на этой границе, произведенный при помощи уравнения Неймана, дает значения, не превышающие 418 дин/см, тогда как поверхностное натяжение ртути на границе с сухим газом или вакуумом равно 488 дин/см (4). Кроме того, величина поверхностного натяжения границы ртуть — пузырек сильно зависит от состава раствора и потенциала электрода. Последнее указывает

на то, что адсорбционный слой обладает конечной электропроводностью. В цитированной работе Фрумкина и др. (1) было также показано экспериментально, что NaOH адсорбируется на границе ртуть — пузырек отрицательно. Отсюда для $n/1$ раствора NaOH была вычислена по уравнению Гиббса толщина слоя воды в $2m\mu$, не содержащая NaOH. Очевидно, вся толщина адсорбированного слоя раствора электролита должна быть больше этой величины.

Данная работа посвящена более детальному изучению слоя раствора электролита, адсорбированного на границе ртуть — пузырек.

Экспериментальная часть

Применявшаяся нами методика измерения краевых углов, прибор и способы расчета в основном описаны в цитированной выше работе (1). Для получения постоянных значений краевых углов пузырьков водорода в присутствии поверхностно-активных веществ необходимо было тщательное удаление ионов ртути и кислорода из раствора путем длительной катодной поляризации ртутного электрода. В присутствии следов ионов ртути при известных потенциалах величина краевого угла время от времени резко изменяется. Возможно, что это связано с явлением максимумов Гейровского (5) и конвекционными токами в растворе.

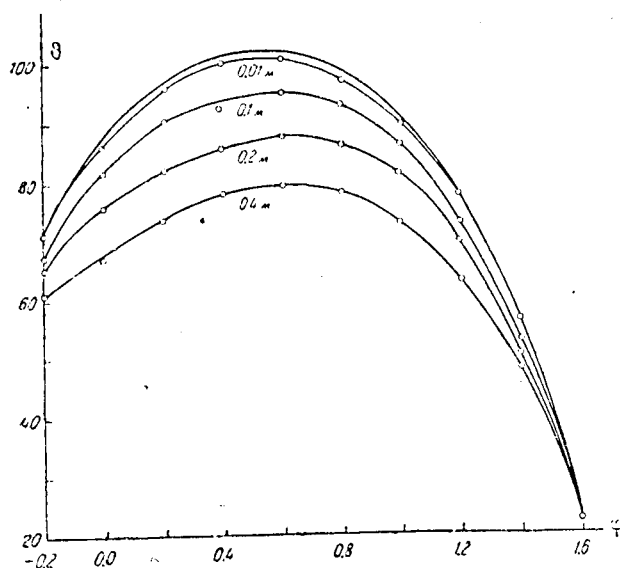
В виду большого значения для нашего метода вопроса о том, являются ли измеряемые нами значения краевых углов равновесными, нами была вновь измерена кинетика установления краевого угла. Полученные данные подтверждают сделанный в цитированной работе (1) вывод о том, что пузырьки различной величины с различной скоростью приходят к равновесному значению краевого угла, но предельное значение, к которому стремится краевой угол, не зависит от размеров пузырька.

Пузырьки диаметром 0.15 мм приходят к равновесному значению уже через 5 мин., а диаметром в 1.1 мм лишь через несколько часов. Поскольку мы работали с пузырьками диаметром 0.15—0.25 мм и после посадки давали краевому углу устанавливаться в течение 15—20 мин., мы условно получали равновесные значения краевых углов.

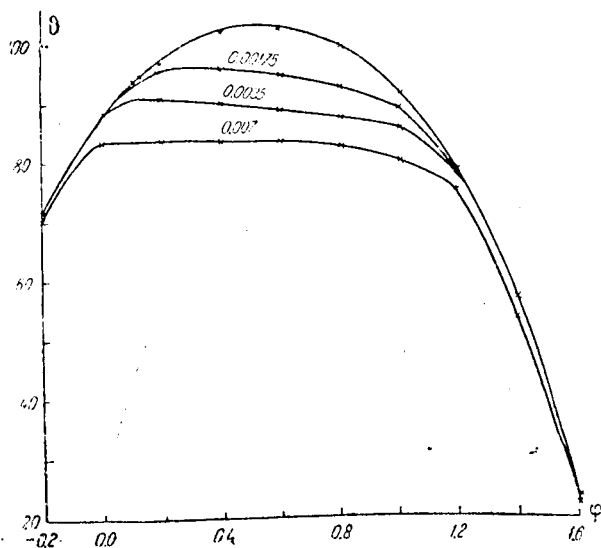
Ошибка измерения краевых углов составляла $\pm 1^\circ.5$. Точность значения вычисляемой величины поверхностного натяжения на границе ртуть — пузырек, при краевых углах порядка 90° , составляет 2.0 дин/см, при краевых углах порядка 25° —1.4 дин/см.

Электрокапиллярные измерения производились нами по методу Гун (6) в капиллярном электрометре, состоящем из стеклянной трубки, наполненной ртутью и кончающейся коническим капилляром, погруженным в исследуемый раствор. Диаметр капилляра в узком конце был 0.038 мм. Высота столба ртути в электрометре при потенциале 0.5 V против нормального каломельного электрода в $n/1$ растворе сернокислого натрия составляла 17.37 см.

Все измерения производились в $n/1$ растворе сернистого натрия (х. ч. соль дважды перекристаллизовывалась в дважды перегнанной воде).



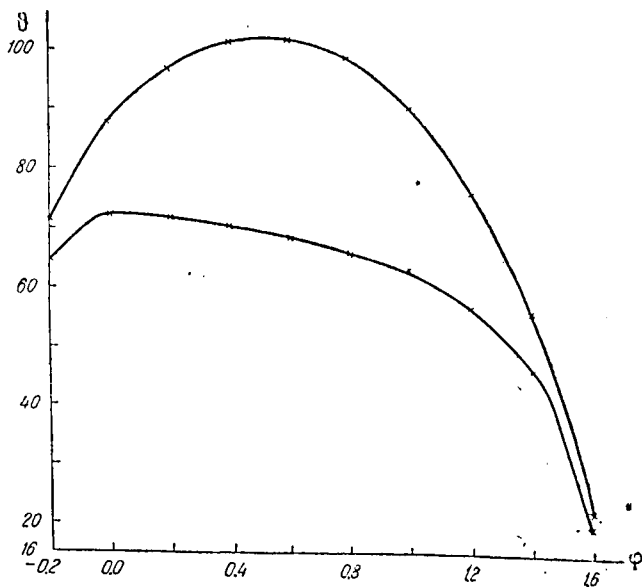
Фиг. 1



Фиг. 2

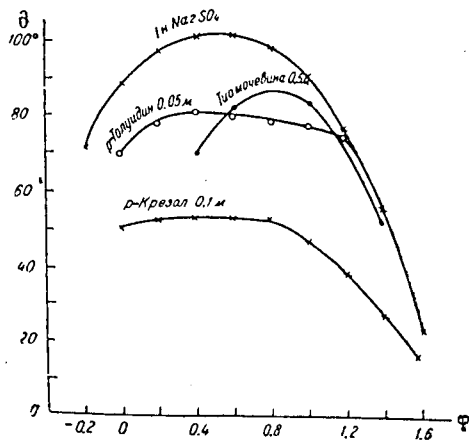
К этому раствору прибавлялись поверхностно-активные вещества: фенол, норм. амиловый спирт и норм. гептиловый спирт — лучшие препараты фирмы Кальбаум, которые подвергались нами медленной перегонке в

вакууме. В виду легкой окисляемости фенола, приготовление растворов фенола производилось в атмосфере водорода: фенол перегонялся в раствор сернистого натрия, насыщенный водородом.



Фиг. 3

Результаты измерений краевых углов в растворах с фенолом (0.01 M, 0.1 M, 0.2 M и 0.4 M-растворы), норм. гептиловым спиртом (0.00175 M, 0.0035 M и 0.007 M-растворы) и норм. амиловым спиртом приведены на фиг. 1

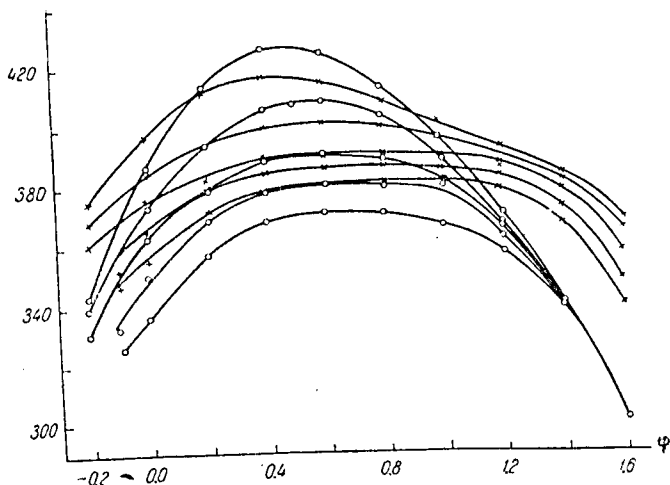


Фиг. 4

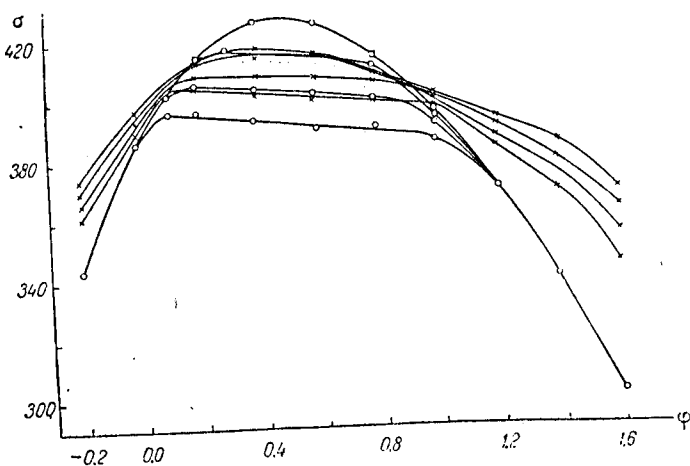
2 и 3. Здесь на оси абсцисс отложены потенциалы электрода против нормального каломельного электрода, по оси ординат — краевые углы пузырьков. Верхние кривые получены в чистом $n/1$ растворе Na_2SO_4 .

Кроме перечисленных веществ в ориентировочных опытах (с меньшей точностью) были исследованы еще *p*-толуидин 0.05 *M*, тиомочевина 0.5 *M* и *p*-крезол 0.1 *M* (фиг. 4)¹.

Опыты производились при температуре 18–21°. В виду малой вели-



Фиг. 5



Фиг. 6

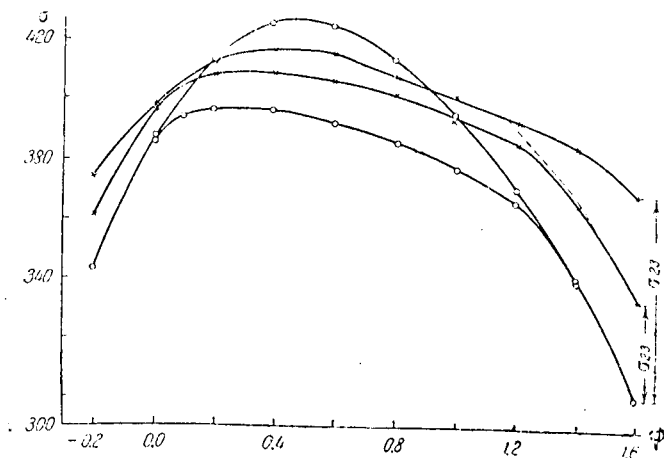
чины температурного коэффициента поверхностного натяжения, поправки на температуру не вводились.

Все исследованные нами поверхностно-активные вещества уменьшают величину краевых углов пузырьков, т. е. увеличивают смачиваемость

¹ В настоящее время в нашей лаборатории исследуется также влияние флотаторов на смачиваемость ртути.

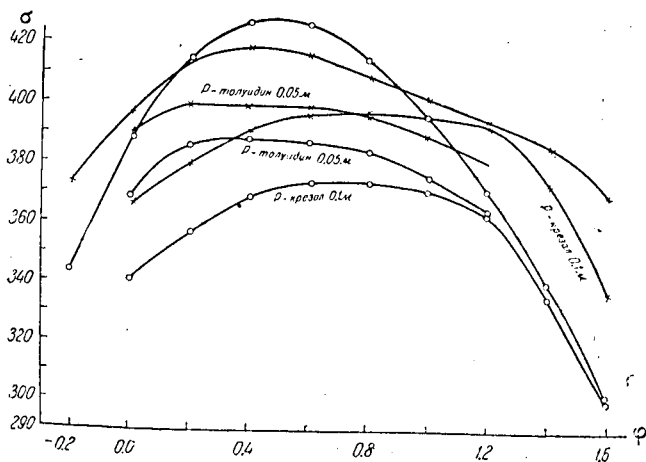
металла, особенно сильно в области потенциала, соответствующего максимуму электрокапиллярной кривой¹.

В тех же растворах мы измерили поверхностное натяжение на границе раствор — ртуть σ_{12} (электрокапиллярные измерения) и на границе раствор — газ — σ_{23} ².



Фиг. 7

Кривые краевых углов имеют форму, аналогичную электрокапиллярным кривым в тех же растворах (фиг. 5, 6, 7 и 8). Положения максимума тех и других кривых совпадают в пределах 0.1 V. Пониже-



Фиг. 8

¹ Последние измерения производились методом наибольшего давления пузырьков в приборе П. А. Ребиндера.

² Результаты, полученные в этой области кривых, где ртуть гидрофобна, можно сравнить с данными, полученными П. А. Ребиндером на парафине, сматываемость которого тоже увеличивается при введении в раствор поверхностно-активных веществ (см. монографию П. Ребиндер, М Липец, М. Римская и А. Таубман, Физико-химия флотационных процессов, Москва, 1933).

ние кривых краевых углов, вызванное поверхностно-активным веществом уменьшается при удалении в обе стороны от максимума.

Таблица 1

Поверхностное натяжение на границе раствор — газ

Раствор	Концентрация поверхностно-активного вещества моль/л	σ_{23} дин/см
$n/1 \text{ Na}_2\text{SO}_4$	—	73.2
$n/1 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + \text{фенол}$	0.01	69.8
	0.1	60.0
	0.2	50.6
	0.4	42.0
$n/1 \text{ NaSO}_4 + \text{гептиловый спирт}$	0.00175	65.1
	0.0035	56.6
	0.007	47.2
$n/1 \text{ NaSO}_4 + \text{амиловый спирт}$	Насыщ. раствор	34.7

Обсуждение результатов

Как сказано выше, мы нашли, что поверхностно-активные вещества увеличивают смачиваемость чистой поверхности ртути. Имеющиеся в литературе данные об уменьшении смачиваемости металлов при прибавлении поверхностно-активных веществ объясняются, вероятно, тем, что опыты производились с окисленной поверхностью металлов, на которой адсорбция идет необратимо, причем образуются гидрофобные пленки (химическая фиксация).

Из результатов произведенных нами измерений краевых углов, электрокапиллярных измерений и измерений поверхностного натяжения на границе раствор — газ σ_{13} (табл. 1)¹ мы вычислили поверхностное натяжение на границе ртуть — пузырек σ_{12} . Результаты представлены в виде кривых на фиг. 5, 6, 7 и 8. Здесь на оси абсцисс отложены потенциалы ртути против нормального каломельного электрода, а по оси ординат поверхностное натяжение в дин/см. Кругиками отмечено поверхностное натяжение на границе ртуть — раствор σ_{12} , а крестиками — на границе ртуть — пузырек.

При взгляде на кривые поверхностного натяжения на границе ртуть — пузырек, полученные при разных концентрациях поверхностно-активных веществ (на чертежах отмечены крестиками), бросается в глаза их характерная особенность. При удалении от потенциала максимума кривые сходятся так же, как и электрокапиллярные кривые, в таких же растворах. Но при дальнейшем увеличении катодной или, соответственно, анодной поляризации кривые вновь расходятся веерообразно.

Уменьшение адсорбции при увеличении потенциала в области мак-

сумма кривых $\sigma_{13} - \varphi$ естественно объяснить так же, как в случае границы ртуть — раствор высаливающим действием увеличения заряда поверхности (7).

Второй процесс, ведущий вновь к увеличению адсорбции при увеличении поляризации, может быть, по нашему мнению, объяснен только увеличением толщины адсорбированного слоя раствора на границе ртуть — пузырек. Вообще говоря, при увеличении заряда двойного слоя естественно ожидать утолщения слоя раствора, так как ионы должны втягивать в слой молекулы воды.

Утолщение слоя ведет к тому, что адсорбция поверхностно-активных веществ может идти не только на поверхности ртути (как на границе ртуть — раствор), но и на верхней границе слоя раствора (как на границе раствор — газ). На этой границе адсорбции не зависит непосредственно от поляризации, тогда как на поверхности ртути адсорбция с увеличением заряда уменьшается. Надо заметить, что расхождение кривых $\sigma_{13} - \varphi$ далеко от пределов ошибки опыта. Для того чтобы кривые $\sigma_{13} - \varphi$ при сильных поляризациях не расходились, т. е. в слое под пузырьком адсорбция не росла бы с поляризацией, было бы необходимо, чтобы уже при потенциале электрода примерно 1.4V краевые углы в присутствии поверхностно-активных веществ уменьшались до 0° (чего в действительности никогда не наблюдается), т. е., начиная с этого потенциала, пузырьки не должны были бы удерживаться на границе металл — раствор. Опыт же показывает, что во всех растворах (поверхностно-активных не электролитов) кривые краевых углов при значительных поляризациях сходятся вместе. Так, при потенциале 1.6V во всех случаях краевые углы мало отличаются от 20° и поверхностное натяжение на границе ртуть — пузырек (σ_{13}) лишь на несколько дин меньше суммы поверхностного натяжения на двух других границах ($\sigma_{12} + \sigma_{23}$) (табл. 2).

Таблица 2

Раствор	Потенциал V	σ_{13}	$\sigma_{12} + \sigma_{23}$ дин/см	Разность
n/l Na_2SO_4	1.2	393	443	50
n/l Na_2SO_4	1.6	368	373	5
n/l $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M}$ фенол . .	1.6	340	342	2
n/l $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.007 \text{ M}$ гептиловый спирт	1.2	383	419	36
n/l $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.007 \text{ M}$ гептиловый спирт	1.6	344	348	4

Итак, в области максимума, где толщина слоя мала (несколько слоев молекул воды), адсорбция поверхностно-активных веществ происходит

непосредственно на ртути, параллельно с адсорбцией воды и электролита на той же поверхности ртути¹. При увеличении заряда этой поверхности, так же как и при увеличении заряда границы ртуть — раствор, адсорбция органических веществ уменьшается. Одновременно увеличивается адсорбция электролита, что влечет утолщение слоя. Начиная с некоторой толщины слоя, можно уже говорить о двух поверхностях слоя. На верхней границе появляется адсорбция, как на границе раствор — газ. Однако, переход к новой фазе происходит постепенно, и взаимодействие между поверхностями исчезает не сразу. В одних растворах (гентиловый и амиловый спирты, — см. особенно анодные части кривых фиг. 6 и 7) адсорбция на ртути прекращается раньше, чем начинается адсорбция на верхней поверхности слоя, и при этих промежуточных потенциалах адсорбция прекращается совсем, кривые сливаются.

В других растворах (фенол, фиг. 5), в которых электрокапиллярные кривые сходятся при больших потенциалах, адсорбция на верхней поверхности слоя начинается раньше, чем прекращается адсорбция на самой ртути, и кривые не сходятся так близко.

Однако и в таких случаях поведение верхней границы слоя можно рассмотреть изолированно, если внести поправку на понижение поверхностного натяжения на нижней границе слоя. Для этого к величине поверхностного натяжения границы ртуть — пузырек, найденной в присутствии поверхностно-активного вещества определенной концентрации $(\sigma_{13})_c$, надо прибавить величину $\Delta\sigma_{12}$, на которую понижается поверхностное натяжение границы ртуть — раствор при прибавлении поверхностно-активного вещества (понижение электрокапиллярной кривой):

$$(\sigma_{13})'_c = (\sigma_{13})_c + \Delta\sigma_{12}.$$

Полученные таким путем исправленные значения поверхностного натяжения $(\sigma_{13})'_c$ соответствуют такому состоянию границы ртуть — пузырек, которое имело бы место, если бы адсорбция на границе ртуть — раствор (и, соответственно, на нижней поверхности слоя раствора под пузырьком) прекращалась бы раньше, чем начинается адсорбция на верхней границе слоя.² Кривые $(\sigma_{13})'_c - \varphi$ имеют почти линейный ход (см. пунктир на фиг. 7) и пересекаются кривыми $\sigma_{13} - \varphi$ раствора, не содержащего поверхностно-активных веществ при следующих потенциалах (табл. 3).

¹ Надо отметить, что в области максимума кривых адсорбция поверхностно-активных веществ на границе ртуть — пузырек меньше, чем на границе ртуть — раствор. Например, в растворе фенола, близком к насыщению, понижение поверхностного натяжения на первой границе примерно в полтора раза меньше, чем на второй. Причиной этого, повидимому, является адсорбция электролита на первой границе.

² Здесь предполагается, что в смысле адсорбции нижняя граница слоя уже при этих потенциалах ведет себя приблизительно так же, как граница ртуть — раствор. Хотя последний имеет при этих потенциалах вдвое меньший заряд, чем граница ртуть — пузырек, однако малая толщина слоя мешает соответствующему увеличению адсорбции. Заряд границы ртуть — пузырек резко возрастает при утолщении слоя при потенциале около 1.2 V.

Таблица 3

Р а с т в о р	Γ	Заряд поверхности ртуть — пузырек в $\text{кул/см}^2 \times 10^6$
Фенола		
Норм.-гептилового спирта	1.16	— 4.0
Норм.-гептилового спирта	1.09	— 3.5
Норм.-гептилового спирта	0.08	+ 4.5
Норм.-амилового спирта	1.17	— 4.0
» » »	0.02	+ 5.0

Из табл. 3 видно, что адсорбция на верхней границе слоя начинается практически при одном и том же абсолютном значении заряда поверхности ртуть — пузырек². Это можно объяснить связью между зарядом поверхности и толщиной слоя электролита.

Таким образом, предположение об утолщении слоя хорошо объясняет экспериментальные факты. Объяснить их без такого предположения не удастся.

Определение толщины адсорбционного слоя

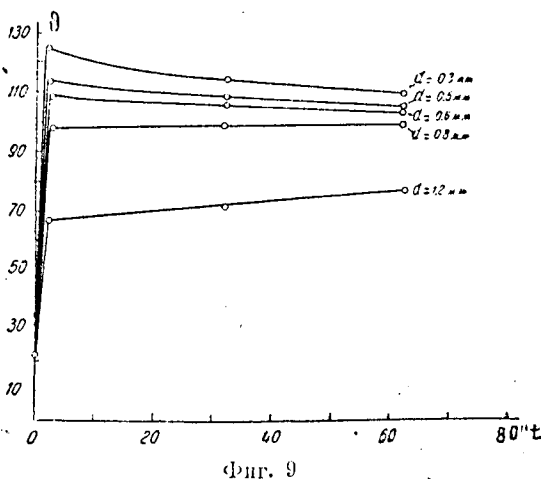
Методика

Вторая часть работы имела целью попытаться количественно определить толщину слоя раствора электролита, адсорбированного на границе ртуть — пузырек, при разных потенциалах. Для таких измерений мы воспользовались следующим явлением. При быстром изменении поляризации электрода величина краевого угла пузырька не сразу приходит к новому равновесному значению, а сперва принимает значения большие или меньшие равновесного, в зависимости от величины пузырька. Кинетика установления краевых углов в таких условиях представлена кривыми на фиг. 9. В данном случае потенциал ртути изменялся от 1.6 до 0.6 V. Из формы этих кривых можно заключить, что этот процесс протекает в двух стадиях: можно предположить, что первая стадия обусловлена быстрым растяжением слоя электролита под пузырьком без изменения его суммарного объема², вторая — медленным изменением суммарного объема слоя электролита, которое сопровождается таким же медленным

¹ На анодной ветви кривой фенола эта точка сильно сдвинута в сторону более анодного потенциала. Причина этого явления лежит, повидимому, в сильной адсорбируемости фенола на границе ртуть — раствор при анодных поляризациях.

² Надо отметить, что такое растяжение слоя может возникнуть только за счет увеличения поверхности ртути под пузырьком, происходящего вследствие увеличения поверхностного натяжения на границе ртуть — раствор; поэтому растяжение слоя может сопровождаться сколько-нибудь значительным трением.

изменением краевого угла и приводит пузырек в состояние равновесия, соответствующее данной поляризации¹. Изучение первой стадии процесса дает возможность определить величину отношения толщины слоя электролита, соответствующих двум определенным значениям поверхностного, натяжения. Для этого мы измеряли (при помощи микроскопа) площадь соприкосновения между пузырьком и металлом (т. е. площадь слоя электролита) перед и тотчас же после изменения поляризации; толщина слоя уменьшается во столько же раз, во сколько увеличивается площадь. Одновременное измерение краевого угла (соответствующего резкому изгибу кривой кинетики, фиг. 9) дает значение поверхностного натяжения, соответствующее вычисленным толщинам слоя электролита.



Фиг. 9

Осуществляя переходы равновесного состояния слоя электролита при определенном краевом угле (например, при поляризации 1.6 В) к разным углам и соответственно к разным толщинам слоя электролита при некоторой другой поляризации (например, 0.6 В), можно в одинаковом масштабе найти толщину слоя δ (в долях толщины слоя при исходном потенциале 1.6 В), при разных значениях поверхностного натяжения. Ниже мы укажем, как удалось нам осуществить разноеобразие переходов. Здесь необходимо подчеркнуть, что наше определение толщины слоя электролита основано не на непосредственном измерении этой величины, а вычислялось нами в предположении того, что первая стадия изменения краевого угла при изменении поляризации состоит исключительно из растяжения имеющегося под пузырьком слоя электролита без изменения его суммарного объема. Поскольку в этом имеется элемент гипотезы, полученные нами количественные результаты еще нельзя считать окончательными². Однако в виду большого интереса вопроса нам казалось целесообразным привести полученный нами материал.

Ошибка определения отношения площадей, а следовательно, и относительной толщины слоя, составляла от 4 до 12% и была наибольшей для крупных пузырьков (измерялись пузырьки, диаметры которых при 1.6 В

¹ Относительно этой части процесса можно сделать различные предположения. Весьма вероятно, что скорость процесса в этой стадии лимитируется скоростью диффузии электролита в слое.

² В настоящее время в нашей лаборатории А. В. Городецкая производит непосредственно измерение толщины слоя оптическим методом.

были от 0.3 до 1.4 мм). Ошибка измерения краевых углов дает здесь ошибку определения σ около 2 дин.

Поскольку при растяжении слоя, очевидно, уменьшается и поверхностная плотность зарядов, то в результате переходов с большей поляризации на меньшую в первый момент получается граница с малым зарядом. Этим зарядом можно пренебречь, так как изменение поверхностного натяжения при небольшом изменении заряда в области максимума поверхностного натяжения весьма мало: Таким образом, практически мы получили после уменьшения потенциала незаряженный слой. При уменьшении площади основания пузырька, вызванном изменением потенциала в обратном направлении, наоборот, получается большой заряд, который должен сильно уменьшить поверхностное натяжение, в результате чего полученные таким способом данные уже не попадают на кривую $\sigma - \epsilon$ (см. ниже).

Для получения кривой зависимости поверхностного натяжения от толщины слоя электролита необходимо было при одном и том же изменении поляризации, например при переходе с потенциала 1.6 на 0.6 V, получить слои различной толщины. Это удалось благодаря тому, что изменение площади соприкосновения, зависит от величины и формы сидящего на поверхности ртути пузырька. Объяснить это можно следующим образом. Маленькие пузырьки диаметром в 0.1—0.2 мм практически не деформированы под влиянием силы тяжести и имеют шарообразную форму. Большие пузырьки деформированы. Эта деформация приводит к уменьшению площади основания пузырька, которое особенно сильно выражено при малых краевых углах. Поэтому крупный пузырек изменяет площадь соприкосновения при изменении краевого угла в большее число раз, чем маленький. Например, при переходе с 1.6 на 0.6 V пузырек диаметром в 1.4 мм изменяет площадь своего основания в 160 раз, при диаметре в 0.5 мм — в 9 раз.

Впрочем, весьма вероятно, что причина этого явления несколько сложнее.

Необходимо отметить, что при нашей работе мы (в редких случаях) встречались с пузырьками, установление равновесного краевого угла у которых, при переводе пузырька от одной поляризации к другой, было очень быстрым, так что трудно было сделать соответствующие измерения. В этих случаях на кривой кинетики не получалось характерного угла. При внимательном рассмотрении площади соприкосновения такого пузырька со ртутью в микроскоп удается заметить на ней наличие линз электролита¹. Повидимому, последние образуются при попадании частиц гидрофильной пыли на границу ртути — пузырек. Поскольку мы не ставили своей задачей изучение этого явления, пузырьки с линзами электро-

¹ Образование линз на границе между ртутью и пузырьком впервые было обнаружено А. В. Городецкой.

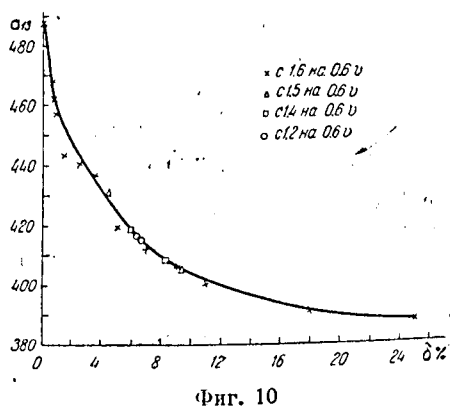
лита нами не промерялись. Можно высказать ряд соображений за то, что в остальных случаях на границе между ртутью и пузырьком не было линз субмикроскопического размера, которые могли бы остаться незамеченными.

Зависимость поверхностного натяжения σ_{12} (в дин/см) от относительной толщины слоя электролита между ртутью и пузырьком δ (в долях от толщины слоя равновесного пузырька при потенциале электрода 1.6 V) изображена на фиг. 10.

Как видно из формы этой кривой, поверхностное натяжение на границе ртуть — пузырек при практическом отсутствии заряда поверхности тем ниже, чем толще слой электролита между ртутью и пузырьком. Надо отметить, что точки этой кривой соответствуют неравновесному состоянию.

Кроме переходов с 1.6 на 0.6 V мы осуществили переходы между другими значениями потенциала.

При переводе пузырьков соответствующих размеров с поляризации 1.4 и 1.5 V на 0.6 V можно получить практически одинаковое поверхностное натяжение на границе ртуть — пузырек после перемены поляризации, т. е. одинаковую толщину слоя (на незаряженной границе). При этом площадь соприкосновения меняется в различное число раз. Например, при переводе пузырька с поляризации 1.5 на 0.6 V площадь соприкосновения изменилась в 19.5 раз, а при переводе с поляризации, напр. 1.4 на 0.6 V, она изменилась в 9.7 раз. Это свидетельствует о том, что исходная толщина слоя электролита при этих поляризациях различна. Пользуясь этими переводами пузырьков, определяем относительную толщину слоя электролита равновесных пузырьков при различных потенциалах ртути или зарядах поверхности. Для проверки мы производили измерения с пузырьками разной величины и получали одно и то же значение толщины слоя в исходном состоянии.



Обсуждение результатов

Прежде чем перейти к определению абсолютного значения толщины слоя адсорбированного раствора электролита, приведем некоторые данные, характеризующие адсорбцию паров воды на ртути.

По Айределю (7) водяные пары адсорбируются ртутью и вблизи точки насыщения понижают поверхностное натяжение на 25 абсолютных единиц.

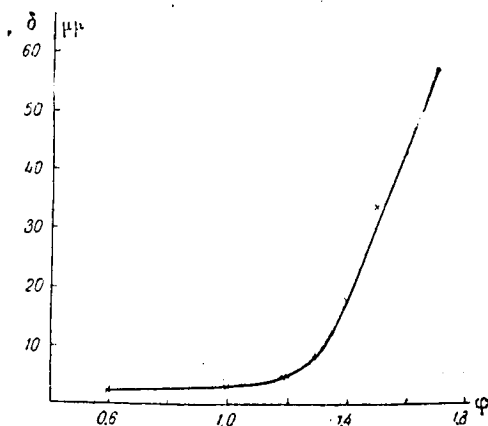
Кассель и Саллит (5) не обнаружили адсорбции паров воды на ртути

Однако, их опыты проводились при повышенной температуре (50°) и не были доведены до точки насыщения. Авторы считают вполне вероятным, что вблизи точки насыщения образуется полимолекулярный адсорбированный слой воды.

Что касается поверхностного натяжения ртуть — газ, то мы для дальнейшего примем его равным 488 дин/см — среднему значению из трех наиболее надежных определений, имеющих в литературе: 500 дин/см [Бредли (8)], 488 дин/см [Бурдон (4)] и 476 дин/см [Харкинс и Эвин (9)]. Это значение было принято в качестве начальной точки на кривой фиг. 9.

Для определения толщины слоя раствора электролита между ртутью и пузырьком в абсолютных единицах, мы предполагаем, что понижение поверхностного натяжения на 25 дин/см приблизительно соответствует образованию мономолекулярного слоя раствора. Тогда по кривой фиг. 10 находим абсолютное значение толщины слоя δ_1 для любого значения поверхностного натяжения σ_{13} на этой границе.

Надо заметить, что отсутствие точных данных о понижении поверх-



Фиг. 11

ностного натяжения при адсорбции мономолекулярного слоя раствора электролита, так же как и отсутствие точного значения поверхностного натяжения на границе ртуть — газ, может дать ошибку в определении абсолютного значения толщины слоя примерно в $1\frac{1}{2}$ — 2 раза.

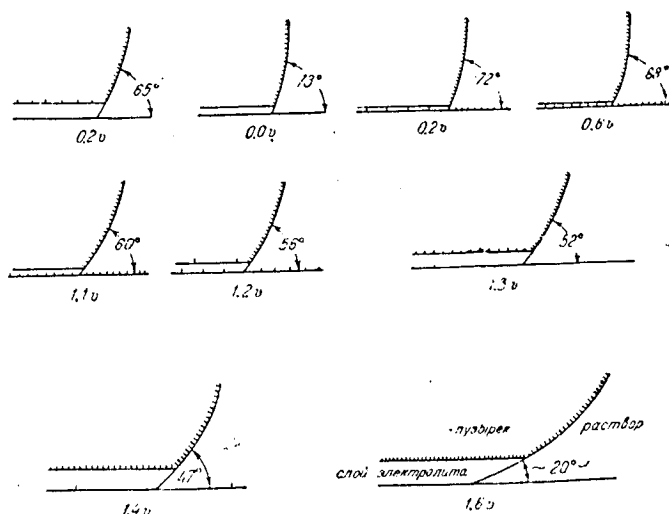
Зависимость толщины слоя раствора электролита δ_1 , выраженная в миллимикронах, от потенциала электрода представлена на фиг. 11. До потенциала

1.2 V толщина слоя мало меняется, с 1.2 V — быстро увеличивается.

Этот факт хорошо согласуется с представлением об адсорбции на границе ртуть — пузырек, развитым в первой части этой статьи. Действительно, начало адсорбции на верхней стороне слоя (см. выше) соответствует началу быстрого утолщения слоя. В области максимума электрокапиллярный слой настолько тонок (около 2.5 мμ), что его нельзя рассматривать как отдельную фазу, и адсорбция может происходить только на поверхности ртути.

При потенциале 1.6 V образуется слой толщиной примерно 40 мμ. Такой слой должен проявлять в значительной степени свойства новой фазы. Действительно, мы видели, что во всех растворах при этом потенциале наблюдается почти полная аддитивность поверхностного натяжения слоя (табл. 2).

Однако даже при толщине слоя около 200 диаметров молекулы воды, т. е. около 60 мμ (1.7 V) полная аддитивность еще не наступает, разность $\sigma_{13} - (\sigma_{12} + \sigma_{23})$ в 1 N Na₂SO₄ равна, примерно, на 3 дин/см.



Фиг. 12

Таким образом, мы имеем случай постепенного перехода адсорбционного слоя в новую фазу, при увеличении заряда поверхности.

На фиг. 12 представлена схема адсорбции молекул типа амилового спирта в слое электролита при разных потенциалах.

Выводы

1. Исследовано влияние поверхностно-активных веществ (фенола гептилового и амилового спиртов, *p*-крезола, тиомочевины и *p*-толуидина) на смачивание ртути электролитом, методом краевых углов пузырьков.
2. Найдено, что поверхностно-активные вещества увеличивают смачиваемость чистой поверхности ртути, сильнее всего в области максимума электрокапиллярной кривой.

3. Получены электрокапиллярные кривые и измерено поверхностное натяжение на границе раствор — газ в растворах 1 N Na₂SO₄, в присутствии поверхностно-активных веществ.

4. Вычислено поверхностное натяжение на границе ртуть — пузырек (σ_{13}) в тех же растворах.

5. Форма $\sigma_{13} - \varphi$ -кривых объяснена при помощи гипотезы утолщения слоя раствора электролита на границе ртуть — пузырек при увеличении заряда поверхности.

В области максимума электрокапиллярной кривой адсорбция поверхностно-активных веществ на границе ртуть — пузырек происходит не-

посредственно на ртути, наряду с адсорбцией воды и электролита. При увеличении заряда поверхности адсорбция поверхностно-активного вещества на ртути падает. Одновременно появляется адсорбция поверхностно-активного вещества на верхней границе слоя электролита, аналогичной границе раствор—газ.

6. Установлена взаимная связь между изменением площади основания пузырька, при перемене поляризации ртути, и величиной краевого угла, получающегося в первый момент после изменения поляризации. Эта связь объяснена под пузырьком, при помощи определенных предположений, касающихся растяжения слоя раствора электролита, и использована для приближенного измерения толщины этого слоя.

Выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Институт физической химии им. Л. Карпова.

Москва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин, Городецкая, Кабанов и Некрасов, Журн. физ. химии, 3, 351, 1932; 4, 529, 1933.
2. Фрумкин, Успехи химии, 2, 1, 1933.
3. Möller, Z. phys. chem., 65, 226, 1908.
4. Burdon, Tr. Far. Soc., 28, 866, 1932.
5. Neugowsky, Z. El., 37, 779, 1931; Frumkin и Bruns, Acta phys. 1, chim., 232, 1934. Ilkovic, Coll. Tchecosl., 8, 1936.
6. Гоу, Ann. chim. phys. (7), 29, 145, 1903; Фрумкин А., Электрокапиллярные явления, Одесса, 1919.
7. Iredale, Phil. Mag., 48, 182, 1924.
8. Bradley, J. phys. chemistry, 38, 231, 1934.
9. Harkins a. Ewing, J. Am. chem. Soc., 42, 539, 1920.

B. KABANOV and N. IVANISCHENKO. ELECTROCAPILLARY PHENOMENA AND THE WETTING CAPACITY OF METALS

SUMMARY

1. An investigation has been made of the influence of surface active substances (phenol, heptyl and amyl alcohol, as well as *p*-cresol, thiourea and *p*-toluidine) upon the wetting of mercury by electrolyte, the method of contact angles of bubbles being used.

2. It has been found that surface active substances increase the wettability of the clean surface of mercury, especially in the sphere of the maximum of electrocapillary curve.

3. Electrocapillary curves and the surface tension in the same solutions was measured. From these data the interfacial tensions at the mercury—bubble boundary (σ_{13}) have been calculated.

5. The form of the σ_{13} — φ -curves is explained by means of the hypothesis of a thickening of the film of electrolyte solution at the boundary mercury—bubble when the surface charge is increased.

In the maximum of the electrocapillary curve, the adsorption of surface active substances at the mercury-bubble boundary takes place directly on the mercury, alongside with the adsorption of water and electrolyte. When potential jump is increased, the adsorption of the surface active substance on the mercury decreases. A simultaneous adsorption of the surface active substance takes place at the upper boundary of the electrolyte film, analogous to the boundary solution—gas.

6. A mutual connection has been established between the change of the bubble base area with the altered polarization of the mercury, and the size of the contact angle obtained at the first moment after the change of polarization. This connection is explained by the presence of a film of electrolyte solution under the bubble of varying thickness and is utilized for an approximate measuring of the thickness of this film.

7. It has been found that in the case of potentials approaching the maximum of electro-capillary curve, the thickness of the film equals approximately 2.5 m μ ; at a potential 1.2 V the film begins to thicken rapidly, and at 1.7 V reaches about 60 m μ .