

ПРИЛИПАНИЕ РТУТИ К СТЕКЛУ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская

Было давно замечено [1], что при электрокапиллярных измерениях в слабых растворах электролитов положительно заряженный ртутный мениск с трудом продвигается в капилляре.

Кольтгоф и Каган [2] нашли, что вытекающая из узкого стеклянного капилляра в дистиллированную воду положительно заряженная капля ртути прилипает к стенкам капилляра, что сопровождается значительным увеличением периода капанья и веса отрывающейся капли. В 10^{-5} *N* растворах LaCl_3 и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и в 10^{-3} *N* KCl прилипание слабее, чем в дистиллированной воде; оно не было обнаружено в 0,1 *N* KCl , в 10^{-3} *N* KJ и в $5 \cdot 10^{-5}$ *N* $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Кольтгоф и Каган объясняют это явление взаимодействием положительно заряженного диффузного двойного слоя на ртути с отрицательно заряженным слоем на стекле. Ион иода заряжает отрицательно поверхность ртути, в растворе же соли тория стекло приобретает положительный заряд. Таким образом, в обоих указанных растворах диффузные слои на стекле и ртути имеют одинаковый знак и прилипания, по мнению авторов, не должно быть. Для авторов остается непонятным, почему прилипание стекла к положительно заряженной ртути все же имеет место в растворах тория и лантана при концентрации 10^{-5} *N*.

Мюллер [3] наблюдал прилипание ртути к стеклу на воздухе и в атмосфере водорода, но не обнаружил его в бензоле и этиловом спирте.

Нам казалось интересным более детально исследовать это явление, производя количественные измерения кинетики прилипания ртути к стеклу в растворах, а также силы прилипания и образующегося при этом краевого угла.

Экспериментальная часть

Определение кинетики прилипания — времени, необходимого для прорыва пленки раствора между стеклом и ртутью и образования краевого угла, производилось следующим образом. Горизонтально расположенное плоско полированное стекло с помощью микроманипулятора медленно приближалось к поверхности ртути, помещенной в исследуемый раствор и поляризованной до нужного потенциала *. Диаметр мениска ртути составлял 1—2 мм.

Наблюдение за прилипанием производилось в монохроматическом свете сверху, через бинокулярный микроскоп, при увеличении в 150 раз.

Когда на ртути появлялись кольца Ньютона от приближенного стекла, сближение прекращалось и определялся интервал времени до исчезновения этих колец (прорыв пленки). Благодаря тому что площадь соприкосновения была очень мала, можно было избегать влияния случайных загрязнений. Благодаря же медленности сближения поверхностей можно было точно определить наличие прорыва пленки раствора и наблюдать кинетику прорыва.

При измерениях с поверхностно-активными веществами, влияющими на прилипание в очень низких концентрациях, для получения нужной электропроводности добавлялся Na_2SO_4 в концентрации 10^{-3} *N*.

* Ртуть всегда поляризовалась катодно против ее естественного потенциала, так что поверхность ее была свободна от окислов.

Результаты, полученные в растворах Na_2SO_4 и H_2SO_4 различных концентраций, изображены на рис. 1 и 2, где на оси абсцисс отложен потенциал ртути в вольтах, а на оси ординат — время прилипания в секундах.

В растворах сернокислого натрия (рис. 1) и серной кислоты (рис. 2) прилипание происходит тем скорее и интервал потенциалов ртути, соответствующий прилипанию, тем шире, чем слабее раствор. Так, в миллинормальном сернокислом натрии прилипание происходит минимум за 2 сек., а зона прилипания — от $+0,2$ до $-1,2$ В*, в нормальном же рас-

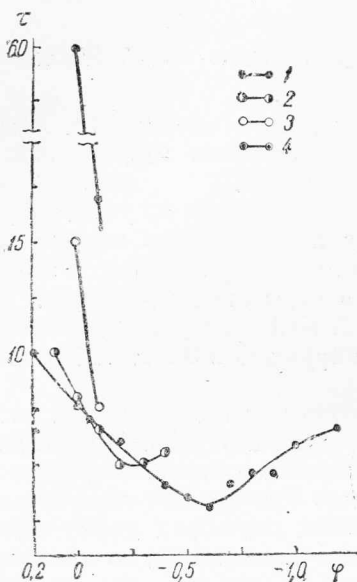


Рис. 1. Время прилипания в растворах Na_2SO_4 :

1 — 10^{-3} N; 2 — 10^{-2} N; 3 — 10^{-1} N; 4 — 1 N

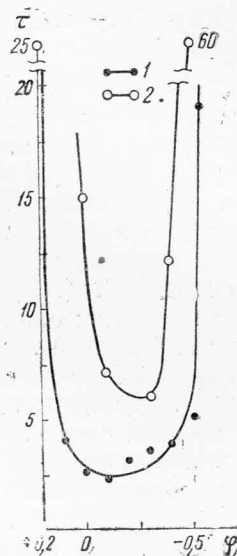


Рис. 2. Время прилипания в растворах H_2SO_4 :

1 — 10^{-3} N; 2 — 10^{-2} N

творе прилипание продолжается минимум 17 сек., а зона прилипания — всего 0,1 В (от 0,0 до $-0,1$ В). В соответствующих растворах серной кислоты зона прилипания уже, чем в Na_2SO_4 , и прилипание заканчивается при менее отрицательных потенциалах ртути: от $+0,2$ до $-0,65$ В в миллинормальном растворе.

В миллинормальном растворе едкого натра (кривые не приведены) зона прилипания — от 0,0 до $-0,55$ В; время прилипания (2 сек.) мало зависит от потенциала ртути и концентрации раствора: в санти- и децинормальном растворе время прилипания 2,5—4 сек.

Хлористый торий и иодистый калий, добавленные к миллинормальному раствору сернокислого натрия в концентрации 10^{-5} N, не влияют на прилипание ртути к стеклу, при концентрации же этих солей, равной 10^{-4} N, прилипание совершенно прекращается.

Во всех исследованных нами растворах время прилипания резко увеличивается как на анодном, так и на катодном концах кривой, доходя, например, до 7—10 сек. в миллинормальном растворе сернокислого натрия и до 60 сек. — в нормальном растворе.

Для измерения силы прилипания и краевого угла применялся прибор, изображенный на рис. 3. Стеклый поплавок а с оптически полированным основанием **,

* Как и везде, против нормального каломельного полуэлемента.

** Материалом для поплавка служило обычное мягкое стекло. Первые опыты были проведены со свежерасколотой поверхностью стекла; при этом прилипание происходило, но неровность поверхности стекла мешала воспроизводимости результатов.

привешенный на стеклянном крючке к калиброванной стеклянной пружине b весов Мак Бэна, помещался в исследуемый раствор над поверхностью ртути.

Уровень ртути можно было менять поднятием и опусканием стеклянного резервуара со ртутью, сообщающегося с сосудом для измерения. Диаметр полированной поверхности поплавка равнялся 1,1 см, а диаметр сосуда для измерения — 7 см, благодаря чему ртутный мениск у стенок не искажал заметно поверхности ртути около поплавка. Для предохранения от пыли поплавок с пружиной заключался в стеклянную трубку c с расширением внизу, через отверстие которого вставлялся платиновый анод d и сифон для измерения потенциала ртути e , соединяющий прибор с каломельным полуэлементом. Трубка прикреплялась к штативу, снабженному вертикальной кремальерой, что позволяло производить вертикальное растяжение пружины. Перед началом измерения поверхность ртути очищалась катодной поляризацией, затем ртуть доводилась до нужного потенциала и поплавок прижимался к поверхности ртути.

При визуальном наблюдении под малым углом к горизонту по потемнению плоскости

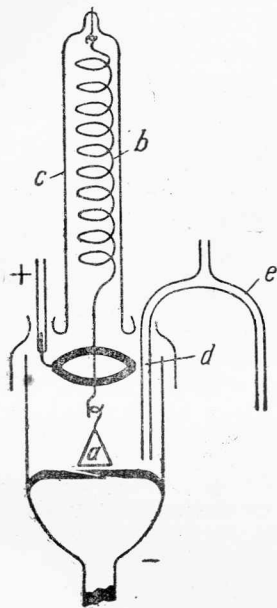


Рис. 3. Прибор для измерения силы прилипания и краевого угла

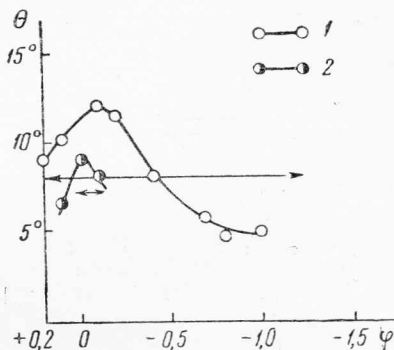


Рис. 4. Краевые углы в растворах Na_2SO_4 :

1— 10^{-3}N ; 2— 10^{-1}N

соприкосновения отчетливо видно, как происходит прорыв пленки раствора и прилипание поплавка к поверхности ртути. Измерение силы прилипания и краевого угла производилось только после того, как вся поверхность поплавка целиком прилипнет к ртути и образуется краевой угол стекло | ртуть | раствор.

После этого пружина медленно оттягивалась вверх с помощью вертикальной кремальеры, причем ртуть поднималась вслед за прилипшим поплавком. Измерение растяжения пружины и одновременно высоты поднятия H ртути, оттягиваемой поплавком, а также измерение краевого угла θ между стеклом и ртутью производилось с помощью двух горизонтальных микроскопов и возможно ближе к моменту отрыва поплавка. В этом случае можно быть уверенным, что трехфазная граница стекло | ртуть | раствор действительно, проходит по нижней поверхности стеклянного поплавка.

Полученные данные позволяют вычислить краевой угол и сравнить с непосредственно измеренным. Вычисление производилось по формуле:

$$Pg = L\sigma_{12} \sin \theta + aH(d-1)g,$$

где P — растяжение пружины, переведенное в граммы*; g — ускорение силы тяжести; L — окружность поплавка (3,45 см); σ_{12} — пограничное натяжение ртуть | раствор, соответствующее данному потенциалу ртути; a — площадь поплавка (0,94 см²); H — высота поднятия ртути под поплавком, над уровнем горизонтальной поверхности ртути; d — плотность ртути.

* При измерении растяжения пружины мы не вводили поправку на поднятие ртути, так как она составляла не более 2—3% от измеряемой величины растяжения.

Например, для поляризации $-0,1$ В в растворе 10^{-3} N NaOH в одном из измерений $P=0,96$ см, что соответствует нагрузке $0,79$ г; H в этом же измерении равно $0,042$ см. Для $-0,1$ В $\sigma_{12}=409$ дин/см, откуда $\theta=11^{\circ}30'$. При визуальном же наблюдении найдено, что $\theta=11^{\circ}$.

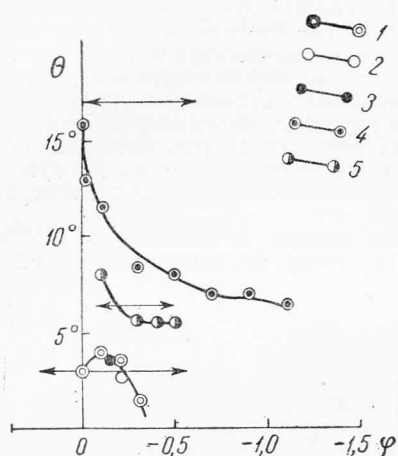


Рис. 5. Краевые углы в растворах H_2SO_4 и NaOH:

1— 10^{-3} N H_2SO_4 ; 2— 10^{-2} N H_2SO_4 ;
3— 10^{-1} N H_2SO_4 ; 4— 10^{-3} N NaOH;
5— 10^{-2} N NaOH.

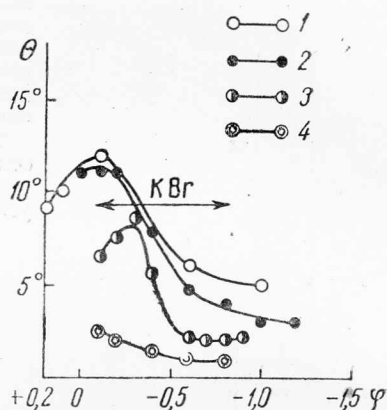


Рис. 6. Краевые углы в растворах KCl и KBr:

1— 10^{-3} N Na_2SO_4 ; 2— 10^{-3} N KCl;
3— 10^{-3} N KBr; 4— $5 \cdot 10^{-3}$ N KCl

Максимальный краевой угол наблюдался в дважды дистиллированной воде при потенциале, который устанавливался в присутствии растворенного воздуха; поляризация при этом не накладывалась. При длительном соприкосновении значение θ в этом случае доходило до 26° .

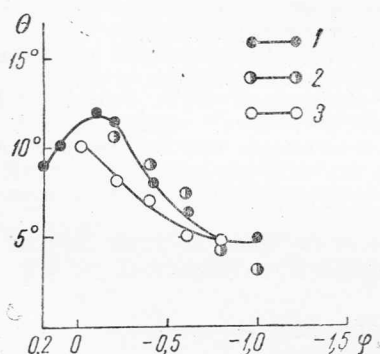


Рис. 7. Краевые углы в растворах $Th(NO_3)_4$:

1— 10^{-3} N Na_2SO_4 ; 2—то же $+10^{-2}$ N $Th(NO_3)_4$;
3—то же $+2 \cdot 10^{-5}$ N $Th(NO_3)_4$

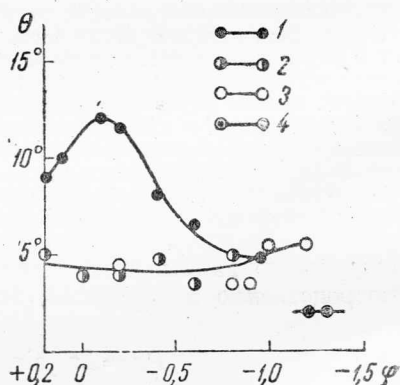


Рис. 8. Краевые углы в растворах $(C_3H_7)_4NCl$:

1— 10^{-3} N Na_2SO_4 ; 2— 10^{-3} M $(C_3H_7)_4NCl$;
3—то же $5 \cdot 10^{-3}$ M; 4—то же $2 \cdot 10^{-2}$ M

На рис. 4—8 приведены кривые зависимости величины краевого угла θ от потенциала ртути в растворах электролитов (среднее между измеренной и вычисленной величинами). На этих рисунках стрелками обозначена зона прилипания, полученная в опытах по кинетике.

В растворах электролитов максимальный краевой угол (15°) при потенциале 0,0 В был получен в случае 0,001 N NaOH.

При более слабых, как и при более сильных поляризациях, чем это указано на рисунках, полного прорыва пленки по всей площади поплавок не происходит. При концентрациях, в 5—10 раз превышающих указанные, прорыва также нет.

Как видно из рисунков, зона потенциалов, соответствующая прилипанию в данном растворе, одинакова в обеих сериях опытов по прилипанию, за исключением раствора 10^{-3} N H_2SO_4 , в котором зона прилипания при измерении кинетики была шире, чем в опытах по измерению краевых углов.

Граница концентраций, соответствующая прилипанию, вообще говоря, одинакова в обеих сериях опытов.

Таблица 1

**Граница концентраций, соответствующая прилипанию
стекла к ртути в различных растворах**

Раствор	Опыты по наблюдению прорыва		Опыты по измерению краевого угла	
	прилипание	прилипания нет	прилипание	прилипания нет
Na_2SO_4	1 N	—	10^{-1} N	1 N
H_2SO_4	10^{-1} N	1 N	10^{-1} N	1 N
NaOH	10^{-1} N	1 N	10^{-1} N	1 N
KCl	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$ N	$2 \cdot 10^{-2}$ N
KBr	10^{-3} N	10^{-2} N	10^{-3} N	10^{-2} N
KJ *	10^{-5} N	10^{-4} N	10^{-5} N	10^{-4} N
$Tb(NO_3)_3$ *	10^{-5} N	10^{-4} N	10^{-5} N	10^{-4} N
$(C_3H_7)_4NCl$	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$ M	$5 \cdot 10^{-2}$ M

* Добавлен 10^{-3} N Na_2SO_4 .

Дальнейшие выводы основаны по преимуществу на измерении краевых углов, поскольку последние имели более количественный характер.

Как видно из рисунков и таблицы, для всех исследованных нами электролитов самые большие краевые углы и самая широкая зона прилипания получаются в самых разбавленных из взятых нами растворов. В растворах Na_2SO_4 , H_2SO_4 и NaOH, не содержащих поверхностно-активных веществ, прилипание прекращается при концентрациях выше 0,1 N.

В растворе NaOH краевой угол возрастает по мере удаления от максимума электрокапиллярной кривой в сторону положительного заряда ртути, а прилипание, независимо от потенциала ртути, идет быстрее, чем в других растворах.

В 10^{-3} N растворе Na_2SO_4 прилипание наиболее выражено при потенциалах, соответствующих положительному заряду ртути; краевой угол имеет максимум при $-0,1$ или $-0,2$ В.

В растворе H_2SO_4 прилипание происходит заметно медленнее и краевые углы имеют незначительную величину ($2-3^\circ$).

Переходя к действию поверхностно-активных веществ, следует отметить, что все применявшиеся нами вещества (галоидные соли, соль тория, хлористый тетрапропиламмоний) уже в очень слабых концентрациях уменьшают прилипание.

Параллельно замедляется и скорость прилипания. Как показывает табл. 2, влияние этих веществ, за исключением $(C_3H_7)_4NCl$, сильно зависит от концентрации.

Как видно из таблицы и кривых, ионы галоидов повышают свою активность, выражающуюся в затруднении прилипания, от Cl^- к J^- . Ион тория

Таблица 2

Влияние концентрации поверхностно-активных веществ на величину максимального краевого угла ртуть | стекло

Наименование раствора и концентрация	Потенциал ртути, соответств. максимальному краевому углу, в вольтах	Максимальный краевой угол
$10^{-3}N$ KCl	— 0,2	$11,5^\circ$
$5 \cdot 10^{-3}N$ KCl	— 0,1 — 0,4	$2 - 2,5^\circ$
$2 \cdot 10^{-2}N$ KCl		прилипания нет
$10^{-3}N$ KBr	— 0,3	$8,5^\circ$
$10^{-2}N$ KBr	—	прилипания нет
$10^{-5}N$ KJ + $10^{-3}N$ Na ₂ SO ₄	— 0,2	12°
$10^{-4}N$ KJ + $10^{-3}N$ Na ₂ SO ₄	—	прилипания нет
$10^{-5}N$ Th(NO ₃) ₄ + $10^{-3}N$ Na ₂ SO ₄	0,0	12°
$2 \cdot 10^{-5}N$ Th(NO ₃) ₄ + $10^{-3}N$ Na ₂ SO ₄	0,0	10°
$10^{-4}N$ Th(NO ₃) ₄ + $10^{-3}N$ Na ₂ SO ₄	—	прилипания нет
$10^{-3}M$ (C ₃ H ₇) ₄ NCl	— 1,0	$5,5^\circ$
$5 \cdot 10^{-3}M$ (C ₃ H ₇) ₄ NCl	— 1,2	6°
$2 \cdot 10^{-2}M$ (C ₃ H ₇) ₄ NCl	— 1,2 — 1,3	2°

при исходной концентрации $1 \cdot 10^{-5}N$ и концентрации $2 \cdot 10^{-5}N$ мало влияет на величину краевого угла. При концентрации тория $10^{-4}N$ прилипания поплавок уже не происходит.

В присутствии катиона тетрапропиламмония потенциал максимального краевого угла сдвигается к значениям, соответствующим отрицательному заряду поверхности ртути.

Обсуждение результатов

Аналогичные опыты по измерению краевого угла и кинетики прилипания проводились нами ранее для границы ртуть | пузырьки водорода [4]. В обоих случаях изучалось неполное смачивание, получающееся в результате прорыва пленки водного раствора между двумя поверхностями при сближении их между собой, сопровождающееся образованием конечного краевого угла. Как нами было показано в прежних работах, после прорыва пленки раствора на границе раздела обеих фаз остается адсорбированная пленка жидкости. Несомненно, что и после прилипания стекла к ртути между ними остается пленка жидкости. Оптический метод измерения пленок минимальной толщины, разработанный в лаборатории проф. Б. В. Дерягина, подтверждает это предположение: ртуть после прилипания стекла не делается «сухой»*.

Существенным различием между двумя случаями прилипания: ртуть | газ и ртуть | стекло является то, что в первом случае свойства поверхностного слоя в основном определяются свойствами поверхности ртути и находящегося на ней двойного слоя, поскольку поверхность раствор | газ, вообще говоря, не несет на себе большого количества зарядов (конечно, за исключением особых случаев, например нанесения монослоя органического вещества на эту границу).

Действительно, согласно нашим прежним измерениям, форма кривых, выражающих зависимость величины краевого угла смачивания пузырьков газа | ртуть от потенциала ртути, целиком воспроизводит форму электрокапиллярных кривых ртути. Величина краевого угла в этом случае определяется зарядом ртути, изменяясь от 100° (при нуле заряда) до $10-15^\circ$ при максимальном достигаемом отрицательном заряде ртути, так что положение максимума краевого угла соответствует положению его на элек-

* Неопубликованные измерения.

трокапиллярной кривой. Влияние на смачивание концентрации соли и, в частности, степени диффузности двойного слоя, а также pH раствора невелико, аналогично тому, что наблюдается при электрокапиллярных измерениях. Наконец, добавление поверхностно-активных веществ меняет форму кривых краевых углов и электрокапиллярных кривых одинаково.

Поверхность стекла, в противоположность границе раствор|газ, гидрофильна, вследствие чего краевые углы при прилипании стекла ко ртути имеют другой порядок величины, чем в случае пузырьков газа.

Как уже было указано, Кольтгоф и Каган пришли к выводу, что наблюдающиеся при прилипании ртути к стеклу закономерности могут быть объяснены, если учесть взаимодействие двойных слоев на поверхности стекла и ртути. Условия наших опытов несколько отличаются от условий опытов этих авторов, поскольку электродом сравнения в последних служила ртуть в том же растворе, потенциал которой нельзя считать вполне определенным, а прилипание обнаруживалось косвенно — по увеличению периода капания; однако полученные нами результаты во многих отношениях подтверждают роль знака заряда поверхности и степени диффузности двойного слоя для процесса прилипания ртути к стеклу. Действительно, при повышении концентрации всегда наблюдается уменьшение краевого угла. При концентрации, равной $10^{-3}N$, самые высокие значения краевого угла наблюдаются в щелочных растворах, в которых стекло имеет наибольший отрицательный заряд; они несколько ниже в Na_2SO_4 и резко снижаются в H_2SO_4 , вместе с уменьшением отрицательного заряда стекла. Оптимум прилипания в этих случаях всегда соответствует положительному заряду поверхности ртути. Ионы галоидов, которые создают вблизи положительной поверхности ртути слой, содержащий избыток отрицательных зарядов, сильно затрудняют прилипание и понижают величину краевого угла. В присутствии капиллярно-активного катиона $N(C_3H_7)_4^+$, который адсорбируется на отрицательной поверхности ртути, но, как это следует из опытов Бах и Гильмана [5], не должен существенно влиять на электрокинетический потенциал стекла, оптимум прилипания смещается в сторону отрицательных потенциалов. Наконец, в присутствии иона Th^{+++} , который сообщает положительный заряд как отрицательно заряженной поверхности стекла, так и, согласно Ворсиной и Фрумкину [6], отрицательно заряженной поверхности ртути, начиная с концентрации $5 \cdot 10^{-5}N$ прилипание совершенно прекращается.

Все же ряд фактов указывает на то, что различие в знаках зарядов поверхности стекла и ртути недостаточно для объяснения явлений прилипания. Наиболее существенные среди них следующие. В слабых растворах Na_2SO_4 , $NaOH$, KCl и KBr стекло прилипает не только к положительно, но и к отрицательно заряженной поверхности ртути, вплоть до потенциалов, которые лежат на 0,5—0,7 V отрицательнее точки нулевого заряда, а также и в отсутствие заряда у ртути. Увеличение положительного заряда ртути только до известного предела способствует прилипанию; при дальнейшем его увеличении краевой угол падает и прилипание прекращается. Наконец, не совсем ясна картина явления и в случае Th^{+++} . Действительно, как следует из работы Ворсиной и Фрумкина (loc. cit.), поливалентные катионы менее всего адсорбируются на поверхности ртути при потенциалах, лежащих несколько отрицательнее точки нулевого заряда; при этих потенциалах, при не слишком высоких концентрациях этих ионов, сохраняется отрицательный ζ -потенциал ртути. Так как, с другой стороны, ионы тория перезаряжают стекло уже при очень низких концентрациях, то следовало бы ожидать перемещения потенциала, соответствующего оптимуму прилипания в присутствии ионов тория, в указанный интервал потенциалов, чего в действительности не наблюдается. До тех пор, пока прилипание в растворах Th^{+++} вообще не прекращается, оно происходит при тех же потенциалах, что и в отсутствие тория.

Происходящие на поверхностях и в объеме растворов электролитов с многовалентными катионами явления бесспорно сложны и часто не укладываются в рамки теории, так что из последних данных, вероятно, нельзя сделать однозначных выводов, но факты, относящиеся к остальным растворам, имеют несомненно общее значение и указывают на необходимость расширения теоретической трактовки этих явлений. Ниже сделана попытка дать такое истолкование, которое до некоторой степени позволяет обойти указанные трудности. Приводимые соображения не имеют, однако, характера законченной теории, а в значительной мере носят полуэмпирический характер.

Рассмотрение кинетики прилипания пузырьков газа к поверхности ртути в растворах электролитов и зависимости краевого угла от поляризации приводят к выводу, что прилипание обусловлено неустойчивостью пленок, ограниченных, с одной стороны, поверхностью ртути, с другой — газовой фазой. В определенном интервале толщин эти пленки распадаются, причем часть пленки собирается в виде объемной фазы. На границе между пузырьком и ртутью остается более тонкий слой жидкости, толщина которого, вообще говоря, превышающая молекулярные размеры, зависит от поляризации и растет вместе с величиной заряда ртути. Слой этот содержит наряду с молекулами воды и другие компоненты раствора и находится в равновесии с объемной фазой. Чтобы объяснить такой процесс разрыва пленки, нужно предположить определенную зависимость между пограничным натяжением σ на сложной границе ртуть | пленка воды | газ и толщиной слоя воды h . Как было показано Фрумкиным [7] для случая такой плохо смачиваемой поверхности, как незаряженная поверхность ртути, зависимость эта может быть выражена кривой, изображенной на рис. 9, с. Абсциссой здесь служит S — площадь, приходящаяся на один моль воды в пленке, т. е. величина, пропорциональная $\frac{1}{h}$, ординатой — пограничное натяжение σ . Величина σ_b выражает предел σ при увеличении h , т. е. сумму натяжений на границе ртуть | раствор σ_{12} и раствор | газ σ_{23} ; величина σ_f , определяемая, как показано в цитированной работе, условием равенства площадей $abcd$ и def , — натяжение на границе ртуть | газ σ_{13} в условиях равновесия с объемом раствора. Чем больше разность $\sigma_b - \sigma_f$, тем больше краевой угол. Положение точки σ_c , определяющее переход между метастабильными и совершенно неустойчивыми состояниями пленок, существенно для кинетики прилипания; чем меньше величина $\sigma_c - \sigma_b$, тем скорее происходит разрыв пленки при приближении пузырька*. Наконец, σ_g выражает натяжение «сухой» поверхности ртути в отсутствии адсорбированной воды.

Рассмотрим теперь, какие изменения нужно предположить в приведенной диаграмме, если перейти от системы ртуть | раствор | газ к системе ртуть | раствор | стекло, причем мы предположим сначала, что поверхность ртути не заряжена. Обычно принимают, что стекло полностью смачивается водой; иными словами, на границе стекло вода | газ при утоньшении пленки воды σ должно монотонно возрастать, что соответствует кривой рис. 9, а. При этом, очевидно, точка σ_g лежит значительно выше σ_b . Кривая зависимости σ от S для границы ртуть | раствор | стекло должна лежать между этими двумя предельными случаями. Постепенное приближение к случаю полного смачивания приводит к исчезновению интервала sc на кривой σ, S , в котором $\frac{d\sigma}{dS} < 0$. Исчезновение это может произойти различными путями, в частности, приближением точки f к началу абсцисс; при этом кривая σ, S пройдет через промежуточные формы, близкие к случаю полного смачивания, но все же соответствующие конечному краевому углу. Подобная

* В случае незаряженной поверхности ртути максимум на кривой σ, S , возможно, совсем отсутствует, что соответствует предельно плохому смачиванию.

σ , S -кривая изображена на рис. 9, b^* . Как следует из сопоставления кривых 9, c и 9, b , переход от системы ртуть | раствор | газ к системе ртуть | раствор | стекло должен сопровождаться: 1) уменьшением величины $\sigma_b - \sigma_f$ и, следовательно, краевого угла; 2) увеличением толщины слоя, находящегося в равновесии с объемной фазой, пропорциональной $\frac{1}{S_f}$; 3) увеличением разности $\sigma_c - \sigma_b$ и, следовательно, замедлением прорыва пленки раствора. Для характеристики свойств слоя, получающегося при прорыве пленки

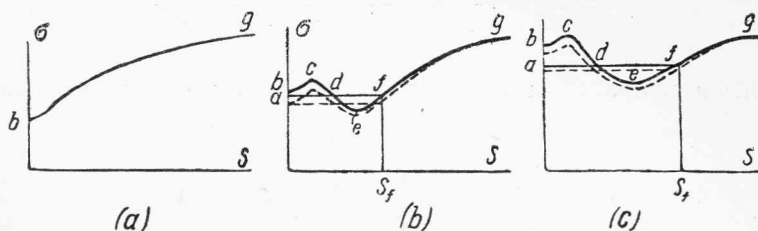


Рис. 9. Зависимость пограничного натяжения от толщины слоя при процессах смачивания и прилипания:

a — граница стекло | раствор; b — граница ртуть | раствор | стекло; c — граница ртуть | раствор

пузырек газа

Переход от сплошной к пунктирной кривой на рис. 9, b и 9, c показывает схематически действие повышения концентрации на пограничное натяжение при различных S

на границе ртуть | раствор | стекло, и сравнения его со свойствами такого же слоя в случае системы ртуть | раствор | газ лучше всего использовать не величину краевого угла θ , а разность $\sigma_b - \sigma_f$, которую мы обозначим через Δ . Последняя, как уже было указано, равна величине $\sigma_{12} + \sigma_{23} - \sigma_{13}$, где индекс 3 относится к стеклу или газу, индексы 1 и 2 — соответственно ко ртути и раствору, причем σ_{13} обозначает пограничное натяжение сложной поверхности, получающейся в равновесных условиях при прилипании к ртути. Если бы пленка раствора была настолько толста, что можно было бы пренебречь взаимодействием между ее верхней и нижней границей (по терминологии, принятой в американской литературе, duplex film — «пленка дуплекс»), то, очевидно,

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \text{ и } \Delta = 0.$$

Таким образом, величина Δ характеризует отклонение свойств пленки на поверхности прилипания от свойств такого duplex film. Величина Δ может

* Другой возможный случай перехода от неполного к полному смачиванию был разобран в цитированной работе. В этом случае прямая af поднимается выше уровня σ_b , область термодинамически неустойчивых состояний оказывается ограниченной не с одной, а с обеих сторон, и прорыв пленки происходит без появления конечного краевого угла. Опытные данные не исключают возможности появления такого рода зоны неустойчивости и в случае границы стекло | вода | газ, чего мы для простоты не будем учитывать. В наших опытах, однако, после прорыва пленки всегда наблюдался некоторый краевой угол, так что кривая типа приведенной на рис. 9, b представляется более вероятным выражением промежуточного случая, и мы ограничимся ее рассмотрением. Возможно, что применением больших давлений можно было бы расширить зону прорыва в наших опытах и обнаружить состояния, соответствующие упомянутому выше случаю. Различие между переходом от неполного к полному смачиванию, рассмотренным здесь, и переходом, который был рассмотрен Фрумкинским, может быть сформулировано точнее следующим образом. Исчезновение ветви ce на σ , S -кривой приводит к появлению на этой кривой точки, в которой одновременно обращаются

в нуль величины $\frac{d\sigma}{dS}$ и $\frac{d^2\sigma}{dS^2}$. Эта точка может совпасть с началом кривой, что соответствует случаю, рассматриваемому в настоящей работе, или лежать выше ее, что соответствует случаю, рассмотренному ранее.

быть найдена из опыта. При прилипании ртути к стеклу (ср. рис. 10, *a*) очевидно

$$\Delta = \sigma_{12} (1 - \cos \theta). \quad (1)$$

В случае прилипания пузырька ко ртути (рис. 10, *b*) получается несколько более сложное соотношение из-за деформации поверхности ртути | раствор пузырьком [4]:

$$\Delta = \sigma_{23} (1 - \cos \theta) - \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2 \theta}{2(\sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta)}, \quad (2)$$

где второй член в правой части имеет, впрочем, лишь поправочное значение.

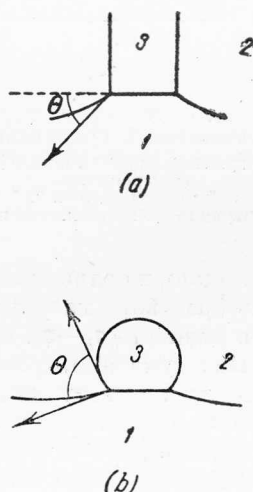


Рис. 10. Прилипание на трехфазных границах:

a — ртуть (1) | раствор (2) | стекло (3);
b — ртуть (1) | раствор (2) | пузырек газа (3)

Сопоставление вычисленных по этим формулам значений Δ показывает резкое различие между свойствами слоя, остающегося после прорыва в обоих случаях. Так, в случае прилипания пузырька газа в 1*N* Na_2SO_4 к незаряженной поверхности ртути $\Delta = 85$ дин/см ($\theta = 103^\circ$) и только при поляризации $-1,6$ В Δ падает до 2,7 дин ($\theta = 17^\circ$). При прилипании же стекла ко ртути в растворах электролитов Δ не превышало 9 дин, а в 10^{-1} *N* H_2SO_4 равно всего 0,8 дин, иначе говоря, значения Δ составляют лишь малую долю от пограничных натяжений ртуть | раствор и раствор | стекло. К такому же выводу приводит рассмотрение зависимости σ_{13} стекла от поляризации. Действительно, если мы обозначим значками' и'' значения, относящиеся к двум различным потенциалам, то по определению

$$\sigma'_{13} - \sigma''_{13} = (\sigma'_{12} - \sigma''_{12}) - (\Delta' - \Delta'').$$

При изменении потенциала в тех границах, в которых может быть измерено значение Δ , величина σ_{12} меняется на 50—80 дин/см, между тем как Δ остается всегда меньше 10. Таким образом, изменение σ_{13} с потенциалом почти следует за изменением величины σ_{12} , в то время как на границе ртуть | пузырек изменение σ_{13} составляло около 50% изменения σ_{12} . Явления эти указывают на значительную толщину пленки после прорыва, которая,

следовательно, в еще большей мере, чем при прилипании пузырька ко ртути, должна обладать многими свойствами объемной фазы. Мы предположим поэтому, как это было показано в последнем случае, что и при прилипании стекла ко ртути на поверхности ртути сохраняется двойной слой, отличающийся от нормального двойного слоя лишь меньшим значением емкости.

Покажем, что это предположение позволяет объяснить значительную часть наблюдаемых явлений. Емкость двойного слоя, поскольку здесь идет речь только о полуколичественном рассмотрении, мы будем считать постоянной. Тогда для границы 12 мы можем написать

$$\sigma_{12} = (\sigma_{12})_0 - \frac{1}{2} C_{12} \varphi_{12}^2, \quad (3)$$

где $(\sigma_{12})_0$ — пограничное натяжение при $\varepsilon=0$, C_{12} — емкость двойного слоя, и разность потенциалов ртуть | раствор φ_{12} отсчитывается от значения, соответствующего нулю заряда поверхности ртути. Подобное же соотношение можно написать и для границы 13, при этом необходимо, однако, учесть, что из-за наличия двойного слоя на поверхности стекла точка нулевого заряда на границе 13 не лежит при $\varphi_{12}=0$, а при ином значении поляризации, которое необходимо определить, если мы хотим выразить σ_{13} через φ_{12} . Обозначим через φ_{13} разность потенциалов ртуть | стекло и через φ_{23} разность потенциалов раствор | стекло. Тогда, предполагая, что падением потенциала внутри твердой фазы можно пренебречь,

$$\varphi_{12} = \varphi_{13} - \varphi_{23}.$$

Величину φ_{13} можно разбить на две части, из коих одна зависит от зарядов на поверхности ртути, другая — от зарядов на стекле. Обозначим их через φ'_{12} и φ'_{23} . Тогда

$$\varphi_{12} = \varphi'_{12} + \varphi'_{23} - \varphi_{23}. \quad (4)$$

Как было разъяснено выше, по аналогии с поведением двойного слоя на границе ртуть | пузырек газа можно заключить, что всегда $|\varphi'_{12}| < |\varphi_{12}|$. Аналогичное допущение естественно сделать и для двойного слоя, связанного со стеклом: $|\varphi'_{23}| < |\varphi_{23}|$. Далее, так как поверхность стекла обычно заряжена в воде отрицательно, то $\varphi_{23} < 0$, следовательно, $\varphi'_{23} - \varphi_{23} < 0$, откуда

$$\varphi_{12} = \varphi'_{12} + a, \quad (5)$$

где $a < 0$. Максимум электрокапиллярной кривой для границы 13 лежит при значении φ_{12} , при котором обращается в нуль заряд ртути на границе со стеклом, а, следовательно, и величина φ'_{12} . Согласно уравнению (5), в этом случае $\varphi_{12} = a$, и электрокапиллярная кривая для границы 13 может быть выражена уравнением

$$\sigma_{13} = (\sigma_{13})_0 - \frac{1}{2} C_{13} (\varphi_{12} - a)^2. \quad (6)$$

Максимум электрокапиллярной кривой для границы 13, следовательно, смещен в сторону более отрицательных потенциалов на величину $|a|$. Если найти из полученных нами для случая $10^{-3}N Na_2SO_4$ значений θ и измеренных значений σ_{12} зависимость σ_{13} от потенциала по уравнению $\sigma_{13} =$

$= \text{const} + \sigma_{12} \cos \theta$, то для a получается величина порядка $-0,1$ В. Из уравнений (3) и (6) следует

$$\Delta = \sigma_{12} + \sigma_{23} - \sigma_{13} = A - \frac{1}{2} (C_{12} - C_{13}) \varphi_{12}^2 - C_{13} \varphi_{12} a, \quad (7)$$

где

$$A = (\sigma_{12})_0 + \sigma_{23} - (\sigma_{13})_0 + \frac{1}{2} C_{13} a^2. \quad (8)$$

Из этого соотношения, аналогичного соотношению, полученному Фрумкиным [8] для зависимости энергии адсорбции дипольных молекул на заряженной поверхности от потенциала, следует, что максимум Δ лежит при

$$\varphi_{\max} = - \frac{C_{13}}{C_{12} - C_{13}} a. \quad (9)$$

Так как разность $C_{12} - C_{13}$ составляет лишь долю от значения C_{13} , то, согласно уравнению (9), оптимум прилипания должен лежать при потенциале более положительном, чем точка нулевого заряда, на несколько десятых вольта. Уравнение (7) может быть представлено также в виде

$$\Delta = (\sigma_{12})_0 + \sigma_{23} - (\sigma_{13})_0 + \frac{1}{2} \frac{C_{12}}{C_{13}} (C_{12} - C_{13}) \varphi_{\max}^2 - \frac{1}{2} (C_{12} - C_{13}) (\varphi_{12} - \varphi_{\max})^2. \quad (10)$$

Из уравнения (10) видно, что при отступлении от точки $\varphi_{\max}$ как в сторону больших, так и в сторону меньших поляризаций прилипание должно уменьшаться. Если бы постоянные члены в уравнении (10) не зависели от концентрации, то краевой угол при $\varphi_{12} = \varphi_{\max}$ также не менялся бы с концентрацией. Однако необходимо еще учесть влияние концентрации на емкость двойного слоя на границе стекло | раствор, которая входит в величину $\sigma_{23} - (\sigma_{13})_0$. При повышении концентрации электролита емкость двойного слоя возрастает и так как влияние двойного слоя стекла на пограничное натяжение должно быть больше для границы 23, чем для границы 13, то величина $\sigma_{23} - (\sigma_{13})_0$, а следовательно, и Δ , убывает. В уравнение (10) входит еще член с $\varphi_{\max}^2$. Однако рассмотрение θ , φ_{12} -кривых, полученных при разных концентрациях, приводит к выводу, что величины $\varphi_{\max}$ и $(C_{12} - C_{13})$ в исследованном интервале мало меняются с концентрацией. К тому же по абсолютной величине член этот может составить только несколько дин на сантиметр, так как

$$\varphi_{\max} \sim 0,4 \text{ В}, \text{ а } C_{12} - C_{13} \sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2.$$

Таким образом, увеличение концентрации электролита должно понижать величину Δ и уменьшать прилипание. Вопрос о влиянии концентрации на прилипание пузырьков газа был подробно разобран в работе Фрумкина и Городецкой [4]. В этом случае увеличение концентрации, если только мы не находимся при потенциале нуля заряда, также вызывает некоторое уменьшение равновесного краевого угла. Одновременно наблюдается ускорение разрыва пленки, так что кинетика прилипания по отношению к равновесным величинам при изменении концентрации меняется в обратную сторону. В этой работе было показано, что более детальное рассмотрение действия двойного слоя на пограничное натяжение позволяет объяснить это явление. Именно, при увеличении емкости двойного слоя с ростом концентрации величина $\sigma_b - \sigma_f$ уменьшается, т. е. $\frac{d\sigma}{dS}$ в среднем возрастает, что приводит к улучшению равновесного смачивания. Одновременно из-за связанного с увеличением концентрации уменьшения степени диффузности двойного слоя в области наиболее толстых слоев наблюдается обратная зависимость $\frac{d\sigma}{dS}$ от концентрации и величина $\sigma_c - \sigma_b$ не растет,

а уменьшается, что облегчает прорыв пленки. Такое изменение формы σ , S -кривой при увеличении концентрации иллюстрируется переходом от сплошной к пунктирной кривой на рис. 9, с. В случае прилипания стекла к ртути такого эффекта не наблюдается; увеличение концентрации, уменьшая величину θ , одновременно замедляет прилипание. Естественно предположить, что наличие второго двойного слоя на границе стекло | раствор, емкость которого также возрастает при увеличении концентрации, усиливает эффект улучшения смачивания и при сравнительно больших толщинах пленки. Предположительное изменение σ , S -кривой с увеличением концентрации для случая системы стекло — ртуть изображено на рис. 9, б.

Изложенные соображения могут быть резюмированы следующим образом. Прилипание стекла к ртути в разбавленных растворах происходит независимо от знака заряда, если последний не слишком велик, в результате той же неустойчивости слоев воды промежуточной толщины на границе раздела, которая вызывает и прилипание пузырьков газа. Большая величина энергии смачивания стекла водой приводит, однако, к значительному уменьшению этой неустойчивости по сравнению с последним случаем. Наличие двойных слоев еще более сужает зону неустойчивости и при повышении концентрации и абсолютной величины заряда поверхности приводит в конце концов к полному прекращению прилипания. При этом, однако, уже существенно сказывается разность полярностей: при одинаковых знаках заряда поверхности стекла и ртути эффект повышения концентрации сказывается гораздо сильнее, чем при противоположных. Остается непонятным, почему стекло хуже прилипает к отрицательно заряженной поверхности ртути в разбавленных растворах H_2SO_4 , чем в растворах Na_2SO_4 и $NaOH$ той же концентрации, ибо в этом случае уменьшение отрицательного заряда стекла должно было бы способствовать, а не препятствовать прилипанию. Для объяснения этого эффекта необходимо было бы допустить некоторую дополнительную, не связанную со знаком заряда поверхности адсорбцию кислоты на поверхности стекла.

Объяснение действия поверхностно-активных электролитов в рамках развитых здесь представлений принципиально не отличается от изложенного выше и мы не будем к нему возвращаться.

Наблюдавшийся нами прорыв пленки раствора и слипание двух поверхностей имеют большое сходство с неполной коагуляцией коллоидных частиц, несущих заряды противоположного знака, так наз. биполярной коацервацией [9]. Это явление заключается в том, что при смешении растворов двух противоположно заряженных зольей мицеллы слипаются в комплекс, содержащий большое количество воды (до 80%), причем прослойка воды между частицами достигает толщины 10—5000 Å.

Биполярная коацервация, как и слипание двух поверхностей, может происходить только в слабых растворах электролитов при наличии диффузного двойного слоя.

Нейтральные соли (как и в наших опытах) значительно ослабляют коацервацию уже при концентрации 10^{-2} N (KCl) и совершенно прекращают ее при более высоких концентрациях.

Лангмюр [9] объясняет устойчивость биполярного коацервата тем, что, помимо электростатических сил притяжения, между противоположно заряженными мицеллами существуют силы отталкивания, вызываемые гидратацией мицелл. При увеличении заряда последних электрическое поле у их поверхности усиливается и между ними втягивается все более толстый слой молекул воды.

Представляется вероятным, что наблюдавшееся Кольцгофом и нами явление прилипания стекла ко ртути может рассматриваться, как макроскопическая модель биполярной коацервации.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность чл.-кор. АН СССР Б. В. Дерягину за содействие в проведении опытов по наблюдению кинетики прилипания стекла к ртути.

Выводы

Наблюдена кинетика прилипания и измерен краевой угол при прилипании стекла ко ртути, находящейся в растворе электролита, в зависимости от состава и концентрации раствора, а также от заряда ртути. Найденно, что в растворах Na_2SO_4 , H_2SO_4 и NaOH прорыв пленки раствора и прилипание происходит тем скорее и краевой угол тем больше, чем ниже концентрация раствора; прилипание прекращается в нормальных растворах. Наиболее сильное прилипание происходит при потенциалах, соответствующих определенному положительному заряду ртути; прилипание ослабевает как при дальнейшем увеличении положительного заряда, так и его уменьшении и особенно при переходе к отрицательным зарядам. Прилипание происходит лучше в растворах, в которых стекло имеет более высокий отрицательный заряд.

Ионы Cl^- , Br^- , J^- и $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, адсорбирующиеся на поверхности ртути, затрудняют прилипание; в присутствии $(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ максимум прилипания смещается, кроме того, в сторону отрицательных зарядов поверхности ртути. Ион Th^{++} прекращает прилипание уже при концентрации 10^{-4} N .

На основании сопоставления явлений, происходящих при прилипании стекла ко ртути и пузырьков газа ко ртути, развито представление о значении неустойчивости тонких слоев воды на сложной границе стекло | раствор | ртуть для процесса прилипания и о влиянии на него двойных слоев на поверхности стекла и ртути. Указана аналогия между прилипанием стекла ко ртути в растворах электролитов и биполярной коацервацией.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
Москва

Поступила
13. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, стр. 15, 19, Одесса, 1919.
2. Kolthoff a. Kahan, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2553, 1942.
3. Müller, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1019, 1944.
4. А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов, Н. Некрасов, Журн. физ. хим. **3**, 351, 1932; А. Фрумкин, А. Городецкая, Журн. физ. хим. **12**, 511, 1938; Б. Кабанов и Н. Иванищенко, Изв. АН СССР, 755, 1936; Е. Чернева и А. Городецкая, Журн. физ. хим. **13**, 1117, 1939.
5. Н. Бахи и А. Гильман, Журн. физ. хим. **12**, 161, 1938.
6. М. Ворсина и А. Фрумкин, Докл. АН СССР **24**, 918, 1939.
7. А. Фрумкин, Журн. физ. хим. **12**, 337, 1938; см. также Я. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, стр. 305—318, 1945.
8. А. Фрумкин, Сборник трудов Института им. Карпова, № 5, 3, 1926.
9. Bungenberg de Jong, Koll. Zeit. **79**, 223, 334, 1937; **80**, 221, 350, 1937; Langmuir, Journ. Chem. Phys. **6**, 873, 1938.