

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ МЕТАЛЛОВ

II. ИЗМЕРЕНИЕ КРАЕВЫХ УГЛОВ НА ПЛАТИНЕ, ЦИНКЕ, СЕРЕБРЕ, ГАЛЛИИ, АМАЛЬГАМЕ ТАЛЛИЯ*

А. Городецкая и Б. Кабанов

Измерение краевого угла пузырька водорода на твердых и жидких металлах в растворах электролитов при разных поляризациях.

Определение положения максимума краевого угла для Pt, платинированной Hg, Ag, Ga, амальгамы Tl.

Экспериментальная часть

При определении краевых углов на твердых металлах наибольшую трудность представляет получение гладкой поверхности металла, на которой пузырек мог бы беспрепятственно двигаться и по возможности не давал бы явления гистерезиса.

Как показал опыт, обычная полировка не достигает цели, повидимому, вследствие недостаточной чистоты поверхности.

Наиболее удовлетворительные результаты дали поверхности, полученные следующими способами: раскалыванием монокристалла (Zn), высаживанием металла на полированное стекло (Ag) и, наконец, употреблением прокатанной и прокаленной фольги (Pt). Мы полагаем, что в случае поликристаллических материалов большое значение имеет также параллельная ориентировка кристаллитов.

Но даже и с лучшими из полученных нами поверхностей нам не удавалось целиком избавиться от гистерезиса и добиться полной воспроизводимости. При повторном измерении одной и той же кривой подвижность пузырька заметно уменьшалась, кривая делалась более плоской.

Рис. 1 дает яркий пример этого явления, наблюдавшегося нами на монокристалле Zn. Стрелки указывают, в какой последовательности менялась поляризация.

Наибольшая потеря подвижности на всех металлах происходит при анодной поляризации; сильная катодная поляризация до некоторой степени восстанавливает подвижность.

При крайних катодных поляризациях величина краевых углов делается одинаковой для различных пузырьков даже и на недостаточно гладкой и однородной поверхности, что также указывает на увеличение подвижности пузырька при катодной поляризации. В качестве примера можно привести кривые, полученные с тремя различными пузырьками на неудачном сколе монокристалла Zn (рис. 2), на котором пузырьки не имели достаточной подвижности. Кривые при различном наклоне имеют все же одинаковый знак изменения краевого угла с поляризацией.

Можно предполагать, что на идеально гладкой и чистой поверхности металла, приближающейся по своим свойствам к поверхности жидкости, кривая краевых углов, сохраняя тот же общий характер, должна была

* 1 ч., I, см. „Sov. Phys.“, 1, 269 (1932).

бы обнаруживать еще более значительные изменения краевых углов, чем наблюдаемые нами.

Кривые, приводимые ниже (кроме Zn), представляют среднее из нескольких измерений, причем при анодных поляризациях углы на отдельных образцах различались на $5-6^\circ$, а при катодных — не более чем на $2-3^\circ$.

Однако у нас имелись образцы, на которых пузырьки не обнаруживали достаточной подвижности — краевые углы почти не менялись при поляризации. Результаты, полученные с такими образцами, нами отбрасывались.

Описание прибора для измерения было приведено в части 1. Раствор предварительно подвергался длительному электролизу для удаления следов тяжелых металлов с платиновым катодом и насыщался H_2 , а затем в него опускалась пластинка исследуемого металла. К пластинке была прикреплена проволока из того же металла, укрепленная с помощью полусферового шлифа, как это показано на рис. 3. Такое устройство позволяло перемещать и располагать горизонтально гладкую поверхность металла (при наших измерениях обращенную всегда вниз), оставляя прибор герметически закрытым.

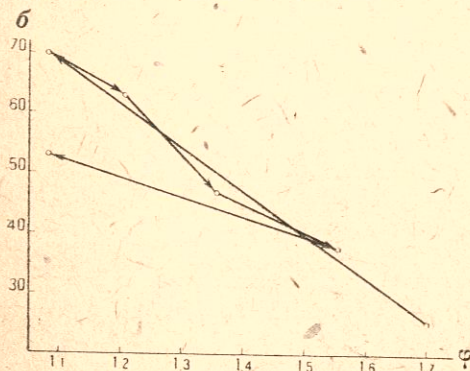


Рис. 1.

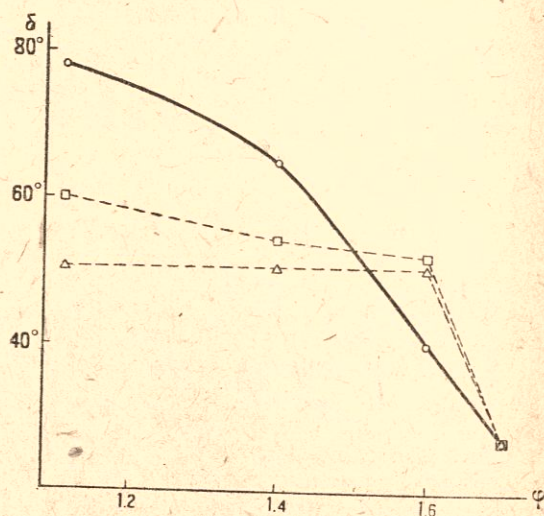


Рис. 2.

Краевые углы измерялись, как описано в части 1, или вычислялись по диаметру пузырька (обычно $0,2-0,3$ мм) и диаметру его основания, определенным с помощью окулярмикрометра.

Для предохранения от окисления металл с момента погружения его в раствор находился под сильной катодной поляризацией, близкой к потенциалу выделения H_2 . Поляризация, при которой производились измерения, накладывалась лишь на короткое время, необходимое для того, чтобы установилось постоянное значение краевого угла.

Все приведенные значения потенциала означают катодные поляризации, измеренные относительно нормального каломельного электрода.

Платина

На платине подвижность пузырьков газа оказалась лучшей, чем на других исследованных твердых металлах. Заметная подвижность пузырьков была обнаружена на неполированной платиновой жести ($0,3$ мм), предварительно прокаленной. Прокаливание до оплавления толстой платиновой проволоки в вакууме и в атмосфере водорода, пропусканием через проволоку электрического тока, дало лишь небольшое увеличение подвижности.

Наилучшая подвижность наблюдается на хорошо (до зеркального блеска) прокатанной платиновой фольге ($0,015$ мм). Повидимому, скольже-

нию стенок пузырька по поверхности металла благоприятствует единообразная ориентировка кристаллов металла на поверхности, появляющаяся в результате прокатки.

Наибольшая подвижность получалась при следующем методе производства измерений. Электрод сначала поляризовался до сильной катодной поляризации (близкой к потенциалу выделения водорода), затем ему возможно быстро, примерно в течение секунды, сообщался тот потенциал, при котором производилось измерение краевого угла пузырька. В таких условиях получались наиболее воспроизводимые результаты. Действие катодной поляризации на последующую подвижность пузырька при переходе к другим потенциалам объясняется, вероятно, отчасти восстановлением окисной пленки, отчасти дезадсорбцией следов органических загрязнений, скопленных на металле.

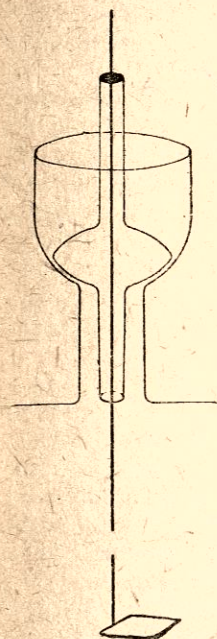


Рис. 3.

Данные, приведенные в табл. 1 (1-я и 2-я строка) и на рис. 4 (кривая а), были получены на хорошей платиновой фольге при резких переменах потенциала. Электрод предварительно промывался и прокаливался в пламени бунзеновской горелки. Строчка 1 в табл. 1 и кривая а на рис. 4 дают средние значения краевых углов из пяти серий измерений. Расхождение между отдельными опытами в среднем 2—3°. Подкисление раствора (табл. 1, 2-я строчка) не дает заметного сдвига максимума кривой, который лежит при потенциале 0,00—0,02 V, т. е. примерно на полвольта аноднее, чем у ртути.

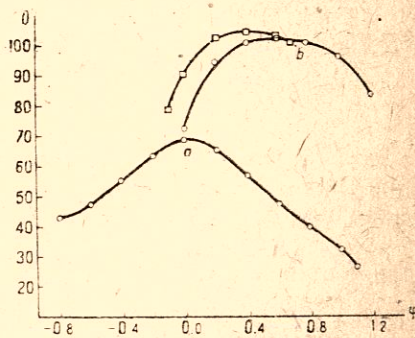


Рис. 4.

ТАБЛИЦА 1
Краевые углы пузырьков водорода на Pt

Потенциал . . .	-0,8	-0,6	-0,4	-0,2	-0,0	+0,2	+0,4	+0,6	+0,8	+1,0	Примечания
В 1 N Na ₂ SO ₄ . (средние данные)	43°	47°	55°	63°	68°	65°	56°	47°	39°	32°	Перед каждым измерением электрод поляризовался до 1,0 V, в кислом растворе до 0,6 V
2 В 1 N Na ₂ SO ₄ + + 0,1 N H ₂ SO ₄ . (одна серия измерений)	42°	48°	51°	62°	68°	63°	55°	45°	—	—	
3 В 1 N Na ₂ SO ₄ под- кисл. . . (0,001 N H ₂ SO ₄) (одна серия измерений)	—	—	—	—	—	↓ 64°	→ 54°	→ 45°	→ 38°	→ 30°	Потенциал менялся в порядке, указанном стрелками, начиная со значения 1,0
									38° ←		

В других исследованных растворах положения максимума определить не удалось. Так, в 1 N H₂SO₄ подвижность оказалась недостаточной, веро-

ятно, вследствие того, что из-за выделения водорода нельзя было давать значительных катодных поляризаций для очищения поверхности. В 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01$ или 0,1 N NaOH также не удалось определить положение максимума. Надежные результаты получились только в конце катодной ветви кривой, где при 1,0 V краевой угол оказался равным 30° , а при 1,3 V — 15° .

В приведенных кривых все точки, кроме крайней, катодной, были получены путем перехода от меньших углов к большим. Для того чтобы выяснить, насколько измеренные углы соответствуют равновесным значениям, было интересно произвести измерения при переходе от больших углов к меньшим. Такие измерения нам удалось произвести в области катодной ветви кривой (табл. 1, строчка 3). Полученные данные показывают, что в случае платины мы имели дело с углами, весьма близкими к равновесным, по крайней мере на катодной ветви. Надо заметить, что при измерениях на платине подвижность пузырьков не уменьшается в течение многих часов, конечно, при условии соблюдения соответствующих мер предосторожности, как полное отсутствие кислорода в растворе и периодическая катодная поляризация электрода в течение нескольких минут.

Все приведенные измерения производились в атмосфере водорода и с пузырьками водорода. Присутствие пузырька водорода на платиновом электроде при потенциалах более анодных, чем естественный потенциал платины в атмосфере водорода, ведет, конечно к неравновесным состояниям. Это выражается, между прочим, и в том, что при анодных поляризациях пузырек медленно уменьшается — вследствие исчезновения водорода.

Для выяснения возможного влияния этого процесса на краевой угол были произведены измерения, в которых водород был заменен азотом, тщательно очищенным от кислорода. Пузырек азота сажался механически на нижнюю поверхность электрода. В этих условиях подвижность пузырька азота в области катодной ветви и при потенциалах, при которых водород еще не выделялся, оказалась почти такой же, как и пузырька водорода. При потенциалах аноднее нуля пузырьки азота теряли подвижность.

На катодной ветви до самого максимума в пределах ошибки опыта, для пузырька азота были получены почти такие же величины краевых углов, что и для пузырька водорода (для первых углы на $1-2^\circ$ меньше, чем для вторых). Это показывает, что по крайней мере в этой части кривой влияние электродного процесса на краевой угол незначительно и подтверждает правильность найденного положения максимума (0,0 V).

По неопубликованным данным, полученным в нашей лаборатории Шлыгиным, потенциал нулевого заряда платинированной платины, определенный адсорбционным методом, равен 0,15 V, т. е. несколько отличается от найденного нами значения. Это расхождение может быть объяснено различием в состоянии поверхности металла в случае гладкой и платинированной платины. Кроме того, возможно, что строение двойного слоя на поверхности платины при данном потенциале может быть различно в зависимости от способа изменения потенциала, которое в наших опытах производилось поляризацией, в опытах же Шлыгина — вытеснением водорода кислородом. Такая неопределенность связана с тем, что потенциал платинового электрода зависит, вероятно, не только от наличия двойного слоя, но и от присутствия адсорбированных газов. Эти явления продолжают исследоваться в нашей лаборатории и окончательные выводы могут быть сделаны только после завершения этих опытов.

Наблюдаемое нами значительное уменьшение подвижности пузырьков азота при потенциалах более анодных, чем 0,0 находится, вероятно, в связи с образованием окисной пленки, которая получается при анодной поляризации платины (Bowden). Присутствие водородного пузырька, вероятно, затрудняет образование окисной пленки, что дает возможность продолжать измерения краевых углов и в области анодной ветви кривой.

Платинированная ртуть

Как известно, платина весьма мало растворима в ртути. Электролизом можно выделить платину на поверхность ртути; так как образующиеся тонкие слои платины обладают свойствами твердого тела, то можно себе представить, что они плавают в виде островков по поверхности ртути, или покрывают ее в виде твердой корки, покрытой трещинами.

Такая поверхность, очевидно, должна иметь поверхностное натяжение чистой ртути, так как при увеличении поверхности будет увеличиваться только та часть ее, которая не покрыта платиной. Смачиваемость на такой поверхности должна отличаться от смачиваемости чистой ртути, так как края пузырька частично проходят по поверхности кристаллов платины.

ТАБЛИЦА 2

Металл	Электролит	Максимум кривых краевых углов	Максимум электрокапиллярных кривых
Hg	1 N H ₂ SO ₄	0,58	0,52
Hg	0,01 N H ₂ SO ₄	0,53	0,49
Hg платинированн.	0,1 N H ₂ SO ₄	0,43	0,48
Платина	1 N Na ₂ SO ₄ + + 0,1 N H ₂ SO ₄	0,0	—

На опыте было найдено (рис. 4, с), что максимум δ — φ -кривой на платинированной ртути действительно смещен и лежит между максимумами для чистой ртути и для платиновой фольги.

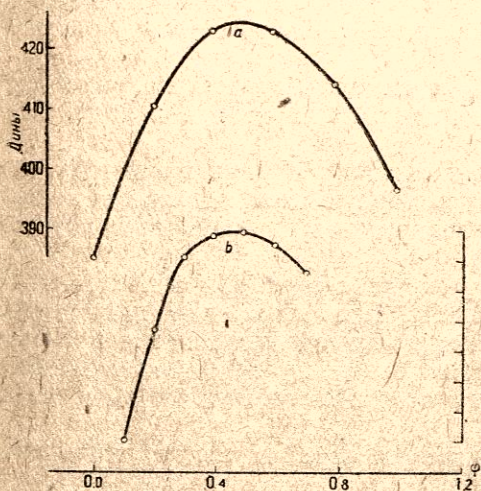


Рис. 5: *a*—цинк Кальбаума, *b*—цинк Нью Дж. Компани.

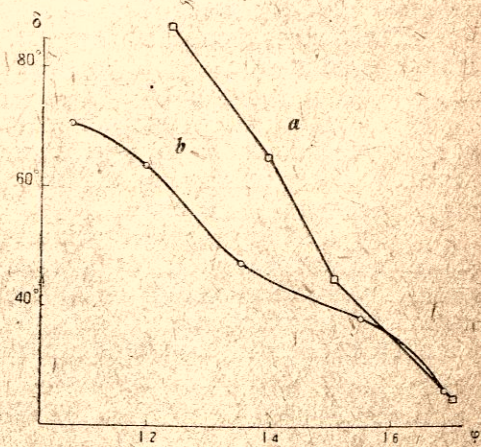


Рис. 6.

Электрокапиллярная кривая платинированной ртути была определена по изменению высоты плоской капли платинированной ртути в нашем приборе (абсолютные значения величины поверхностного натяжения при этом не определялись). Как видно из табл. 2 и рис. 5, *b*, максимум этой кривой не смещен (в пределах ошибки опыта) по сравнению с максимумом чистой ртути (рис. 5, *a*).

Монокристаллы Zn

Для получения поверхности раскола палочка монокристалла покрывалась парафином, охлаждалась жидким воздухом, раскалывалась под действием электролита и быстро переносилась в сосуд для измерения.

В нашем распоряжении находилось 2 монокристалла, изготовленных из цинка Кальбаума в Физико-техническом институте в Ленинграде в лаборатории проф. И. В. Обреимова, и 1 монокристалл, изготовленный из особенно чистого возогнанного цинка Нью Джерси Цинк Компани в Уральском физико-техническом институте в лаборатории проф. Я. Г. Дорфмана.

Оказалось, что пузырьки обнаруживали на цинке подвижность только в подкисленных растворах электролитов, в нейтральных же растворах поверхность скола делалась быстро матовой, покрываясь пленкой окислов.

Результаты, полученные в растворе $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$, подкисленном H_2SO_4 , приведены на рис. 6. К сожалению, удалось получить только нисходящую ветвь кривой, так как при более анодных поляризациях пузырьки теряют подвижность.

В растворе KI пузырек теряет подвижность, в растворе H_2SO_4 $0,01\text{ N}$ и 1 N кривые не могли быть измерены, вследствие сильного выделения водорода при опускании металла в раствор, но можно было определить, что пузырьки сидят в этих растворах под углом в $88\text{--}86^\circ$ при потенциале, равном $0,98\text{ V}$.

Серебро

Как было указано выше, обычные методы полировки не дают поверхности, пригодной для измерений. Хорошая поверхность серебра была получена нами осаждением серебряного зеркала химическим путем (восстановление сегнетовой солью аммиачного раствора AgNO_3) на оптически гладкой стеклянной пластинке. Стеклянная пластинка переносилась в цинистую ванну, где слой серебра доводился электролизом до толщины в $0,01\text{--}0,02\text{ мм}$. После этого серебряная пленка быстро отдиралась со стекла, прикреплялась к серебряной пластинке и погружалась в раствор, налитый в сосуд для измерения.

Как показал опыт, пузырьки приобретают подвижность на такой пластинке только после предварительной катодной поляризации в подкисленном растворе в продолжение $\frac{1}{2}\text{--}1$ часа.

Во время измерения поляризация изменялась по тому же методу, что и в случае платины, причем каждая точка получалась непосредственным переходом от максимальной катодной поляризации к той, при которой производилось измерение.

На рис. 7 приведены кривые, полученные с серебром в нейтральном (а) и в подкисленном (б) растворе Na_2SO_4 . При этом, для того чтобы снять кривые на одной и той же пластинке, измерения сначала производились в подкисленном растворе, а затем без доступа воздуха в прибор, раствор был нейтрализован прибавлением отмеренного количества щелочи, заранее насыщенной водородом.

Как видно из рис. 7, максимум кривой серебра лежит, примерно, при $-0,3\text{ V}$.

В щелочном растворе пузырек имеет меньший краевой угол, чем в нейтральном, но быстро теряет всякую подвижность, так что кривую снять не удалось.

Подвижность пузырька и воспроизводимость опытов на серебряном зеркале хуже, чем на цинке, и можно сказать с уверенностью, что равновесные краевые углы пузырька на идеально гладкой поверхности серебра в области восходящей ветви и максимума должны быть заметно больше наблюдаемых нами. В некоторых отдельных случаях нам удавалось получать краевые углы порядка $65\text{--}67^\circ$.

Нами было исследованно также влияние Cl^- -иона на $\delta - \varphi$ -кривую. После измерения в растворе Na_2SO_4 к последнему добавлялся концентрированный раствор KCl , насыщенный водородом, так что весь раствор в конечном счете оказывался $1/2 N$ по отношению к KCl . В первый момент после добавления KCl краевой угол пузырька, сидящего на поверхности металла, заметно уменьшается (с $45,5$ до 33°), но затем опять увеличивается почти до прежнего значения. Можно думать, что Cl^- -ион не проникает сразу в пленку под пузырьком и равновесие устанавливается лишь постепенно. Заметного различия в равновесной адсорбции Cl^- -иона на свободной поверхности серебра и в пленке под пузырьком мы не обнаружили.

Дальнейшие измерения в этом растворе не могли быть произведены, вследствие того, что пузырек быстро терял свою подвижность.

Жидкий галлий

На поверхности жидкого металла пузырек обладает значительно большей подвижностью, чем на твердом, и явления гистерезиса, наблюдаемые на твердых поверхностях, здесь почти отсутствуют.

Несмотря на крайне легкую окисляемость галлия, нам удавалось получить чистую поверхность металла, вливая его через капиллярную воронку в раствор, насыщенный водородом, и сливая затем несколько раз верхний слой металла.

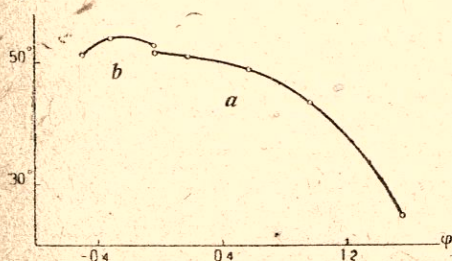


Рис. 7: *a* — нейтр. $p - p$ $1/N \text{ Na}_2\text{SO}_4$;
b — подкисл. $p - p$ $1/N \text{ Na}_2\text{SO}_4$

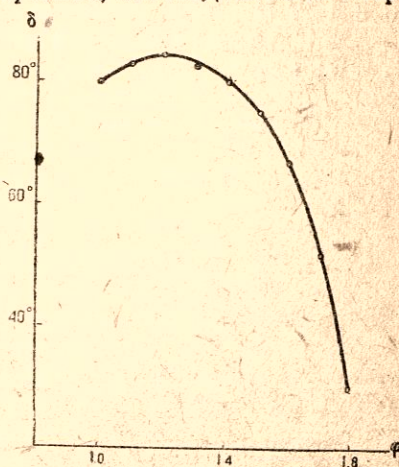


Рис. 8.

Измерения производились при 35° , раствор нагревался снизу электрическим нагревателем.

$\delta - \varphi$ -кривые, полученные с раствором $1 N \text{ KCl} + 1/100 N \text{ HCl}$, приведены на рис. 8.

Максимум кривой соответствует приблизительно $1,2 V$, в то время, как максимум электрокапиллярной кривой для раствора $\text{KCl} + 1/10 N \text{ HCl}$ лежит при потенциале $0,9$, т. е. значительно анодное.

При более анодной поляризации, например $0,7 V$, краевой угол резко уменьшается (до 21°). Как уже было указано в работе А. Фрумкина и А. Городецкой, при этих потенциалах происходит постепенное образование пленки гидрата окиси на свободной поверхности металла. Уменьшение краевого угла, очевидно, находится в связи с этим явлением. Пленка становится видимой в нашем растворе при поляризации $0,9 V$, но весьма вероятно, что она начинает образовываться уже при поляризациях $1,1 - 1,0 V$. Возможно, что в условиях этих измерений образование пленки наступает раньше, чем в капиллярном электрометре. Это могло бы объяснить смещение максимума в катодную сторону.

В нейтральном растворе нельзя было произвести измерение вследствие образования окисной пленки и потери подвижности.

В щелочном растворе удалось измерить значения δ при $\varphi = 1,6$ и $1,8$; они равнялись соответственно 60 и 25° .

Из $\delta - \varphi$ -кривой была вычислена $\sigma_{13} - \varphi$ -кривая по формуле, указанной в 1 ч. (σ_{13} — пограничное натяжение на границе металл/пузырек).

Значения пограничного натяжения металл/раствор были взяты из электрокапиллярной кривой, приведенной в прежней работе *. $\sigma_{13} = \varphi$ -кривая имеет в случае галлия тот же характер, что и в случае ртути (рис. 9).

С твердым галлием не удалось произвести измерения. Несмотря на очень медленное охлаждение, продолжавшееся несколько часов, поверхность застывшего металла не получалась достаточно гладкой.

Амальгама Тl

Электрокапиллярные измерения с амальгамой Тl различных концентраций были произведены нами ранее (в упомянутой работе) *.

В этой работе была измерена кривая изменения краевого угла с поляризацией для 41% амальгамы Тl в растворах $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 1/100\text{ N H}_2\text{SO}_4$ и в $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 1/100\text{ N NaOH}$ (рис. 10).

Максимум этих кривых лежит, примерно, при $\varphi = 0,95$ и, следовательно, хорошо совпадает с максимумом электрокапиллярной кривой ($0,93$).

Как видно из рис. 10, кривая для щелочного раствора (b) в области, доступной для измерений, лежит, примерно, на $20-23^\circ$ ниже, чем для кислого (a).

При измерении со ртутью нами наблюдалось подобное же влияние OH' -иона, правда, значительно более слабо выраженное (краевой угол при подщелачивании раствора уменьшался не более, чем на 5°).

Этот эффект объяснялся нами отрицательной адсорбцией щелочи в пленке под пузырьком. В случае амальгамы Тl эффект, однако, слишком велик, чтобы его можно было объяснить таким образом.

Можно было бы еще предположить, что в присутствии OH -иона происходит уменьшение поверхностного натяжения на границе металл/раствор вследствие образования адсорбционной или химически связанной пленки гидрата окиси.

Как известно, измерения с капиллярным электрометром не обнаруживают подобного эффекта; на границе металл/раствор пограничное натяжение в интересующем нас интервале поляризации не зависит от P_H раствора ни в случае ртути, ни в случае амальгамы таллия.

Возможно, однако, что окисная пленка, не возникающая на мениске в капиллярном электрометре, все же образуется при иных условиях опыта, которые имеются при измерениях краевого угла.

Нам казалось поэтому целесообразным произвести измерения пограничного натяжения амальгама/раствор в тех же условиях, в которых производилось измерение краевого угла.

С этой целью мы воспользовались методом плоских капель. Фикси-

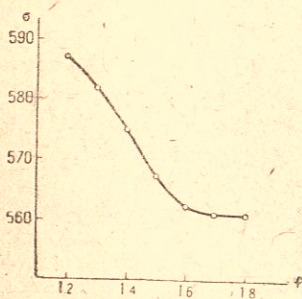


Рис. 9.

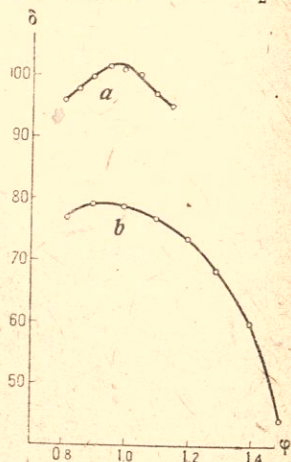


Рис. 10: a — кислый $p - p'$; b — щелочной $p - p'$.

* Frumkin и, Gorodetzkaia, Z. phys. Chem, 136, 215, 451, (1928).

ровав определенную высоту капли в подкисленном растворе при постоянном потенциале, мы осторожно выливали на поверхность металла $0,5 \text{ см}^3$ 6 N щелочи, насыщенной H_2 .

В первый момент капля немного поднималась, но затем сейчас же опускалась точно до прежней высоты.

Опыт был повторен нами несколько раз при потенциале $1,2 \text{ V}$ со всеми возможными предосторожностями. Таким образом пограничное натяжение амальгама/раствор и в этих условиях не меняется существенным образом при переходе от кислого раствора к щелочному и разница в величине краевых углов остается пока необъясненной.

σ_{13} — ϕ -кривые для подкисленного (а) и подщелоченного (b) растворов изображены на рис. 11.

В нижеследующей таблице приведены значения потенциала, соответствующие максимуму краевого угла для различных металлов, полученные нами.

Из этой таблицы видно, насколько далек от истины вывод Меллера о совпадении положения этих максимумов для различных металлов.

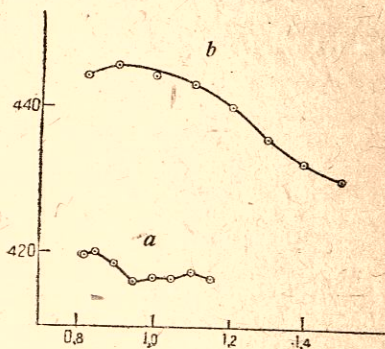


Рис. 11: а — подкисл. р — р;
b — подщелочн. р — р

Выводы

1. Были произведены измерения краевых углов пузырьков водорода на металлах в растворах электролитов при различных поляризациях.
2. Были получены σ — ϕ -кривые на жидких металлах Ga и амальгаме Ti на твердых Pt, Zn, Ag и на платинированной ртути.
3. Значения потенциалов, соответствующие максимуму краевого угла, сопоставлены с потенциалами максимума электрокапиллярной кривой в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Металл	Раствор	Потенциал, соответств. максимуму краев. угла	Потенциал соответств. максимуму электро-капиллярн. кривой
Ртуть	$1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ подкисл.	0,56	0,48
Платина	$1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ подкисл.	0,0	—
Платинир. ртуть	$0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	0,43	0,48
Серебро	$1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ подкисл.	—0,3	—
Галлий	$1 \text{ N KCl} + 1 \text{ N HCl}$	1,2	0,9
Амальга Ti	$1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ подкисл.	0,95	0,93

4. Для Pt и Ag максимум кривой краевых углов лежит близко к точке нулевого заряда, найденной адсорбционными методами.

Приносим благодарность А. Н. Фрумкину за руководство работой и ценные указания при выполнении этой темы.