

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ МЕТАЛЛОВ
ЭЛЕКТРОЛИТАМИ. I

А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов и Н. Некрасов

Зависимость между разностью потенциалов раствор—ртуть и краевым углом на границе раздела трех фаз: водного раствора, ртути, газа и водного раствора, ртути, масла.

Адсорбционный слой на поверхности раздела между ртутью и пузырьком газа. Применимость уравнения Неймана. Связь с проблемой флотации.

Неоднократно производились отдельные измерения величин краевых углов на границе раздела трех фаз: раствора — металла — газа и наблюдалась зависимость величины краевых углов от предварительной обработки металла. Однако систематические исследования в этой области немногочисленны. По Карверу и Говорка¹ смачиваемость металлов полная, так как капиллярное поднятие в металлической трубке имеет такую же величину, как и в стеклянной.

Особое внимание обращалось на распространение различных жидкостей на ртути. Однако произведенные измерения² не дают возможности сделать заключение о равновесном значении краевого угла, так как не принимались меры к тому, чтобы несмоченную часть поверхности ртути привести в равновесие с насыщенным паром данной жидкости.

Смачиваемость, как известно, зависит от величины пограничного натяжения металл — раствор. Для случая ртути в этом отношении имеется значительный экспериментальный материал, к которому ниже мы еще вернемся³. Единственное исследование, содержащее непосредственное систематическое измерение краевых углов на границе металл — раствор, принадлежит Меллеру.

В работе Меллера⁴ обстоятельно рассматривается вопрос о зависимости между краевым углом и перенапряжением. Что касается собственно проблемы краевых углов, то Меллер приходит к следующим выводам.

Краевой угол (рис. 1) закономерно изменяется с поляризацией. Определенному значению поляризации соответствует максимум краевого угла.

¹ Carver a. Hovorka, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 1325 (1925).

² Ср., например, B. Burdon a. Oliphant, Trans. Far. Soc., 29, 205 (1927). B. Burdon, Proc. Phys. Soc. 38, 1926; Harkins a. Feldman, J. Am. Chem. 44, 2680 (1922).

³ Harkins a. Gräffon, Journ. Am. Chem. Soc., 42, 2534 (1920); Harkins a. Ewing, ibid., 539; Gouy, Ann. chim. et phys. (8), 9, 75 (1906).

⁴ Möller, Ann. Phys. (4) 27.665 (1908); ZS. phys. Chem., 65 226 (1908).

Это явление было объяснено Меллером на основе известного соотношения (треугольник Неймана):

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}, \quad (1)$$

где σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} пограничные натяжения на границе металл — раствор, металл — газ и раствор — газ. При изменении потенциала по Меллеру, величины σ_{13} и σ_{23} остаются постоянными, а σ_{12} изменяется по законам электрокапиллярных явлений.

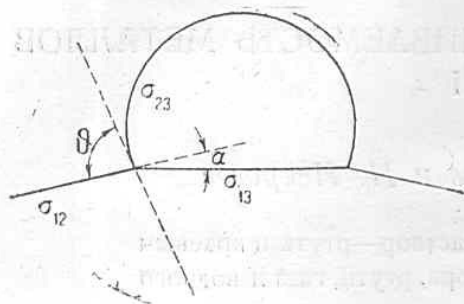


Рис. 1.

Максимум электрокапиллярной кривой соответствует максимуму кривой краевых углов. Последний, по Меллеру, лежит для всех исследованных металлов (Hg, Ag, Ni, Cu) при одном и том же значении потенциала $\varphi = 0,38$ против 0,1 норм. водородного электрода (обозначения Меллера) при условии, что растворы не содержат комплексообразующих веществ, в присутствии которых максимум сдвигается в сторону положительных значений. Меллер считает, что его результаты подтверждают классическую теорию электрокапиллярных явлений. В этом смысле работа Меллера цитируется во многих учебниках.

Так как потенциал 0,1 норм. водородного электрода приблизительно на 0,35 катоднее потенциала нормального каломельного электрода, то один из нас¹ принимал, что нулевая точка Меллера лежит на $0,35 + 0,38 = 0,73$ катоднее потенциала нормального каломельного электрода. Обозначим это выражением $\varphi_{\max} = 0,73$. В цитированной работе отмечено, что эта величина заметно отличается от величины, определенной для ртути при помощи капиллярного электрометра (приблизительно 0,50). При ближайшем рассмотрении статьи Меллера оказалось, однако, что приведенный пересчет, очевидно, неверен, и что соответствие между меллеровским и обыкновенным электрокапиллярным максимумами гораздо хуже. Именно, величина φ у Меллера означает перенапряжение и изменяется параллельно с разностью потенциалов раствор — металл, а не металл — раствор. Отрицательные значения соответствуют не катодной, а анодной поляризации. Это толкование соответствует и указанию Меллера о смещении положения максимума в присутствии комплексообразующих электролитов, так как в последнем случае значения $\varphi_{\max}$, по Меллеру, становятся более положительными.

Итак, несмещенный максимум должен был бы, по Меллеру, лежать на $0,38 - 0,35 = 0,03$ аноднее потенциала нормального каломельного электрода. Можно отметить, что это заключение безусловно не соответствует действительным соотношениям и что здесь имеется какая-то ошибка в передаче результатов наблюдения, так как в действительности (см. ниже) в случае ртути максимум краевых углов достаточно хорошо соответствует максимуму поверхностного натяжения, измеренному при помощи капиллярного электро-

¹ Frumkin, Erg. der ex. Naturwiss., 7,270 (1928).

метра, именно лежит около $\varphi = 0,5^1$. За отсутствием надежной отправной точки мы должны, однако, отказаться от дальнейшего обсуждения статьи Меллера.

Наш интерес к этой проблеме был возбужден указанием, что максимумы краевых углов для всех металлов лежат при одном и том же значении потенциала. В ряде работ нашей лаборатории² было показано, что положение нулевой точки заряда, соответствующей максимуму электрокапиллярной кривой, всецело зависит от природы металла. Это заключение объясняет известное противоречие между нулевыми точками Бенневица-Биллитцера и Нернста-Оствальда и прямо противоречит результату, полученному Меллером. Поэтому, нам казалось целесообразным проверить результаты опытов последнего.

Кроме того, исследование краевых углов на границе металл — раствор представляет интерес и в связи с проблемой флотации, а также в связи с вопросом выделения пузырьков при электролизе. Зависимость между краевыми углами и адсорбцией растворенных веществ была в последнее время исследована Ребиндером³. Однако его наблюдения по большей части относятся к неметаллическим поверхностям. В случае металлов измерения могут быть проведены при различной поляризации, что дает большее разнообразие условий адсорбции.

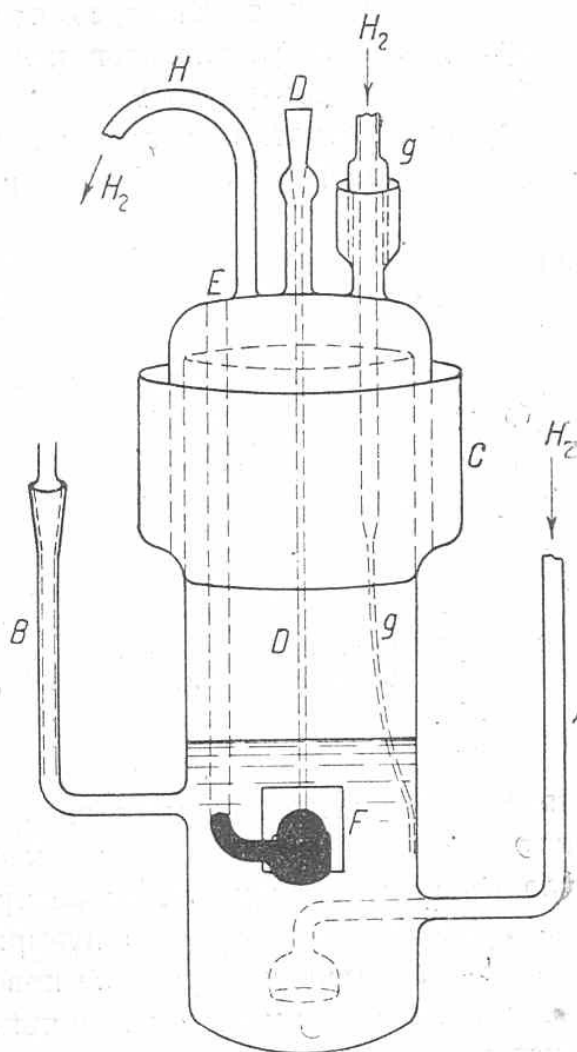


Рис. 2.

Методика. Неорганические электролиты

Необходимо было выяснить вопрос, дают ли измерения краевых углов результаты, которые в отношении положения максимума сравнимы с прямыми определениями пограничного натяжения. Для этого сначала было произведено более тщательное изучение свойств поверхности ртути. С небольшими изменениями была применена методика Меллера (рис. 2).

¹ Буквой φ в дальнейшем мы обозначаем катодную поляризацию, измеренную против нормального каломельного электрода. Увеличение φ означает, следовательно, увеличение разности потенциалов раствор — металл.

² Frumkin и Gorodetzkaia, Z. phys. Chem., 136, 215, 451 (1928);

Фрумкин и Сервис, Журн. физ. хим., 1, 52 (1930);

Frumkin, Coll. Sim. Ann., 89 (1930); Брунс и Фрумкин, Журн. физ. хим., 1, 219 (1930);

Проскурнин и Фрумкин, Журн. физ. хим., 3 (1932).

³ Журн. физич. хим., 1, 553 (1930); Таубман, ibid., 563.

Раствор и ртуть приходили в соприкосновение только со стеклом, так что возможность загрязнения была сильно уменьшена. При помощи трубки *E* поверхность ртути создавалась под раствором. Предварительные опыты показали, что для результатов измерения безразлично, посажен ли пузырек на поверхность ртути механически или выделен электролизом; также мы не нашли заметной разницы между поведением пузырька водорода и воздуха. Основные измерения были произведены с пузырьками водорода,

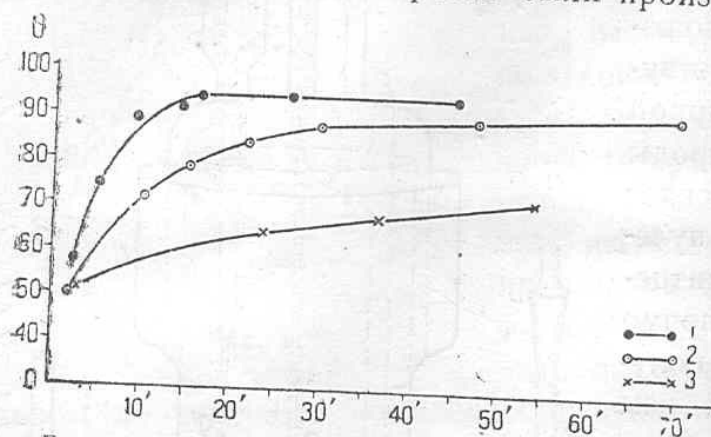


Рис. 3. Изменение краевого угла со временем.
1 диаметр пузырька 0,2 мм.
2 " " 0,4 мм.
3 " " 1,7 мм.

посаженными механически. Для посадки пузырька чистый электролитический водород пропусклся через трубку *g*, конец которой был погружен в ртуть. При потенциалах ртутного электрода, при которых пузырьки имеют значительный краевой угол, пузырек легко прилипает к поверхности ртути. Величина краевого угла θ отсчитывалась субъективно при помощи горизонтального микроскопа с нитью, снабжен-

ного кругом, разделенным на градусы. Наблюдение производилось через покровное стекло, прилепленное к сосуду снаружи при помощи кедрового масла. В некоторых случаях также производились фотографические снимки, на которых измерялись углы пузырька.

После посадки пузырька на поверхность, краевой угол быстро увеличивается, пока не достигнет величины, которая практически уже не изменяется часами¹. Равновесная величина достигается тем быстрее, чем меньше пузырек (рис. 3). Основные измерения производились с пузырьками, диаметр которых лежал около 0,2 мм (0,1 — 0,3). Если в растворе не имелось поверхностно-активных веществ, то при такой величине пузырька отсчет равновесного угла мог производиться примерно через 20 мин.

Потенциал поверхности ртути измерялся обычным способом. Соединение с измерительным электродом осуществлялось через сифон *DD*. Для поляризации ртутного электрода ток пропусклся через него и вспомогательный электрод (Hg в Na_2SO_4), соединенный с сосудом при помощи сифона *B*. Вся система была изолирована от атмосферы ртутными затворами. Перед началом измерения раствор через трубку *A* насыщался водородом.

Надо сказать, что измерения краевых углов далеко не достигают точности электрокапиллярных измерений. Измеренные в разное время краевые

¹ Это не относится к растворам, содержащим поверхностно-активные органические вещества. В растворах такого рода краевой угол часто проходит сперва через максимум и затем опять уменьшается. Это может быть происходит вследствие того, что вначале на поверхности соприкосновения ртути с пузырьком активное вещество накапливается в количестве, превышающем равновесную концентрацию, а потому и поверхностное натяжение получает значение меньше равновесного. Активное вещество переходит на эту поверхность с обеих адсорбционных слоев: Hg — раствор и раствор — газ. В других случаях наблюдались периодические колебания величины краевого угла. Подробно об этом будет сообщено в последующей статье,

углы нередко отличаются на несколько градусов, особенно при поляризациях, относящихся к катодному или анодному концу электрокапиллярной кривой. Причины такого расхождения часто найти не удается. Лучше всего измерения производятся в области максимума и в верхней части катодной ветви, где воспроизводимость достигает приблизительно одного градуса.

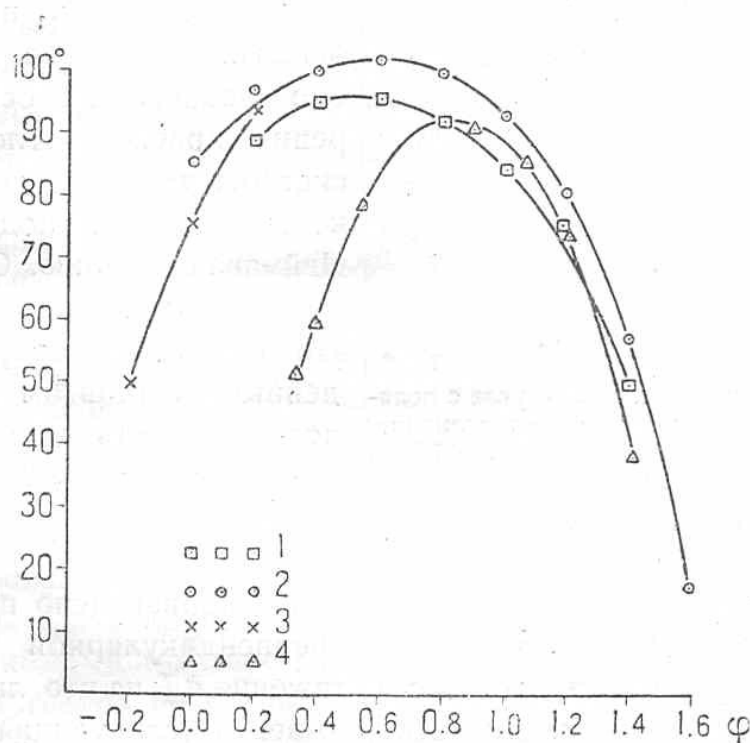


Рис. 4. Кривые изменения краевого угла с поляризацией для водных растворов электролитов.

1—норм. NaOH, 2—норм. Na₂SO₄, 3—норм. H₂SO₄ и 4—0,5 норм. KJ

Некоторые кривые, полученные таким образом, изображены на рис. 4 и 5. Максимальные значения углов соответствуют следующим поляризациям (с точностью до 0,03 в).

ТАБЛИЦА 1

Электролит	Максимум краевого угла	Максимум электрокапиллярной кривой
Норм. Na ₂ SO ₄	0,56	0,48
Норм. H ₂ SO ₄	0,58	0,52
Норм. NaOH	0,52	0,47
0,5 N KJ	0,83	0,80
0,01 N Na ₂ SO ₄	0,48	0,51
0,01 N H ₂ SO ₄	0,53	0,49
0,01 N NaOH	0,48	0,49

В нормальных растворах максимумы краевых углов сдвинуты относительно максимумов электрокапиллярных кривых в направлении большей катодной поляризации. Разница превышает величину ошибки измерения, но все же невелика и в первом приближении можно принять, что измерения краевого угла правильно дают положение максимума электрокапиллярной

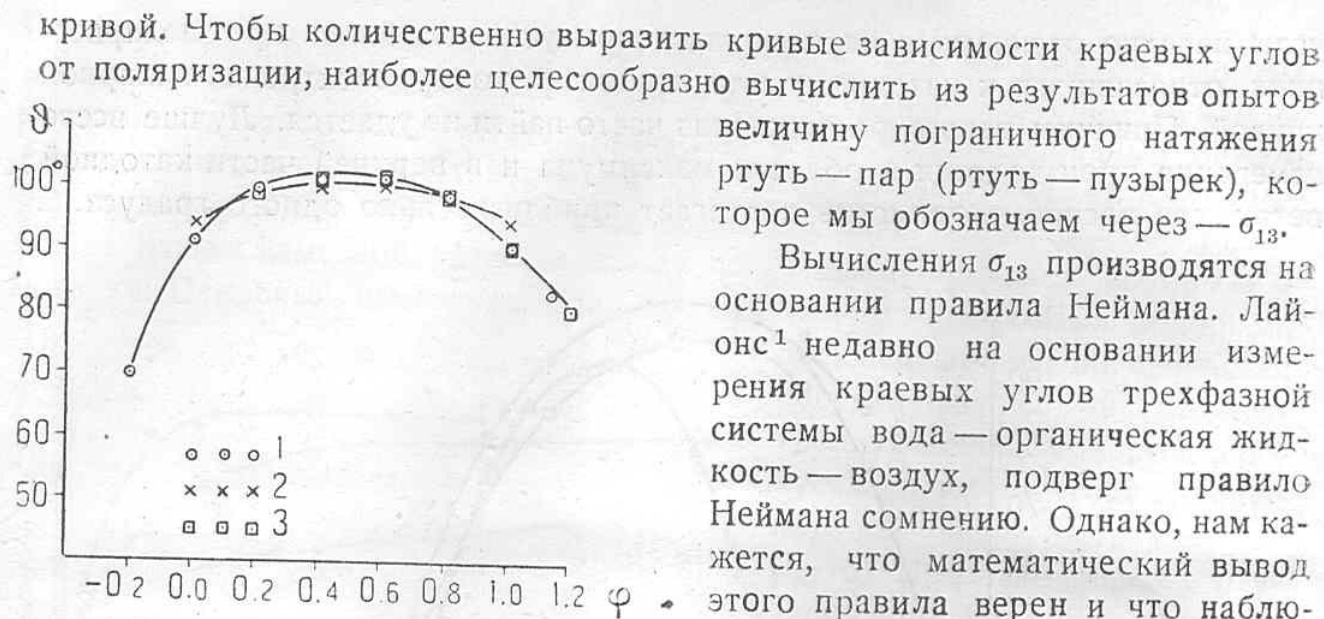


Рис. 5. Кривые изменения краевого угла с поляризацией для водных растворов электролитов. 1—0,01 норм. Na₂SO₄, 2—0,01 норм. H₂SO₄, 3—0,01 норм. NaOH

нескольких случаях констатировал очень хорошее подтверждение правила Неймана. Ниже мы еще к этому вернемся.

Вычисление величины σ_{13} не может быть произведено просто по уравнению (1), надо еще учесть влияние перпендикулярной к поверхности ртути составляющей поверхностного натяжения σ_{23} , на что любезно обратил наше внимание Н. А. Фукс. Для этого выведена следующая приближенная формула (рис. 1).

По условию равновесия:

$$\sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta = \sigma_{13} \cos \alpha; \quad \sigma_{13} \sin \alpha = \sigma_{23} \sin \vartheta.$$

Далее получаем, обрывая ряд на втором члене:

$$\sigma_{13} \left(1 - \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2 \vartheta}{\sigma_{13}^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \sigma_{13} - \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2 \vartheta}{2\sigma_{13}} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta;$$

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta + \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2 \vartheta}{2\sigma_{13}} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta + \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2 \vartheta}{2(\sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta)}. \quad (2)$$

Величина добавочного члена в уравнении (2) не превышает 6,5 абсолютных единиц. Таким образом вносимая поправка не очень значительно меняет результаты.

При вычислении σ_{13} по уравнению (2) надо кроме ϑ знать также величины σ_{12} и σ_{23} . Первая измерялась непосредственно при помощи капиллярного электрометра, вторая бралась из таблиц (International Critical Tables). Результаты такого вычисления приведены для некоторых случаев на рис. 6, 7 и 8. Из этих кривых можно сделать следующие выводы:

¹ Lyons, Journ. chem. Soc., 623 (1930).

² В некоторых случаях эти противоречия основываются, повидимому, на том, что Лайонс не обращал внимания на понижение поверхностного натяжения воды парами органического вещества. Однако нельзя сказать с уверенностью, достаточно ли это обстоятельство для объяснения всего наблюдаемого отклонения. См. также N. Fuchs, ZS. f. Physik, 65, 714 (1930).

³ Koll. Ztschr., 52, 62 (1930), ср. также Coghill and Anderson, Technic. Papers Bur. of Mines, 262 (1923).

1. Пограничное натяжение Hg —пар— σ_{13} не является константой, как принимал Меллер, а с изменением поляризации проходит правильную электрокапиллярную кривую. Эти кривые, однако, в отличие от обычных электрокапиллярных (σ_{12} , φ) кривых, заметно более плоские. Если бы σ_{12} и σ_{13} в одинаковой степени изменялись при изменении φ , то угол ϑ по (1) был бы постоянным, что не имеет места. Однако наблюдаемые изменения ϑ примерно вдвое меньше, чем были бы, если бы величина σ_{13} была постоянной, т. е. если бы поверхность ртути под пузырьком не поляризовалась.

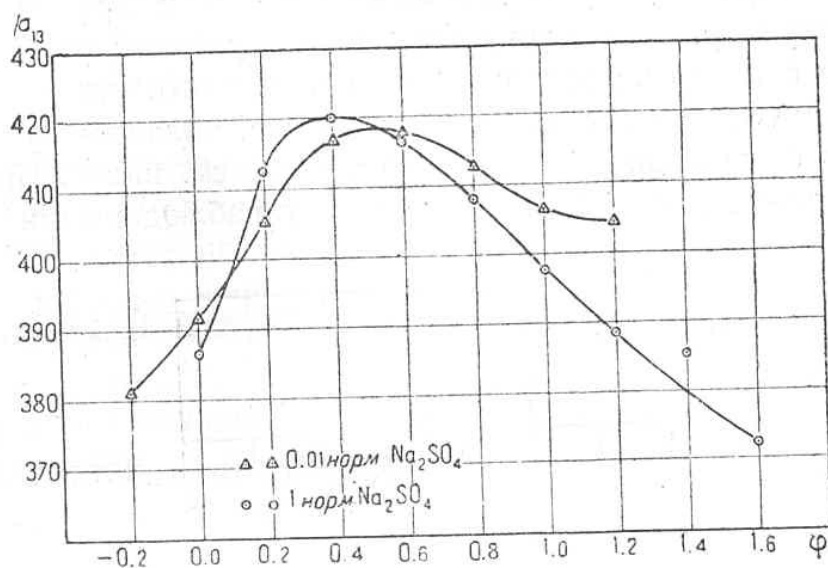


Рис. 6. Пограничное натяжение ртуть—пузырек в растворах неорганических электролитов.

Максимумы σ_{13} , φ кривых в 0,01 норм. растворе лежат между 0,45 и 0,5 в т.е. близко к положению максимума электрокапиллярной кривой. В нормальных растворах неактивных электролитов максимум σ_{13} по сравнению с максимумом σ_{12} несколько смещен в сторону меньших значений φ . В норм. NaOH $\varphi = 0,35$, в норм. Na_2SO_4 $\varphi = 0,4$ и в норм. H_2SO_4 $\varphi = 0,45$.

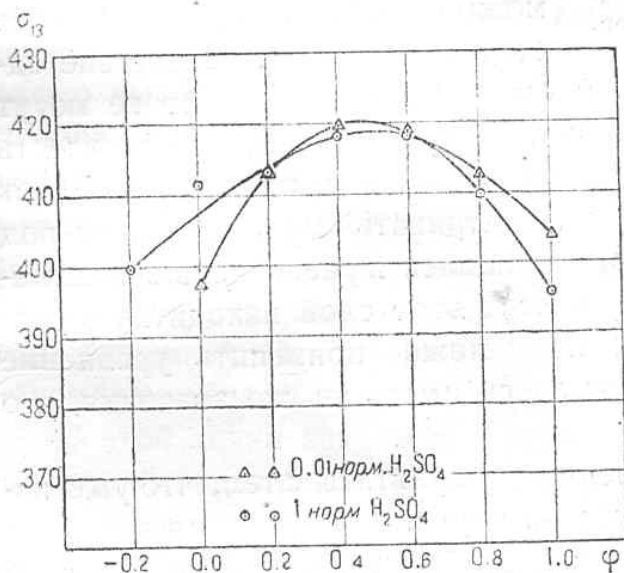


Рис. 7. Пограничное натяжение ртуть—пузырек в растворах неорганических электролитов.

2. Максимальная величина пограничного натяжения ртуть—пар, вычисленная из данных для 0,01 норм. раствора электролита, равняется 418—419 абсолютных единиц, т. е. гораздо меньше, чем поверхностное натяжение ртуть—вакуум—476 по Харкинсу и Эвингу (loc. cit.). Измерения краевого угла в 0,001 норм. растворе H_2SO_4 привели к такой же величине σ_{13} в максимуме кривой. Таким образом можно считать, что эта величина далее уже не меняется с концентрацией.

3. При возрастании концентрации электролита наблюдается в случае NaOH и Na_2SO_4 увеличение максимального значения σ_{13} , точно так же, как в случае Na_2SO_4 это известно и для σ_{12} . В норм. Na_2SO_4 $\sigma_{13\text{max}} = 420$, в норм. $\text{NaOH} = 425$, в норм. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 418$. При дальнейшем увеличении концентрации значения σ_{13} опять падают. Так, в 14 норм. NaOH $\sigma_{13\text{max}} = 410$, в 7 норм. — 417.

4. В растворах КJ кривая σ_{13} , φ имеет те же особенности, что и электрокапиллярная: понижена восходящая ветвь и максимум смещен в сторону больших значений φ .

Принципиально возможно сделать и прямое измерение величины σ_{13} , например, определяя кривизну поверхности ртути под пузырьком. Но мы до сих пор не нашли способа произвести эти измерения достаточно точно. Напротив, в случае капельки масла, сидящей на поверхности ртути, можно было провести подобные опыты (см. ниже). При этом получилось удовлетворительное совпадение между наблюдаемыми и вычисленными значениями σ_{13} , так что и в случае пузырька газа также нет оснований сомневаться в результатах вычисления величины σ_{13} .

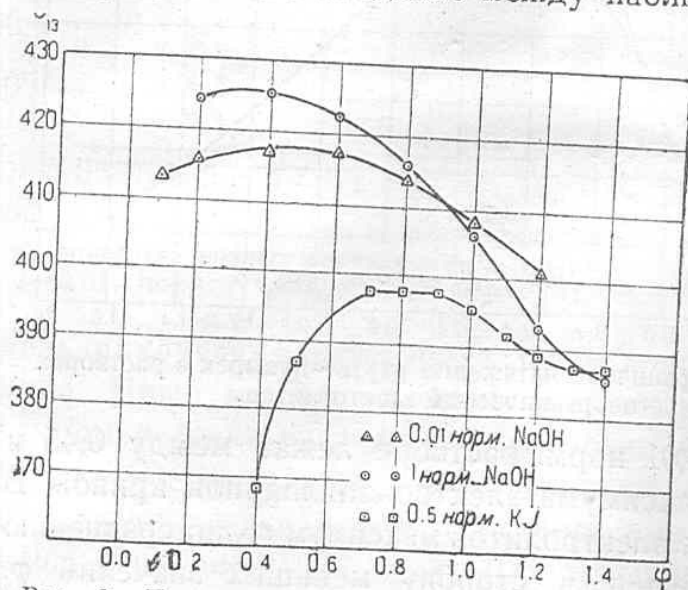


Рис. 8. Пограничное натяжение ртути—пузырек в растворах неорганических электролитов.

Из поведения пограничного натяжения ртуть — пузырек надо заключить, что ртутная поверхность отделена слоем жидкости от газа, насыщенного парами воды. Этот слой воспринимает из раствора ионы. Если принять, что здесь достигается состояние равновесия, что, повидимому, соответствует действительности, то можно себе представить, что этот слой возник вследствие ад-

сорбции насыщенного пара. Конечно, ионы растворенной соли не могут попасть в адсорбционный слой через парообразную фазу, так как летучесть соли слишком мала. Последнее обстоятельство для нас, однако, не имеет значения и не может помешать нам рассматривать слой жидкости под пузырьком, как адсорбционный слой, находящийся в равновесии с насыщенными парами рассматриваемого раствора. Если этот слой находится в равновесии с парами и с раствором, то к нему можно применить уравнение Гиббса. Потенциалы компонентов должны здесь иметь те же значения, что и в гомогенной жидкой фазе.

Сперва сопоставим, однако, полученные результаты с тем, что уже известно по поводу адсорбции паров воды на ртути.

По Айредэлю¹ водяные пары заметно адсорбируются ртутью и вблизи точки насыщения обуславливают понижение поверхностного натяжения в 25 абс. единиц. При точке насыщения поверхностное натяжение быстро падает до очень малой величины в 368 абс. единиц. Айредэль принимает, что в этом случае уже измеряется поверхностное натяжение на границе ртути — жидкая вода, однако, какие основания имеются для такого предположения не очень ясно. Вероятно, что здесь идет речь о поверхностном натяжении ртути, покрытой полимолекулярным слоем воды. Такой слой может образоваться вблизи точки насыщения. Нужно признать однако, что

¹ Iredale, Phil. Mag., 48, 182 (1924).

наблюдаемое в этом случае поверхностное натяжение чрезвычайно низко. Даже если принять во внимание, что в условиях опыта Айредэля поверхность ртути не была заряжена до потенциала, соответствующего максимуму электрокапиллярной кривой, все же расхождение с величиной, полученной нами (418), слишком велико.

Кассель и Салдитт¹, которые изучали влияние различных паров на поверхностное натяжение ртути, не могли обнаружить адсорбции паров воды. Однако эти опыты проводились при повышенной температуре (50°) и не были доведены до точки насыщения. Авторы считают весьма вероятным, что вблизи точки насыщения происходит образование адсорбированного водяного слоя. Наконец, надо упомянуть, что измерения контактных потенциалов, произведенные Андауэр², указывают на распространение поляризующегося слоя по поверхности ртути, соприкасаясь с раствором электролита.

Применим теперь к пограничному натяжению уравнение Гиббса:

$$d\sigma_{13} = -\Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \Gamma_s d\mu_s.$$

Здесь Γ_{H_2O} и Γ_s означают поверхностную плотность воды и соли, μ_{H_2O} и μ_s — соответствующие химические потенциалы. При определении поверхностной плотности в этом случае безразлично, сравниваем ли мы состав поверхностного слоя с составом пара или раствора³. Мы пойдем по второму пути; определим положение границы раздела так, чтобы Γ_{H_2O} было равно нулю; тогда $d\sigma_{13} = \Gamma_s d\mu_s$. Из роста σ_{13} при увеличении концентрации Na_2SO_4 и $NaOH$ следует, что эти электролиты адсорбируются отрицательно, т. е. их концентрация в тонком слое меньше, чем в гомогенной жидкой фазе. Если принять, что адсорбированный слой совершенно не содержит растворенного электролита, то из этой отрицательной адсорбции можно вычислить толщину слоя воды. Однако такое вычисление дает только нижнюю границу толщины слоя, так как поляризуемость слоя указывает на неправильность предположения о полном отсутствии электролита в слое. Для норм. Na_2SO_4 этим путем находим минимальную толщину слоя, равную приблизительно 0,5 μ , а для $NaOH$ — 2 μ . Вследствие неточности измерения краевых углов эти данные не имеют строго количественного значения⁴. Все же их очень трудно согласовать с представлением о мономолекулярном слое.

С этой точки зрения интересно сильное отклонение от правила Антонова, наблюдающееся в случае ртути. По этому правилу σ_{13} должно быть равно $\sigma_{12} + \sigma_{23}$, откуда получается нулевое значение для краевого угла. Можно было бы ожидать, что правило Антонова приложимо прежде всего в том случае, когда вблизи точки насыщения пара на по-

¹ Cassel und Salditt, Z. S. Phys. Chem. (A), 155, 321 (1931); Cassel, Trans. Faraday Soc., 28, 177 (1932).

² Andauer, ZS. Phys. Chem., 138, 357 (1928).

³ Это следует уже из того, что для каждой гомогенной фазы величина $C_{H_2O} d\mu_{H_2O} + C_s d\mu_s$ равна нулю (здесь C_{H_2O} и C_s количества воды и соли в 1 см³).

⁴ В особенности удивительно гораздо более сильное возрастание значений σ_{13} с концентрацией в случае раствора $NaOH$, по сравнению с раствором Na_2SO_4 . На обычной границе ртуть — раствор эти электролиты ведут себя иначе. Так, из данных Гуи (Guiey, Ann. chim. et phys. (7) 29, 145, 1903) следует, что в этом случае Na_2SO_4 адсорбируется отрицательно, а $NaOH$ не обнаруживает отрицательной адсорбции. Вначале мы предполагали, что слишком малые значения краевых углов, наблюдавшиеся в норм. $NaOH$, могли обуславливаться загрязнени-

верхности жидкости с большим поверхностным натяжением (ртути), образуется полимолекулярный адсорбционный слой жидкости с малым поверхностным натяжением. Свойства адсорбированного слоя жидкости при толщине в несколько молекул должны были бы сильно приближаться к свойствам бесконечно толстого слоя, следовательно, должно бы иметь место соотношение: $\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23}$. Также естественно было бы принять, что после образования полимолекулярного слоя дальнейший рост слоя должен происходить непрерывно, т.е. при приближении к точке насыщения адсорбированный слой должен был бы постепенно возрастать, переходя, в конце концов, в новую фазу. Но непрерывному переходу должно обязательно соответствовать нулевое значение краевого угла.

Есть и другая возможность — скачкообразного перехода. При этом ряд состояний, лежащих между некоторым более тонким и другим более толстым слоем, должны быть лабильны. Такой случай наблюдается при распространении олеиновой кислоты на воде (см. ниже) и при конденсации водяных паров на ртути. Здесь на прерывность образования слоя указывает наличие конечных значений краевых углов. Однако неожиданным здесь является тот факт, что прерывность в этом случае наступает, повидимому, лишь после образования полимолекулярного слоя¹.

Толщина слоя жидкости между ртутью и пузырьком, повидимому, зависит от поляризации: слой, вероятно, тем толще, чем мы дальше находимся от максимума, так как ионы образующегося двойного слоя должны втягивать в слой молекулы воды.

Кривые рис. 4 и 5 передают результаты измерений краевых углов в условиях равновесия. Мы произвели также несколько измерений возможно скоро после посадки пузырьков. В этом случае получаются гораздо более плоские кривые зависимости θ от φ , чем равновесные кривые. Это можно объяснить, если принять, что слой жидкости под только что посаженным пузырьком толще, чем равновесный слой, и в своих свойствах более приближается к трехмерной воде.

Величина краевых углов пузырьков, сидящих на металле, должна до известной степени определять величину пузырьков газа, выделяющегося при электролизе. Хорошо известно, что величина пузырьков зависит от поляризации электрода. Однако до сих пор² это объяснялось электростатическим отталкиванием или притяжением пузырька к электроду. Этот взгляд в настоящее время подлежит проверке с точки зрения теории двойного слоя. Несомненно, что сила, с которой электрическое поле действует в

раствора, понижавшими σ_{12} . Однако измерения, произведенные нами в растворах, приготовленных из металлического натрия, перегнанного в вакууме, и из амальгамы натрия, показали, что это не так. Возможно, что в щелочном растворе сохраняется более толстый слой жидкости между пузырьком и ртутью. Может быть это стоит в связи со способностью щелочей облегчать пенообразование.

¹ Вообще надо принять, что при более высоких температурах скачкообразный переход от мономолекулярного слоя к новой фазе должен реже наблюдаться, чем при низкой температуре, так как при повышении температуры лабильная область должна сжиматься. При более высокой температуре правило Антона должно быть поэтому скорее применимо и краевой угол должен уменьшаться с увеличением температуры. Это согласуется с результатами, полученными Н. Фуксом.

² Coehn und Neumann, ZS. f. Phys., 20, 54 (1923).

гомогенной жидкости на пузырек при электролизе чрезвычайно мала и вряд ли может влиять на процесс его отрыва. В нашем случае электростатическое притяжение пузырька к ртути должно было бы выразиться в асимметрии кривой зависимости θ от ϕ : положительный пузырек должен был бы сильнее притягиваться на отрицательной ветви и наоборот. Этого, однако, не наблюдается.

Независимость краевого угла от концентрации в максимуме кривой в области разбавленных растворов говорит также против связи между прочностью сиденья пузырька и электрокинетическими явлениями. Впрочем, следует, может быть, различать между краевым углом сидящего на металле пузырька и прилипанием свободного пузырька, находящегося в растворе, к поверхности металла. Подробнее на этом вопросе мы остановимся в последующей работе.

Опыты с каплями органических жидкостей

Если на поверхность раздела ртуть — раствор посадить капельку органического растворителя, то при поляризации поверхности ртути наблюдаются такие же явления, что и в случае пузырьков газа, но только более резко выраженные.

Краевой угол меняется с поляризацией, достигает максимума в средней части электрокапиллярной кривой, а при достаточном удалении от максимума делается совсем маленьким. Если употреблять терминологию, принятую в коллоидной химии, то можно сказать, что в области максимума электрокапиллярной кривой, когда поверхность не заряжена, ртуть сильно гидрофобна; создавая на ней двойной слой, ее можно довести до любой степени гидрофильности. Изменение смачиваемости органическим веществом при поляризации аналогично изменению адсорбируемости растворенных органических молекул на поверхности раздела ртуть — вода. Как известно, адсорбируемость достигает максимума в средней части электрокапиллярной кривой, а при сильном заряде поверхности ртути падает до нуля¹.

То обстоятельство, что незаряженная или слабо заряженная поверхность ртути лучше смачивается органическими веществами, чем водой, находится в полном соответствии со значениями пограничных натяжений ртуть — вода и ртуть — органический растворитель, так же, как и с опытами Касселя и Салдитта², которые показали, что пары органических веществ адсорбируются ртутью гораздо сильнее, чем вода. Было бы очень интересно выяснить, не имеют ли гидрофобного характера поверхности других металлов.

Методика измерений с каплями мало отличается от той, которая применялась в случае пузырьков. Капли были величиной в 0,3 — 0,5 мм. Предварительные опыты показали, что θ , ϕ кривые сильно зависят от того, приведены ли до измерения обе фазы в равновесие. Поэтому перед каждым опытом органическая жидкость взбалтывалась долгое время с водным ра-

¹ Frumkin, *ZS. f. Phys.*, 35, 792 (1926). Frumkin u. Obrutschewa, *Biochem. Z.* 182, 226 (1927).

² *Ioc. cit.*

створом, после разделения обоих слоев сосуд наполнялся водным раствором, насыщенным жидкостью, а капля жидкости, находящаяся в равновесии с водным раствором, наносилась на поверхность ртути. Подвижность капли при изменении поляризации была вообще хорошая.

Органические растворители были по возможности очищены от примесей, которые могли бы взаимодействовать со ртутью. Октан „normal aus Petroleum“ Кальбаума взбалтывался со ртутью и затем перегонялся. Подобным же образом был обработан декан (диизоамил Шухгардта), но нам не удалось провести очистку достаточно хорошо, так как даже после продолжительного взбалтывания со ртутью, свежая ртуть в декане снова диспергировалась и покрывалась черной пленкой. Поэтому кривые, полученные с

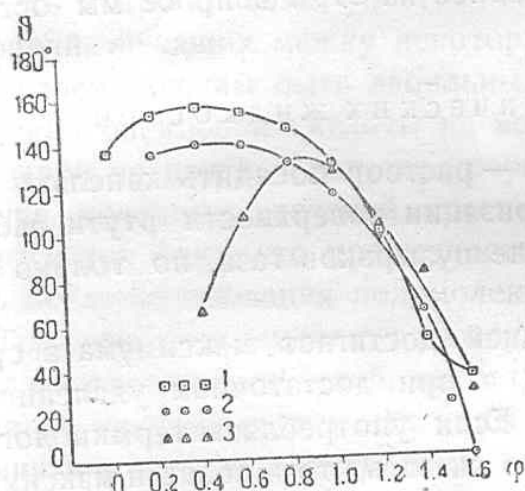


Рис. 9. Кривые изменения краевого угла с поляризацией для капель углеводородов. 1—Октан в норм. NaOH ; 2—Декан в норм. NaOH ; 3—Декан в норм. KJ .

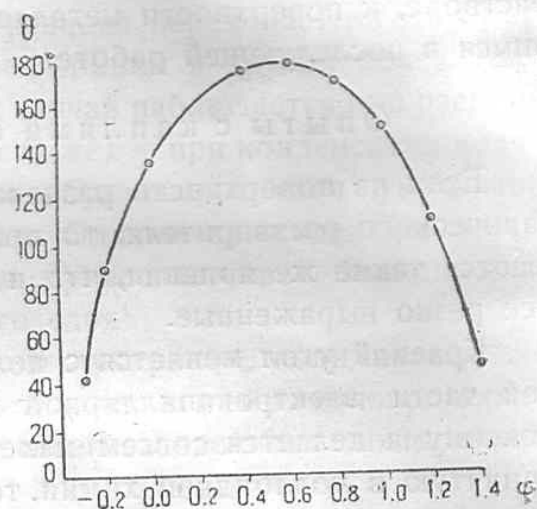


Рис. 10. Кривые изменения краевого угла с поляризацией для капли толуола в норм. Na_2SO_4 .

деканом, не имеют значения количественных измерений. Фенол был перегнан под уменьшенным давлением. Капроновая кислота, дециловый спирт и толуол были лучшими преп. Кальбаума и дальн. очистке не подвергались.

Ряд θ ϕ кривых, полученных таким образом, представлен на рис. 9—11. Кривые углеводородов, которые мы рассмотрим сначала, сильно отличаются от кривых полярных соединений. Типичным примером первой группы можно выбрать октан в норм. Na_2SO_4 . Из наблюдаемых θ , ϕ кривых и электрокапиллярной кривой норм. Na_2SO_4 , насыщенного октаном, мы можем по уравнению (2) вычислить электрокапиллярную кривую для границы раздела ртуть—октан, непосредственное измерение которой невозможно из-за слишком слабой электропроводности неводной фазы. Опыт показал, что в этом случае электрокапиллярная кривая водной фазы идентична с кривой норм. Na_2SO_4 , не содержащего октана¹. Пограничное натяжение σ_{23} на границе норм. Na_2SO_4 —октан было найдено (по методу макси-

¹ Возможно, что при измерении в капиллярном электрометре с норм. Na_2SO_4 , насыщенным октаном, не достигается адсорбционное равновесие в отношении октана, вследствие незначительности концентрации его в растворе, так что найденные значения σ_{12} лежат слишком высоко. Однако ошибка не должна быть велика.

мального давления в каплях¹⁾ равным 48,3 абс. единиц при 20°, в то время, как по Гаркинсу, Кларку и Робертсу²⁾ пограничное натяжение вода — октан равно 50,8 абс. единиц. Вычисленная с помощью этих значений σ_{13} , ϕ кривая представлена рис. 12. Нужно думать, что внешняя обкладка двойного слоя на границе ртуть — октан образована из ионов, проникших из водной фазы. Плоская форма нисходящей ветви показывает, что катионы труднее проникают в органическую фазу, чем анионы. Максимальное значение пограничного натяжения ртуть — октан, полученное из σ_{13} , ϕ кривой составляет 383 абс. единиц, оно несколько выше, чем значение Гаркинса³⁾ (375 абс. единиц), полученное для пограничного натяжения ртуть — сухой октан. Но надо заметить, что, с одной стороны, возможность образования двойного слоя, могущего понизить пограничное натяжение, не исключена и в случае сухого октана, с другой же стороны — значения σ_{12} ; с их помощью были вычислены значения σ_{13} , б. м. несколько высоки, как было указано выше.

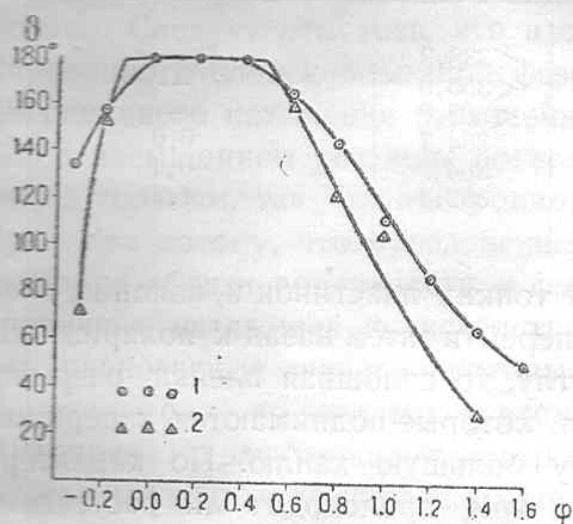


Рис. 11. Кривые изменения краевых углов поляризации для капель полярных веществ.
 1 — Децилов. алкоголь в норм. Na_2SO_4
 2 — Капроновая к-та " " "

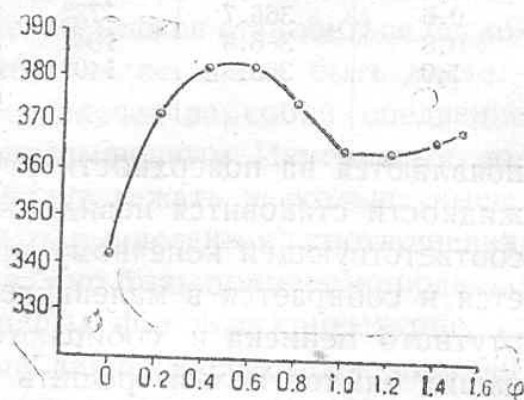


Рис. 12.
 Пограничное натяжение ртуть — капля октана в растворе норм. Na_2SO_4 .

Максимум θ , ϕ кривой лежит для октана в норм. Na_2SO_4 приблизительно при 0,44, для декана в норм. KI при 0,85, т. е. почти совпадает с соответствующим максимумом электрокапиллярной кривой. Таким образом из измерения краевого угла капли октана можно также хорошо определять положение максимума электрокапиллярной кривой, как и в случае пузырьков.

Органические вещества, содержащие полярные группы (рис. 11 и табл. 2) дают несколько иные кривые, чем углеводороды. В этом случае при определенной поляризации краевой угол достигает 180°, и капля расплывается. При этом дециловый алкоголь ведет себя иначе, чем капроновая или нониловая кислоты. Капля децилового алкоголя, хотя и делается совершенно плоской, но при всех поляризациях имеет еще совершенно определен-

¹⁾ По способу Ребиндера. Ср. Efimow und Rehbinber, Biochem. Z, 211, 156 (1929); Rehbinber, ibid., 187, 19 (1927).

²⁾ Harkins, Clark a. Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc., 42, 702 (1920).

³⁾ Loc. cit., 2543.

ный контур, хорошо видный в отраженном свете, а кислоты полностью растекаются по поверхности ртути и покрывают ее сплошным слоем. Если приближаться с катодной стороны к тому потенциалу, при котором начинается растекание, то сначала капелька делается совершенно плоской, затем

ТАБЛИЦА 2

Норм. H_2SO_4 , насыщ. фенолом. Фенол, Hg; $t=25^\circ$ $\sigma_{23}=2,5$ абс. единиц

φ	σ_{12}	θ	σ_{13} набл.	σ_{13} выч.	σ_{13} набл. — σ_{13} вычисл.
—0,4	276,2	122°	275,4	274,9	0,5
—0,3	298,3	136°	296,6	296,5	0,1
—0,2	316,9	капля	<313,8	<314,4	—
—0,1	331,3	расплывается	<327,1	<328,8	—
0,0	343,1		<338,4	<340,6	—

Норм. Na_2SO_4 насыщ. фенолом. Фенол, Hg; $t=25^\circ$ $\sigma_{23}=2,5$ абс. единиц

0,0	340,3	капля	335,4	<338,3	—
0,2	357,9	расплывается	350,8	<355,9	—
0,4	364,0		361,4	<362,0	—
0,6	366,7	173°	365,6	364,7	0,9
0,8	366,8	164°	365,3	364,9	0,4
1,0	363,8	140°	363,6?	362,4	1,2?

появляются на поверхности ртути цвета тонких пластинок и, наконец, слой жидкости становится невидимым. Если перейти затем назад к поляризации, соответствующей конечному краевому углу, то сплошная пленка разрывается и собирается в маленькие капельки, которые поднимаются к вершине ртутного мениска и собираются в одну большую каплю. По характеру наших опытов нельзя решить вопроса о том, происходит ли растекание капельки капроновой кислоты при средних поляризациях непрерывно до мономолекулярного слоя или этот переход происходит прерывно. В первом случае нельзя, вообще говоря, получить конечного равновесного значения для краевого угла, в последнем, напротив, краевой угол имел бы при равновесии значение $180^\circ - \alpha$, где α имеет определенную, хотя и очень малую величину. Непрерывный переход от мономолекулярного слоя к объемной фазе до сих пор, по крайней мере на жидких поверхностях, с достоверностью не наблюдался¹.

Указание на утолщение адсорбированного слоя вблизи точки насыщения для случая ртути — пары воды имеются в опытах Айредэля, но значение этих результатов еще неясно. Н. Фукс² также считает в некоторых случаях вполне возможным образование полимолекулярных слоев в насыщенных водных растворах органических веществ. Во всяком случае, рас-

¹ На твердых смачиваемых поверхностях, например, в случае воды на стекле, переход от адсорбированного слоя к новой фазе происходит непрерывно, когда давление пара достигает насыщения (ср. Freundlich, Kapillarchemie, 233). Но условия в этом случае значительно сложнее, вследствие набухания поверхностного слоя и возможности капиллярной конденсации. Двух- и трехмолекулярные слои жирных кислот на золоте описаны Лукирским и Ечеистойой (Журн. физич. химии, 1, 353, 1930), но неизвестно, идет ли здесь речь о равновесных состояниях.

² Loc. cit. стр. 288.

пространство полярных соединений с длинной углеводородной цепью на поверхности раздела вода—воздух происходит прерывно, и достаточно тонкая пленка в этом случае не стабильна, так что органическое вещество, взятое в избытке против мономолекулярного слоя, собирается в виде линз. Если на границе раздела ртуть—раствор соотношения в этом смысле иные, то полимолекулярным слоям должна соответствовать определенная область термодинамической устойчивости¹. Толщина поверхностного слоя, вычисленная по Гиббсу из пограничных натяжений растворов, должна, следовательно, вблизи точки насыщения превысить толщины мономолекулярного слоя. В последнее время в нашей лаборатории асп. Чугунов произвел измерения пограничных натяжений для системы ртуть—растворы капроновой кислоты, которые действительно подтвердили это заключение. Если, например, концентрация раствора достигает значения 97% от насыщенного, то вычисление по Гиббсу дает значения, соответствующие почти двойному молекулярному слою. Сообщение об этих измерениях будет скоро опубликовано. Следует отметить, что в случае непрерывного перехода от адсорбированного слоя к объемной фазе точное экспериментальное определение пограничного натяжения насыщенного раствора принципиально невозможно. В насыщенном растворе поверхностный слой должен становиться бесконечно толстым, так что адсорбционное равновесие не может быть достигнуто уже потому, что образование этого слоя влечет за собой обеднение раствора вблизи поверхности и делает его ненасыщенным. Измеренные пограничные натяжения σ_{12} вследствие этого будут лежать несколько выше, чем равновесные значения, которые могут быть вычислены из соотношения: $\sigma_{12} \text{ нас.} = \sigma_{13} + \sigma_{23}$, так как в этом случае должно быть применимо правило Антонова. Из электрокапиллярных кривых водных фаз и из кривых рис. 11 можно вычислить электрокапиллярные кривые для органических жидкостей. Измерение электрокапиллярной кривой водного раствора децилового спирта с помощью капиллярного электрометра не может быть точно проведено, вследствие незначительной растворимости децилового спирта в воде, капроновая же кислота измеряется хорошо. Поскольку пограничное натяжение σ_{23} в случае капроновой кислоты невелико, ($\sigma_{23} = 5,2$) дины, значения σ_{13} в том интервале, в котором краевой угол поддается измерению, лишь незначительно отличаются от значений σ_{12} , так что в этом случае можно не при водить вычисленной кривой σ_{13} .

Если проводимость неводной фазы достаточно велика, то σ_{13} , ϕ кривая может быть не только вычислена, но также экспериментально измерена. Отсюда является возможность проверить правильность вычисления σ_{13} с помощью уравнения Неймана. Поскольку этот расчет имеет теоретическое значение, нам казалось важным провести такого рода проверку. Объектом для измерения мы выбрали фенол в водном растворе Na_2SO_4 и H_2SO_4 . Перед измерением небольшое количество фенола, как выше ука-

¹ Это значит, что каждой определенной толщине слоя соответствует определенная концентрация раствора, которая при большой толщине слоя очень близка к концентрации насыщенного раствора. В точке насыщения толщина слоя, находящегося в адсорбционном равновесии с раствором, бесконечно велика.

зано, было приведено в равновесие с избытком водного раствора. Результаты измерения даны в табл. 2. Концентрация водной фазы относится к ее состоянию до насыщения фенолом. Содержание электролита в феноле при равновесном распределении не определялось. Электрокапиллярная кривая фенола была получена для тех же поляризаций, для которых было вычислено σ_{13} . Капилляр электрометра погружался в слой фенола, насыщенного водным раствором и плавающего поверх водного раствора, насыщенного фенолом. Водный раствор был соединен с помощью сифона с неполяризующимся каломельным полуэлементом.

Вычисление значений σ_{13} производилось по уравнению 1. Совпадение наблюдаемых и вычисленных значений σ_{13} удовлетворительно, чем и доказывается правильность расчета σ_{13} с помощью уравнения Неймана.

Из табл. 2 особенно ясно видно, что расплывание капли связано с осуществлением неравенства $\sigma_{12} - \sigma_{13} > \sigma_{23}$, как этого требует теория. Так как измеренные значения σ_{12} в области растекания больше, чем сумма $\sigma_{13} + \sigma_{23}$, то ни при каком конечном значении краевого угла невозможно равновесие между каплей фенола и слоем фенола, адсорбированного из водного раствора, и при приближении концентрации раствора к насыщению объемная фаза должна возникать непрерывно, путем утолщения поверхностного слоя. Вследствие сильного изменения значений σ_{13} с поляризацией и вследствие незначительности разницы между σ_{12} и σ_{13} , нельзя ничего сказать а priori о положении интервала максимального смачивания органической жидкостью для таких веществ, как фенол и капроновая кислота имеющих вполне выраженный полярный характер. Можно было бы предположить, что максимальное смачивание происходит при той поляризации при которой адсорбируемость органического вещества из водной фазы достигает своего максимального значения. Результаты опытов, однако, не подтверждают этого предположения. Фенол сильнее всего адсорбируется из водного раствора на ртутной поверхности при $\varphi = 0,4$, как это видно из сравнения электрокапиллярных кривых норм. Na_2SO_4 и норм. Na_2SO_4 , насыщенного фенолом. Средняя же часть интервала, при котором происходит растекание, соответствует $\varphi = 0,15$, (от $-0,2$ до $0,5$). В случае капроновой кислоты максимальная адсорбируемость соответствует $\varphi = 0,52$, а растекание происходит между $\varphi = -0,1$ и $\varphi = 0,5$ (средняя точка $\varphi = 0,2$). Нужно отметить, что вещества, дающие σ_{13} , φ и кривые, мало отличающиеся от σ_{12} , φ кривых, непригодны для определения положения максимума электрокапиллярной кривой водной фазы по методу краевых углов. Действительно, в этом случае не соблюдается основное предположение этого метода, согласно которому] величина $\frac{\partial \sigma_{13}}{\partial \varphi}$ заметно меньше, чем $\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial \varphi}$. Поэтому и получается, что в случае фенола максимум σ_{12} , φ кривой лежит даже вне интервала растекания (при $\varphi = 0,7$).

Выводы

1. При изменении поляризации меняется краевой угол, с которым пузырек сидит на поверхности ртути в растворе электролита, как это было впервые найдено Меллером.

2. Максимум кривой зависимости краевого угла от поляризации (θ , φ) лежит в первом приближении при том же потенциале, при котором наблюдается с помощью капиллярного электрометра максимум пограничного натяжения ртуть—раствор. В нормальных растворах неактивных электролитов максимум θ , φ кривой смещен на несколько сотых вольт в направлении большей катодной поляризации.

3. Из значений краевых углов и значений пограничных натяжений ртуть—раствор (σ_{12}) и раствор—пузырек (σ_{23}) может быть вычислено пограничное натяжение ртуть—пузырек (σ_{13}) с помощью уравнения Неймана. Оказывается, что вопреки предположению Меллера, величина σ_{13} сильно зависит от поляризации; σ_{13} , φ кривая имеет форму электрокапиллярной кривой, но меньшую кривизну, чем соответствующая σ_{12} , φ кривая.

4. Из зависимости величины σ_{13} от поляризации и состава раствора следует, что граница раздела Hg—пузырек покрыта слоем воды, содержащим ионы растворенного электролита. Слой этот, вероятно, полимолекулярный. Этот слой можно рассматривать термодинамически, как адсорбционный слой, находящийся в равновесии с насыщенным паром раствора. Из конечного значения краевого угла следует, что переход от этого слоя к объемной фазе прерывен.

5. Зависимость краевого угла θ от поляризации имеет большое значение для величины электролитически получаемых пузырьков газа.

6. В случае капли органического растворителя, сидящей на ртути в водном растворе электролита, наблюдается подобная же, но только еще более сильно выраженная зависимость краевого угла от поляризации. Вблизи электрокапиллярного максимума ртуть смачивается органическим растворителем значительно лучше, чем водой (θ около 180°). Сильным зарядением поверхности можно сделать этот угол как угодно малым, т. е. как угодно повысить относительную смачиваемость водой. Из наблюдаемых значений краевых углов и пограничных натяжений Hg—водный раствор (σ_{12}) можно также и в этом случае вычислить с помощью уравнения Неймана пограничное натяжение Hg—органическая жидкость (σ_{13}).

7. Капли органических веществ, содержащие полярные группы (капроновая кислота, фенол), в определенной области поляризации совершенно растекаются на поверхности раздела ртуть—раствор и покрывают ртуть тонким слоем. Вероятно этот слой может непрерывно переходить в адсорбированный слой, возникающий при адсорбции органических веществ из растворов на поверхности ртути.

8. В случае системы водный раствор—фенол—ртуть можно было подтвердить применимость уравнения Неймана для вычисления σ_{13} путем непосредственного измерения электрокапиллярной кривой фенольной фазы.

Во 2-й части этой работы будут приведены данные относительно зависимости краевого угла от поляризации для случая твердых металлов и сульфидов.