

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ

IV. ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОЙ АДсорбЦИИ СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СМАЧИВАНИЕ РТУТИ РАСТВОРАМИ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Е. Чернева и А. Городецкая

Вопросы зависимости равновесного смачивания металлической поверхности от заряда поверхности, от рода металла и от состава раствора были подробно исследованы в нашей лаборатории.

В работе¹ было показано, что под пузырьком газа, сидящим на металле в растворе электролита, имеется адсорбированная пленка электролита, которая находится в равновесии с раствором. Краевой угол имеет наибольшую величину (смачивание ухудшается) при потенциале, приблизительно соответствующем нулевому заряду металла. При увеличении заряда поверхности смачивание улучшается¹). Нулевая точка заряда для различных металлов лежит при разных потенциалах³, и в соответствии с этим величина краевого угла при данном потенциале и положение максимума кривой зависит от рода металла⁴.

Кабанов⁵ изучал влияние органических капиллярно активных веществ на смачивание ртути. Им были взяты фенол, *n*-амиловый спирт и *n*-гептиловый спирт, которые дали улучшение смачивания ртути. С другой стороны, согласно Уорку⁶ и другим авторам, при добавлении капиллярно активных веществ (ксантат калия, бромистый триметилцетиламмоний) и притом в самых минимальных концентрациях (0,00015 моль/л) равновесное смачивание минералов и металлов значительно ухудшается.

В связи с этим нам казалось интересным выяснить, может ли происходить ухудшение равновесного смачивания в случае обратной адсорбции капиллярно активного вещества.

Экспериментальная часть

Экспериментальная часть работы состояла в измерении равновесного краевого угла θ пузырька водорода, посаженного на ртуть в растворах капиллярно активных веществ, электрокапиллярных измерениях в этих растворах и, наконец, в определении их поверхностного натяжения.

Для того чтобы исключить возможность разложения употреблявшихся нами веществ и химического взаимодействия их с окисленной поверхностью ртути, прибор, подробно описанный в работе¹, был изменен таким образом, что добавление вещества и все измерения производились в атмосфере водорода (после предварительного насыщения в течение 12—18 час.).

Измерение краевого угла того же пузырька на той же поверхности ртути в некоторых случаях проводилось как при постепенном разбавлении, так и, наоборот, при постепенном увеличении концентрации капиллярноактивного вещества и давало одинаковый для данной концентрации краевой угол, что указывает на обратимый

¹) Свен-Нильсон² также наблюдал зависимость смачивания металла от его потенциала.

характер адсорбции в наших опытах. При длительном стоянии (в течение суток) краевой угол пузырька не менялся, что также указывает на достижение равновесия в наших опытах.

Поверхностное натяжение на границе ртуть/раствор измерялось в капиллярном

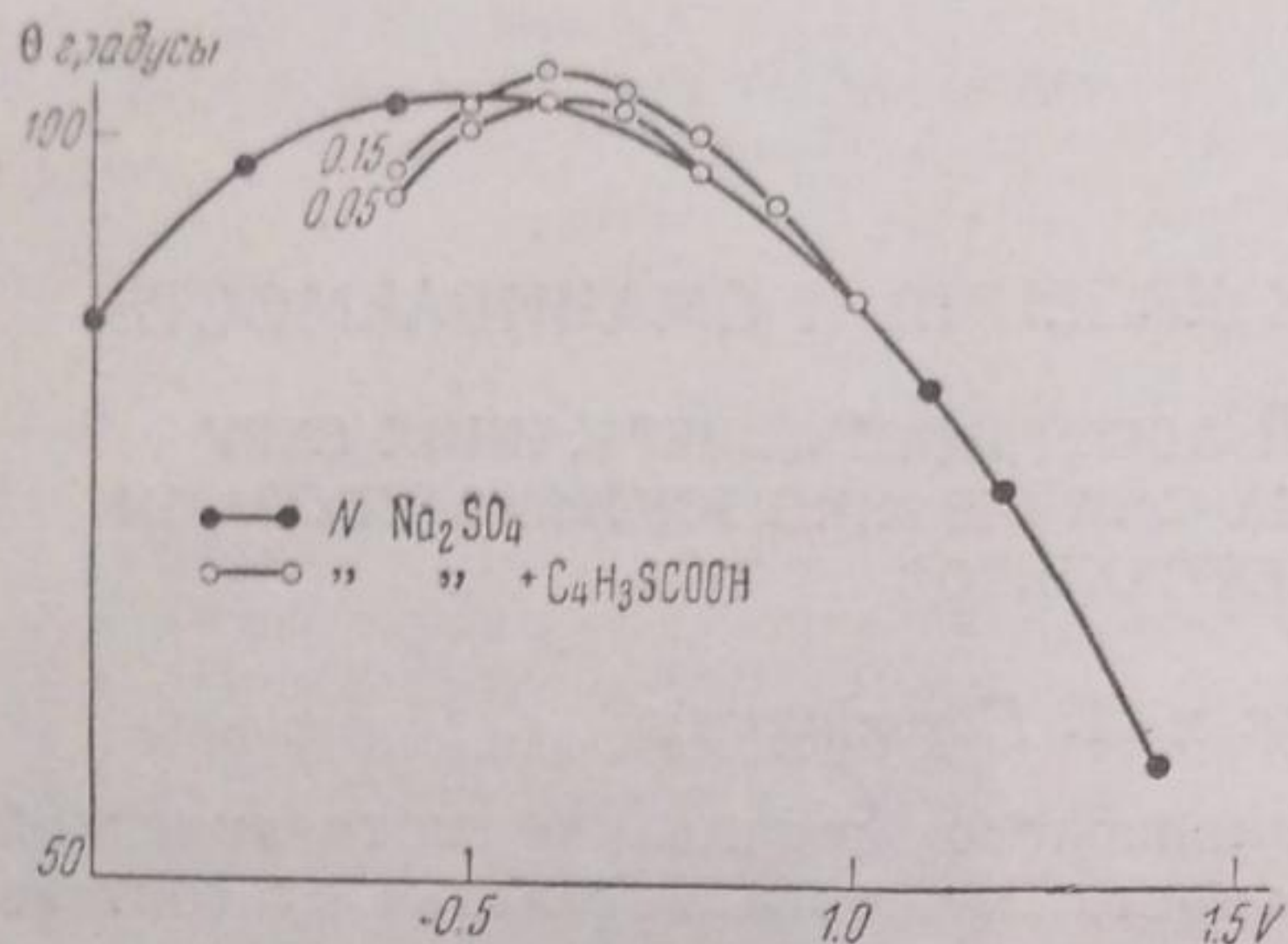


Рис. 1. Кривые краевых углов в растворе $1N Na_2SO_4 +$ тиофенкарбоновая кислота

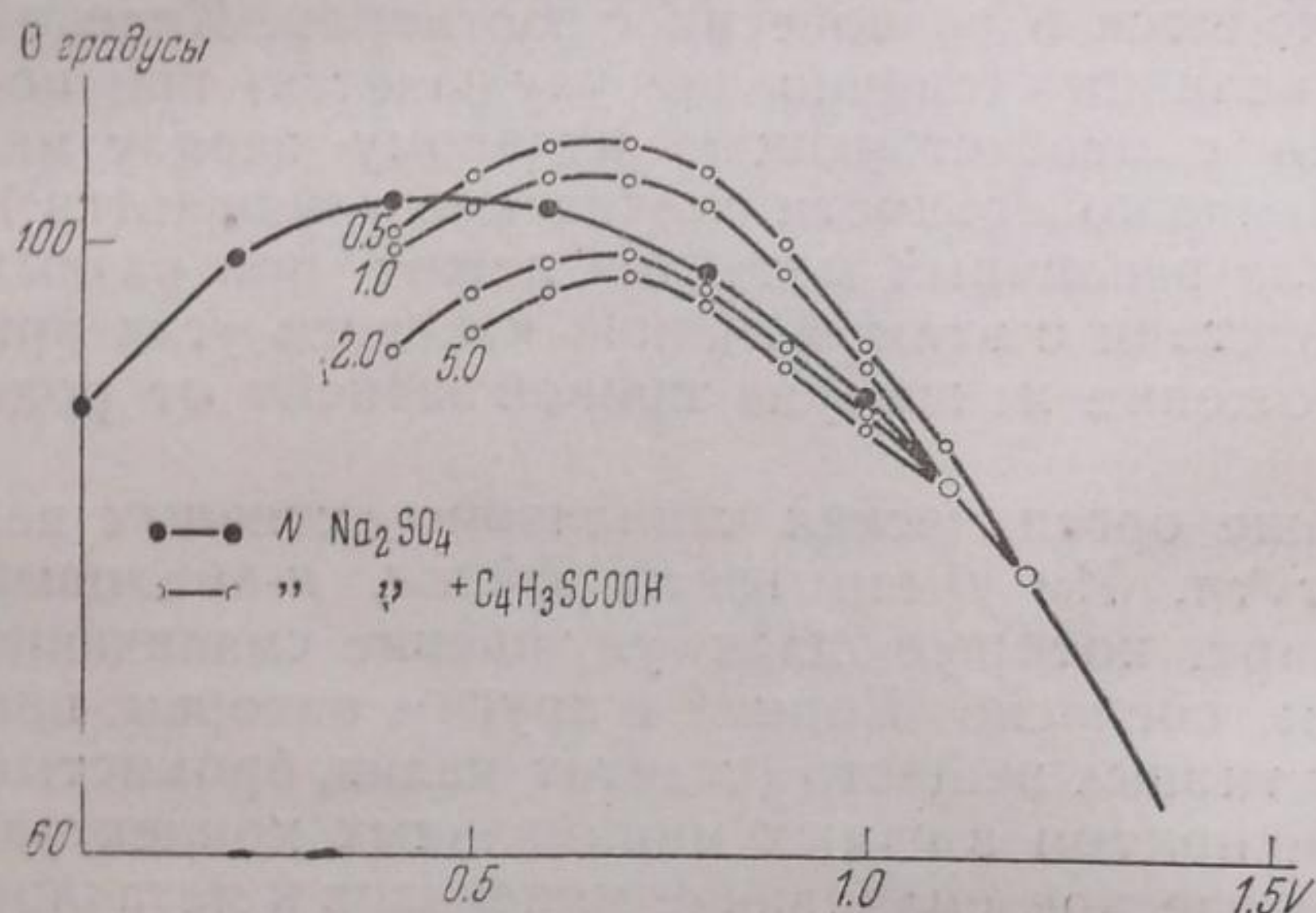


Рис. 2. Кривые краевых углов в растворе $1N Na_2SO_4 +$ тиофенкарбоновая кислота

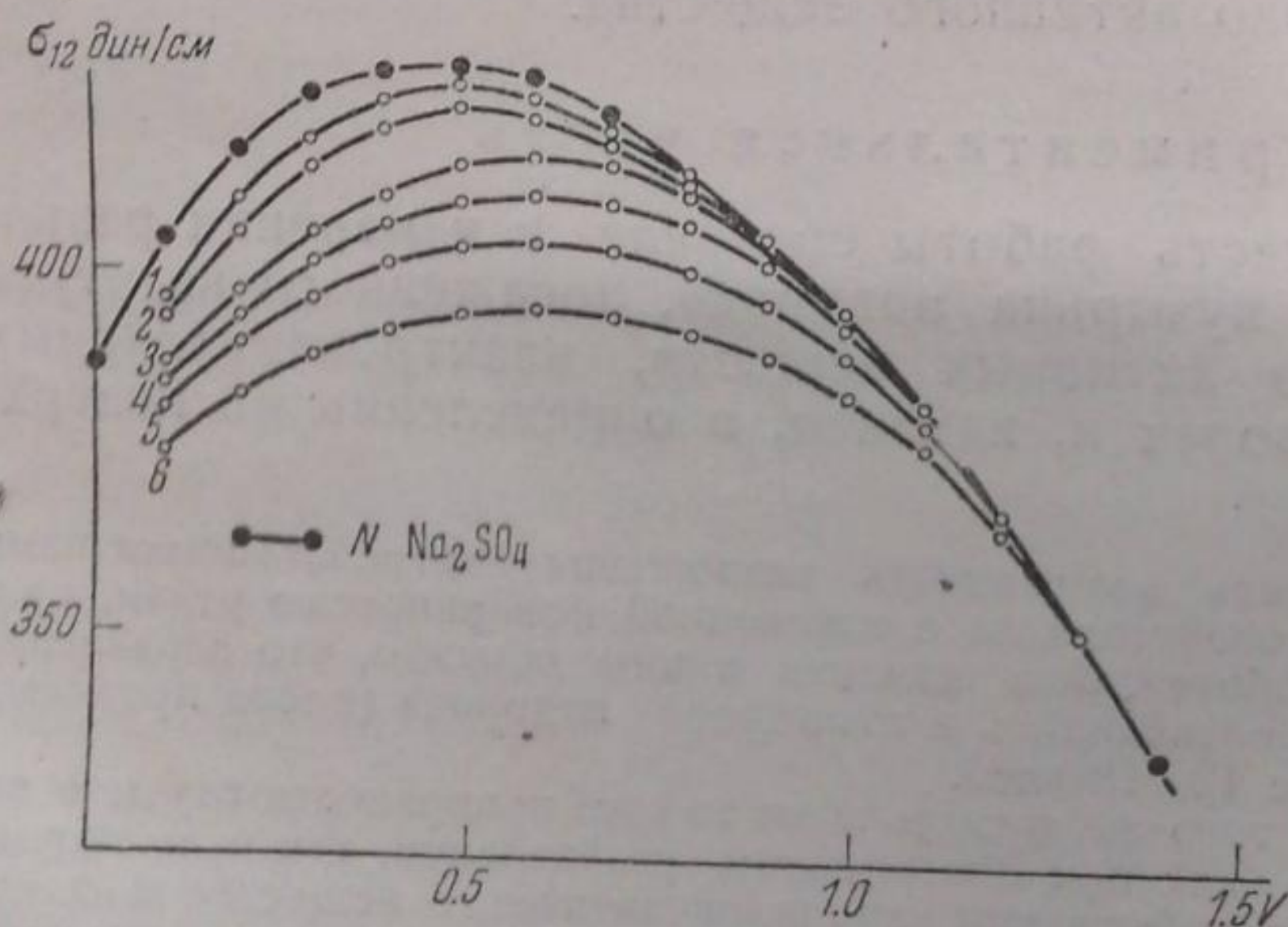


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые в растворе $1N Na_2SO_4 +$ тиофенкарбоновая кислота. $1N Na_2SO_4 + C_6H_5CO_2H$; 1—0,05; 2—0,15; 3—0,5; 4—1,0; 5—2,0; 6—5,0

электрометре типа Гуи⁷, снабженном по предложению Б. Н. Кабанова сильно коническим капилляром, позволявшим доводить мениск ртути до самого отверстия капилляра, что облегчало диффузию трудно растворимых веществ к поверхности ртути.

Измерение поверхностного натяжения на границе раствор/газ производилось по методу наибольшего давления пузырьков в приборе Ребиндера⁸, измененном таким образом, чтобы иметь возможность измерять в атмосфере водорода. Для опытов нами были взяты:

1) вещества, содержащие двухвалентную серу (тиофенкарбоновая кислота, ксантогеново-кислый калий, тиомочевина, сернистый натрий, тиофенол, тиофен, тиокарбанилид), а также дифенилсульфоксид, содержащий 4-валентную серу;

2) азотосодержащие соединения (диазаминобензол, α -нафтиламин, дифениламин и соли органических оснований; бромистый триметилцетиламмоний, иодистый тетрабутиламмоний). В качестве основного электролита был взят Na_2SO_4 .

α -Тиофенкарбоновая кислота непосредственно перед опытом очищалась возгонкой. Проведено 2 серии опытов с увеличением и уменьшением концентрации, давшие совпадающие результаты. На рис. 1 и 2 даны кривые краевых углов, на рис. 3 — электрокапиллярные кривые¹⁾ и на рис. 4 даны значения пограничного натяжения на границе раствор/газ для взятых нами концентраций. Все остальные, изученные нами вещества, содержащие серу в применявшихся концентрациях, лишь незначительно снижают поверхностное натяжение раствора.

Ксантогеновокислый калий очищался перед опытом методом, описанным в

¹⁾ На этих, как и на остальных, рисунках краевые углы и поверхностное натяжение отнесены к значениям поляризации, выраженной в вольтах. Концентрации взяты в граммах на литр.

работе⁹. Результаты измерений даны на рис. 5 (краевые углы) и рис. 6 (электрокапиллярные кривые).

Тиомочевина очищалась перекристаллизацией из спирта. Результаты измерений приведены на рис. 7 (краевые углы) и рис. 8 (электрокапиллярные кривые).

Тиофен и тиофенол перед опытом перегонялись в атмосфере водорода. Ввиду ничтожной растворимости тиофенола, для опыта брался насыщенный раствор (избыток вещества плавал на поверхности раствора). Результаты измерений даны на рис. 9 и 11 (краевые углы), 10 и 12 (электрокапиллярные измерения).

Измерения с тиокарбанилидом показали, что тщательно очищаемый тиокарбанилид эффекта ухудшения смачивания не дает.

Дифенилсульфоксид и бромистый триметилцетиламмоний, а также диазоаминобензол, дифениламин, α -нафтиламин (кривые не приведены) дали улучшение равновесного смачивания.

В работе Кабанова фенол и гептиловый спирт также дали улучшение смачивания. Нам казалось целесообразным продолжить эти опыты со значительно меньшими концентрациями указанных веществ, так как взятые нами вещества давали эффект ухудшения смачивания только в очень незначительных концентрациях.

Измерения, произведенные нами в растворах указанных веществ при концентрациях: 0,01; 0,005; 0,002; 0,001 моль/л для фенола; 0,00175; 0,00087; 0,00044; 0,00022 моль/л для гептилового спирта, показывают, что ухудшения смачивания не наступает. Кривые краевых углов с уменьшением концентрации сливаются с кривой чистого Na_2SO_4 , оставаясь все время ниже ее.

Из полученных данных (краевые углы, электрокапиллярные кривые, поверхностное натяжение) нами было вычислено пограничное натяжение на границе

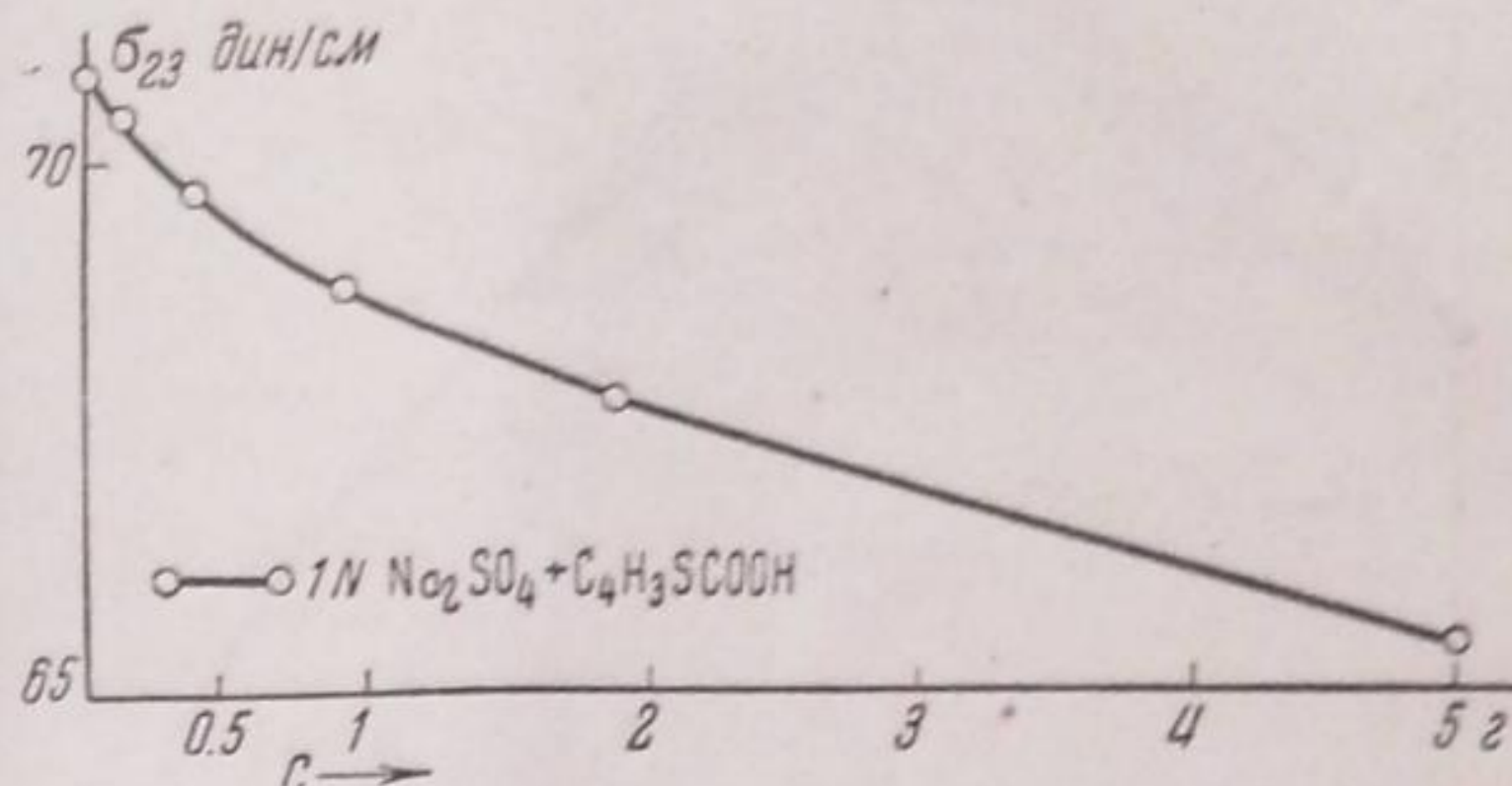


Рис. 4. Поверхностное натяжение на границе раствор/газ раствора $1N \text{Na}_2\text{SO}_4$ + тиофенкарбоновая кислота

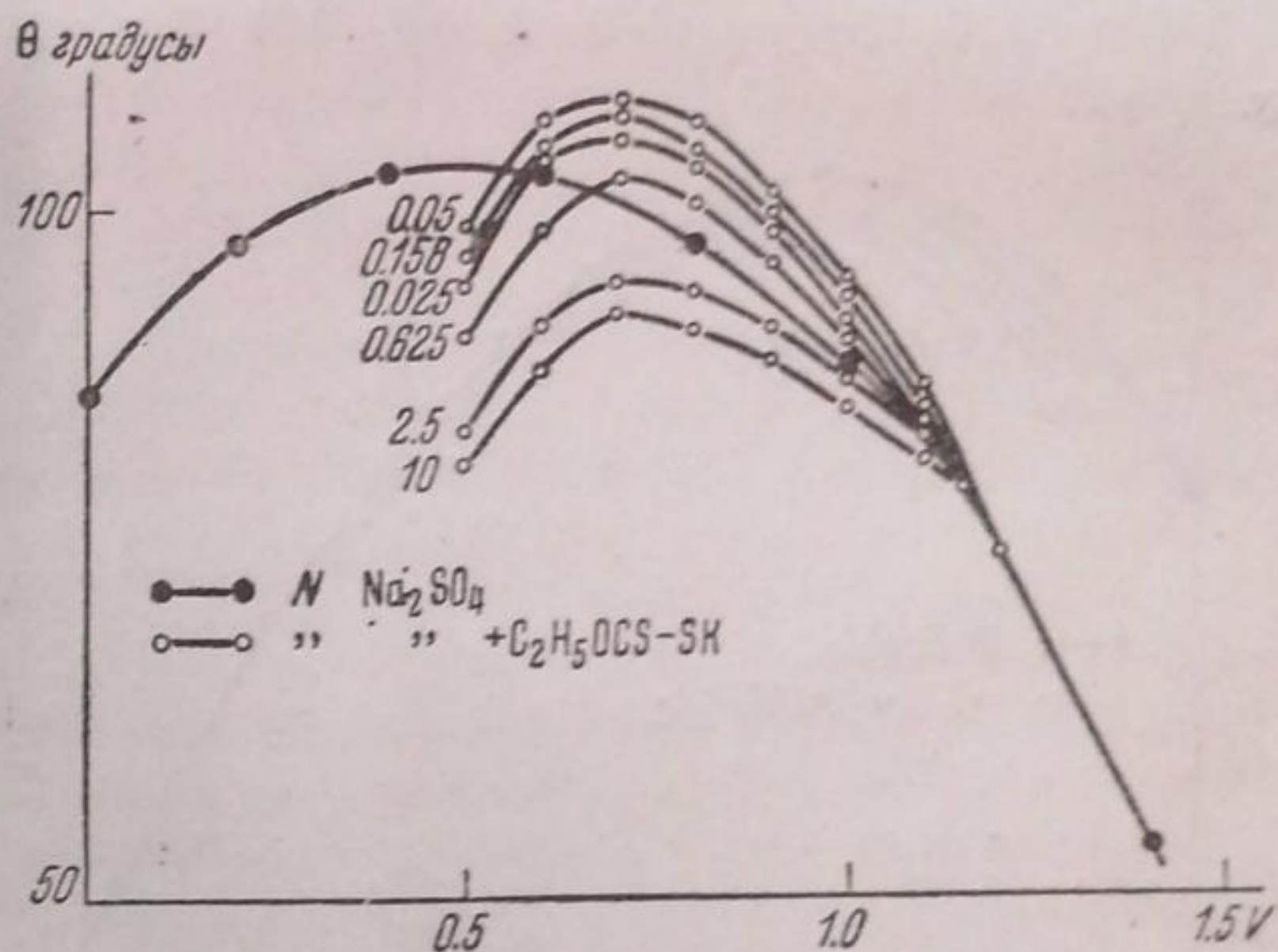


Рис. 5. Кривые краевых углов в растворе $1N \text{Na}_2\text{SO}_4$ + ксантогенат калия

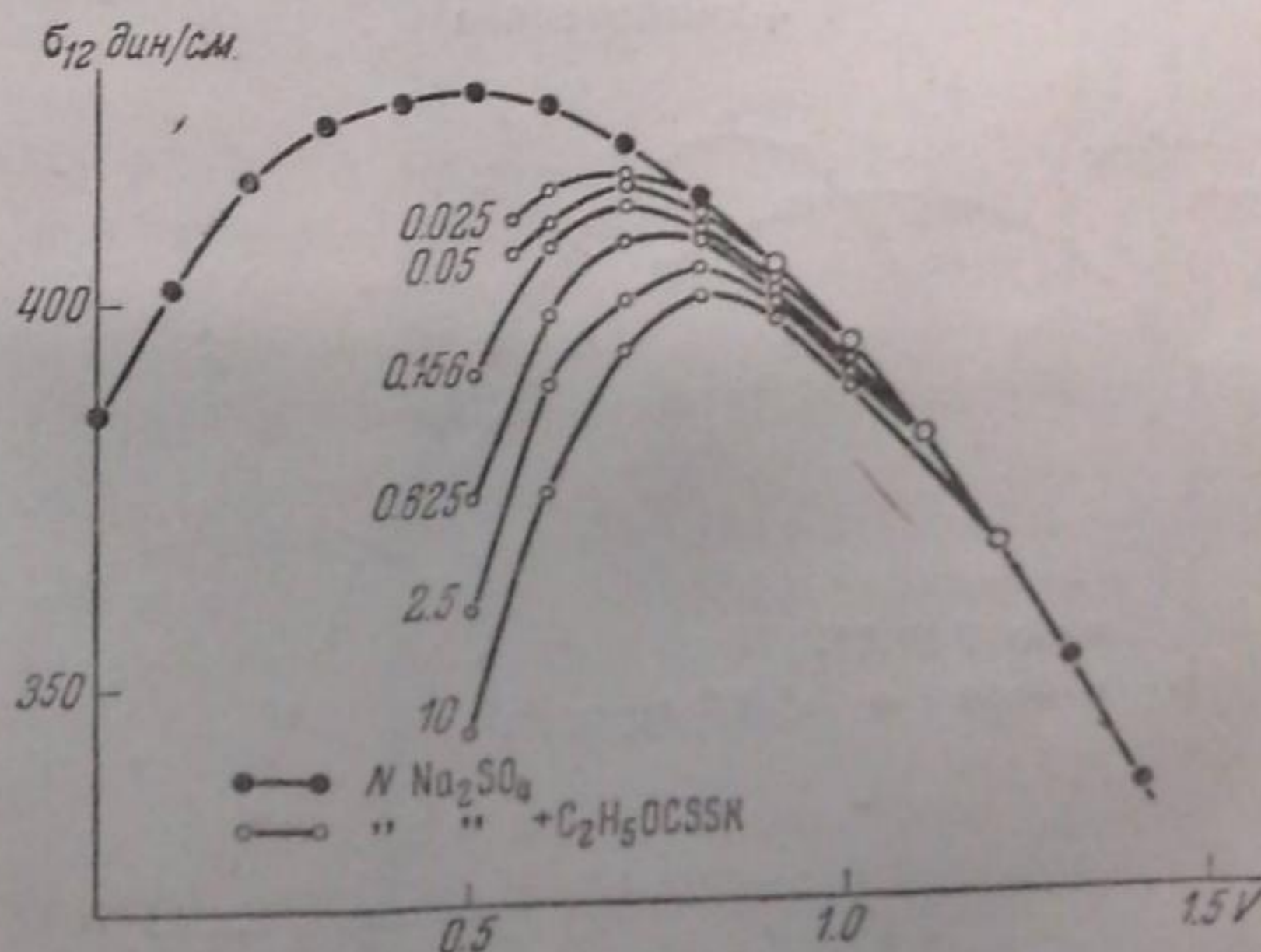


Рис. 6. Электрокапиллярные кривые в растворе $1N \text{Na}_2\text{SO}_4$ + ксантогенат калия

ртуть/пузырек $\sigma_{,3}^1$) (рис. 14). Эти значения не являются достаточно точными, так как в них суммируются все ошибки эксперимента. В работе Кабанова указано, что в случае

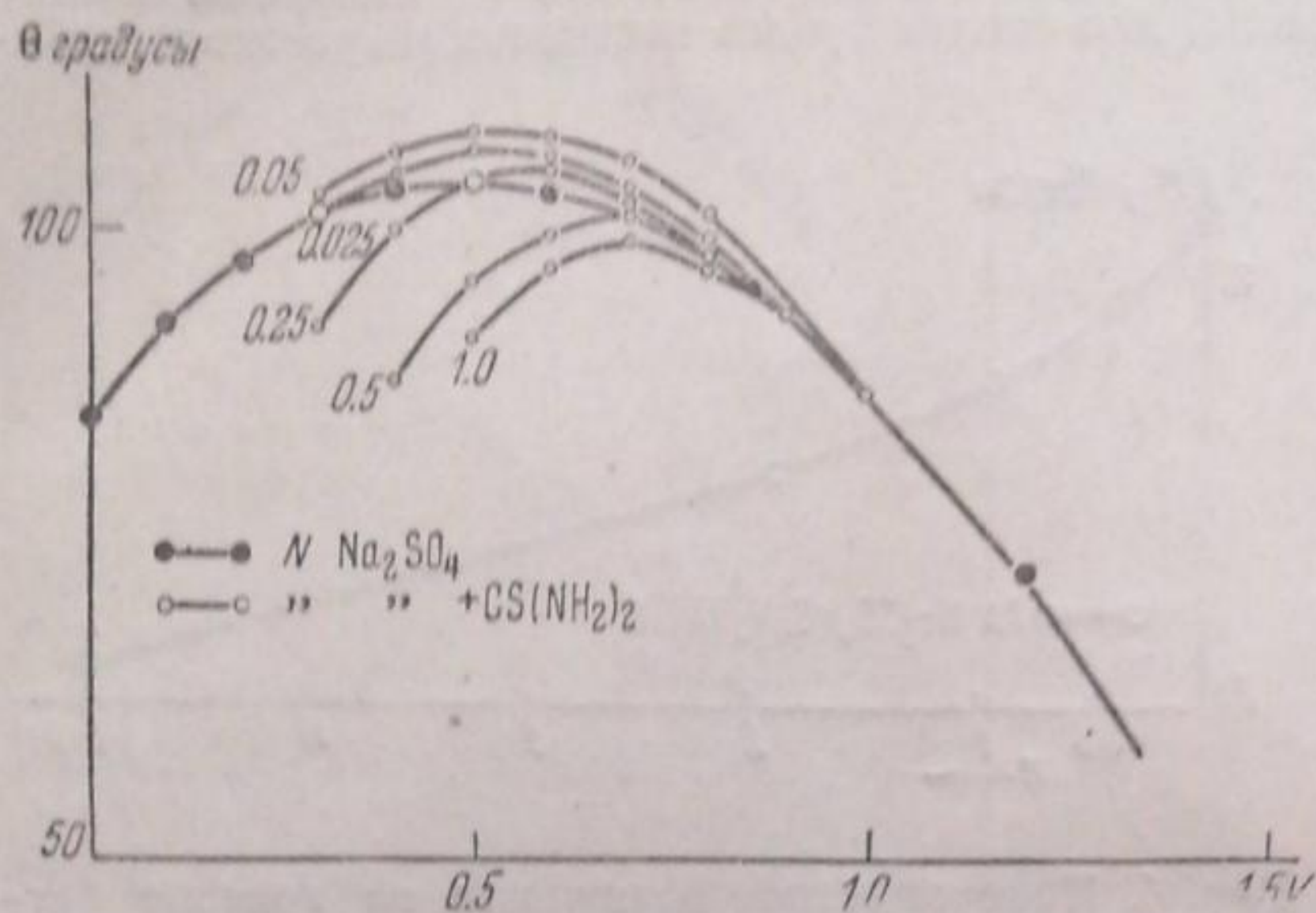


Рис. 7. Краевые углы в растворе 1N Na_2SO_4 + тиомочевина

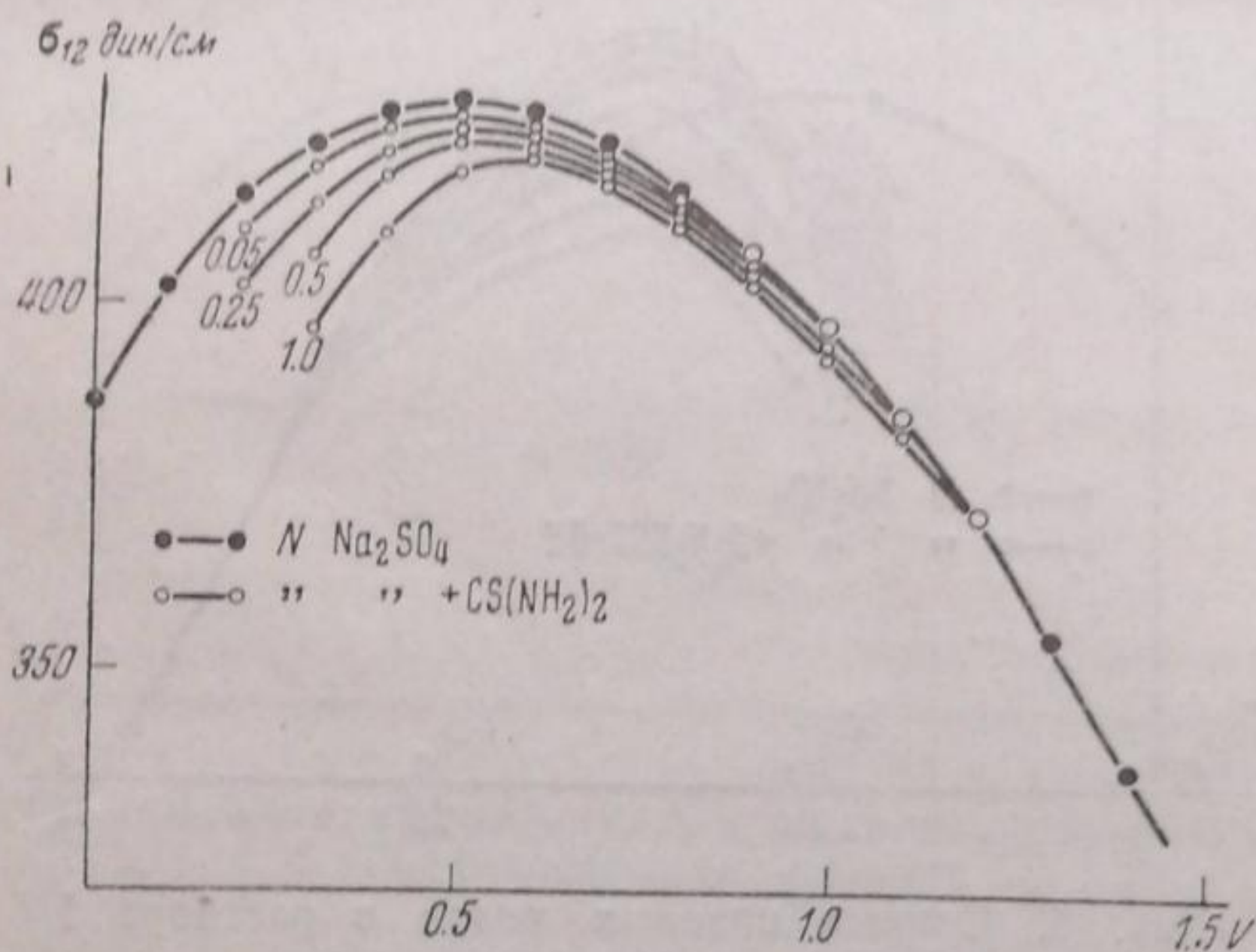


Рис. 8. Электрокапиллярные кривые 1N Na_2SO_4 + тиомочевина

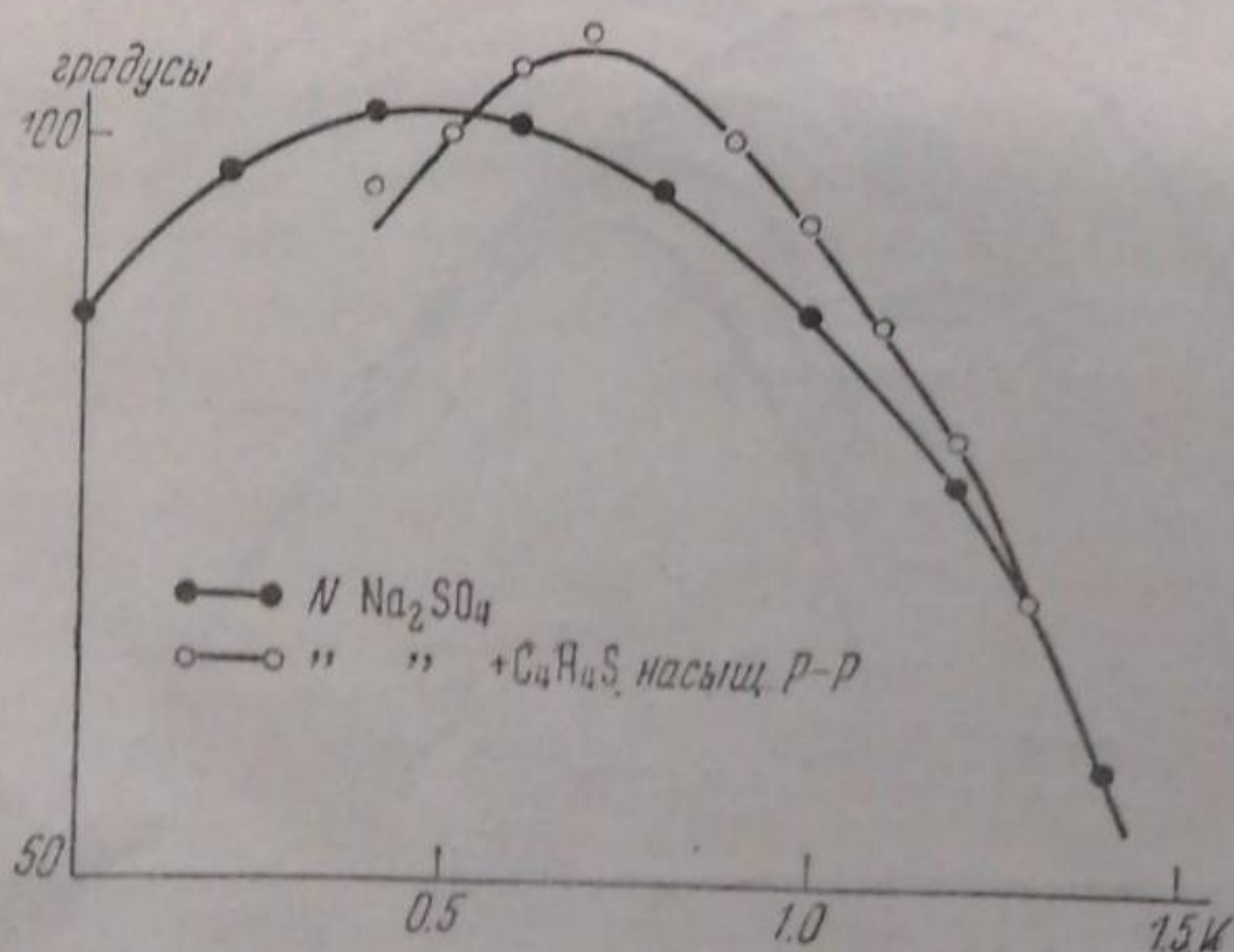


Рис. 9. Краевые углы в растворе 1N Na_2SO_4 + тиофен (насыщенный раствор)

взятых им веществ происходит взаимодействие между верхней и нижней границами пленки, так как на обеих адсорбируется капиллярно активное вещество, а пленка имеет толщину в несколько молекул. При увеличении катодной поляризации пленка утолщается благодаря втягиванию в пленку молекул воды. Поэтому взаимодействие между верхней и нижней границами ослабевает и натяжение пленки стремится в пределе к сумме натяжений верхней и нижней границ. Это сказывается в том, что $\sigma_{,3}$ -кривые для взятых им веществ при больших катодных поляризациях расходятся веерообразно.

В противоположность этому, адсорбция исследованных нами веществ на верхней границе пленки крайне незначительна, а на нижней границе пленки прекращается вовсе при достаточном удалении от максимума кривой, и поэтому при достаточно больших катодных поляризациях кривые $\sigma_{,3}$ практически стремятся к слиянию с кривой 1N Na_2SO_4 .

Ухудшение смачивания (увеличение краевого угла) связано непосредственно с тем, что адсорбция органического вещества в пленке под пузырьком в этом случае больше, чем на границе ртуть/раствор.

¹⁾ Вычисление производилось по формуле Юнга, как указано в работе ⁶

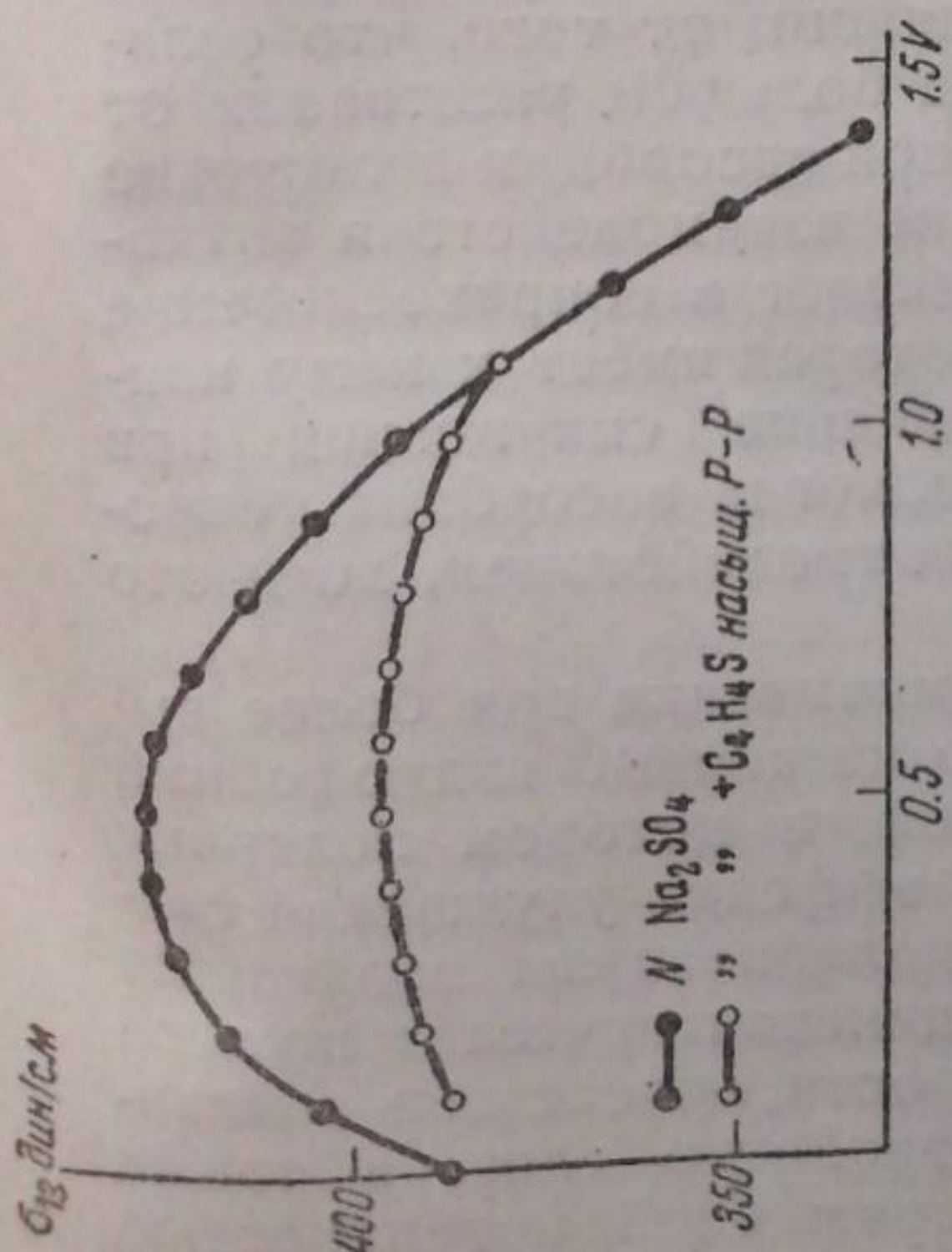


Рис. 10. Электрокапиллярная кривая 1N Na_2SO_4 + тиофен

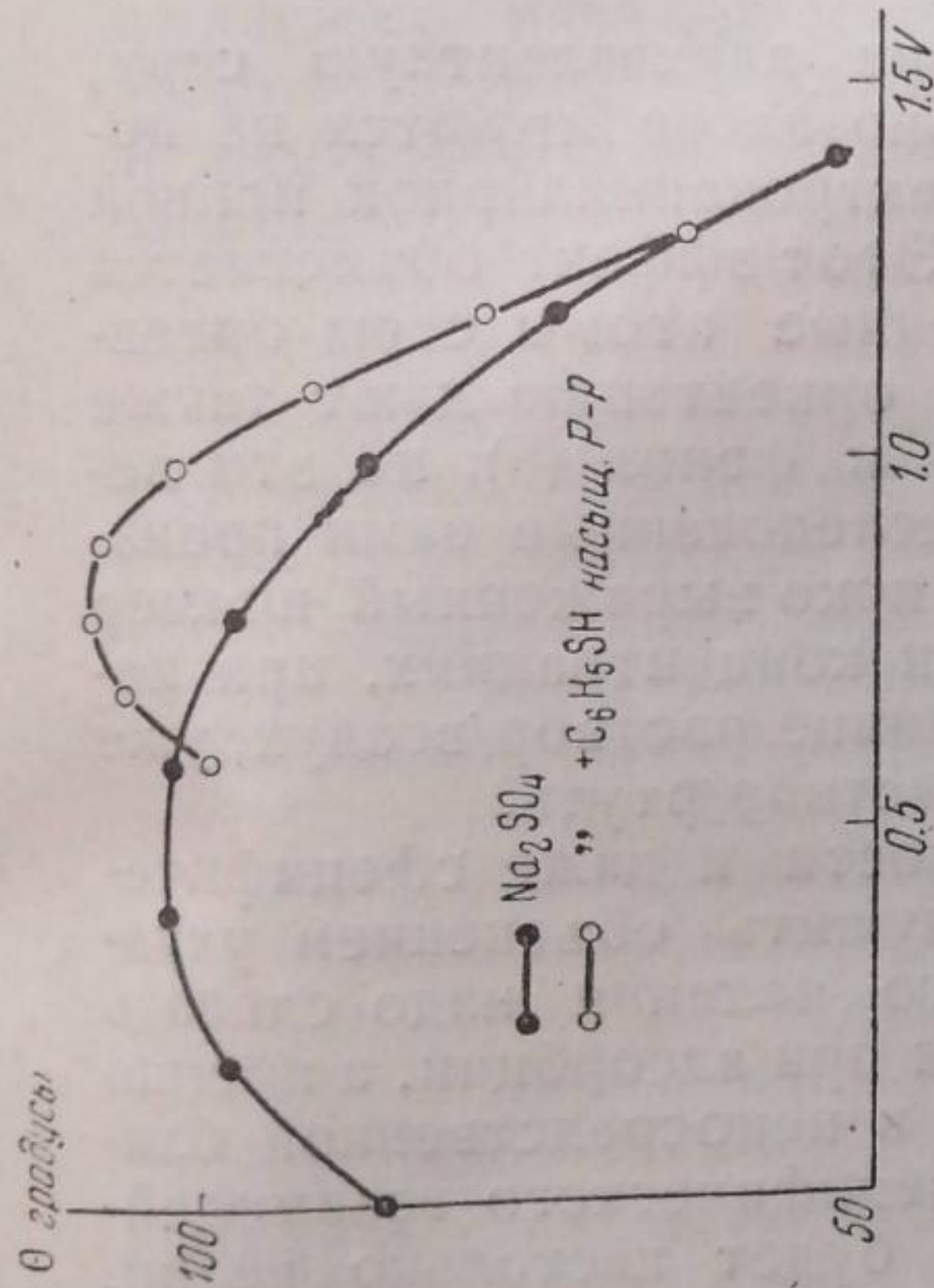


Рис. 11. Краевые углы в растворе 1N Na_2SO_4 + тиофен

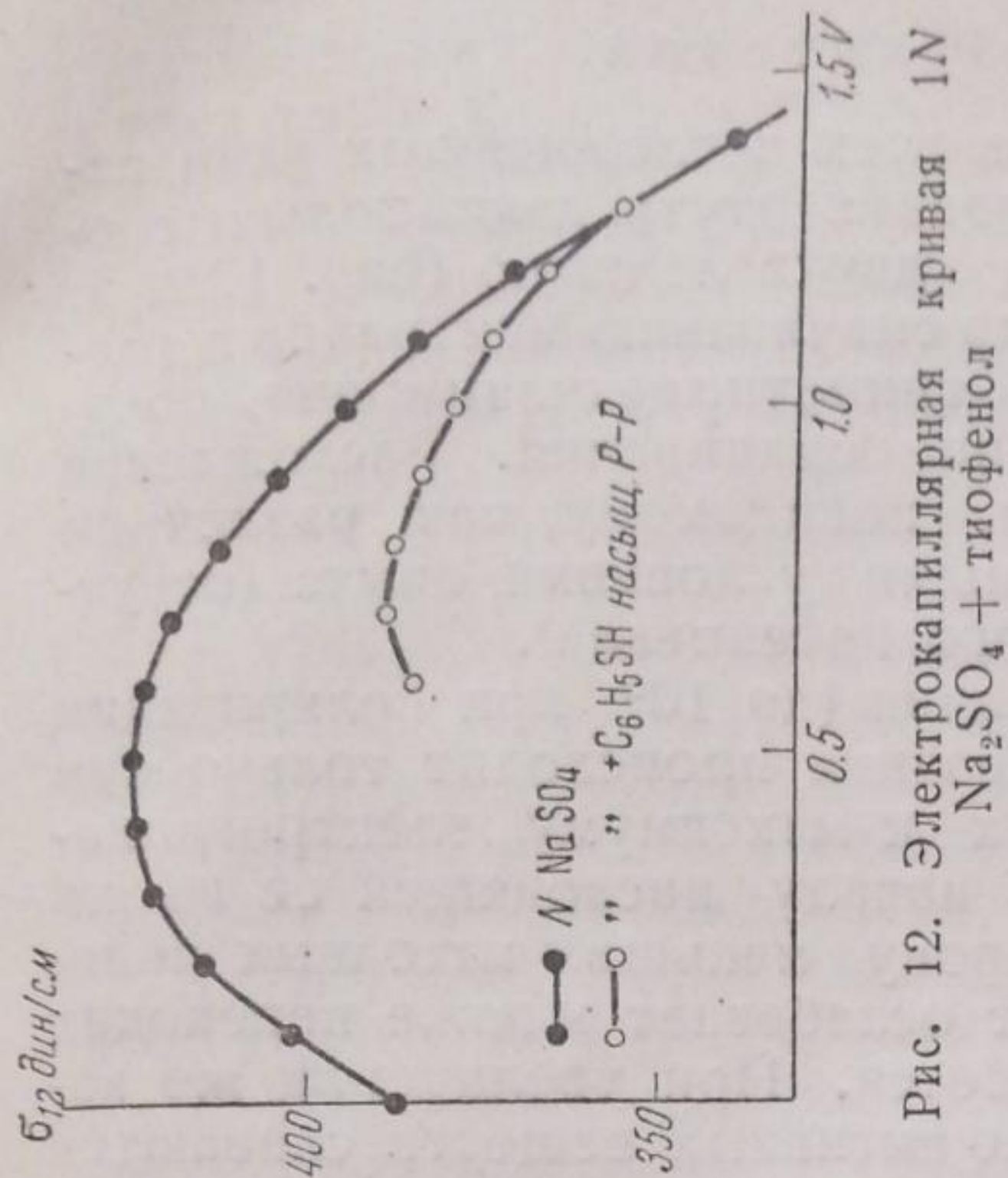


Рис. 12. Электрокапиллярная кривая 1N Na_2SO_4 + тиофен

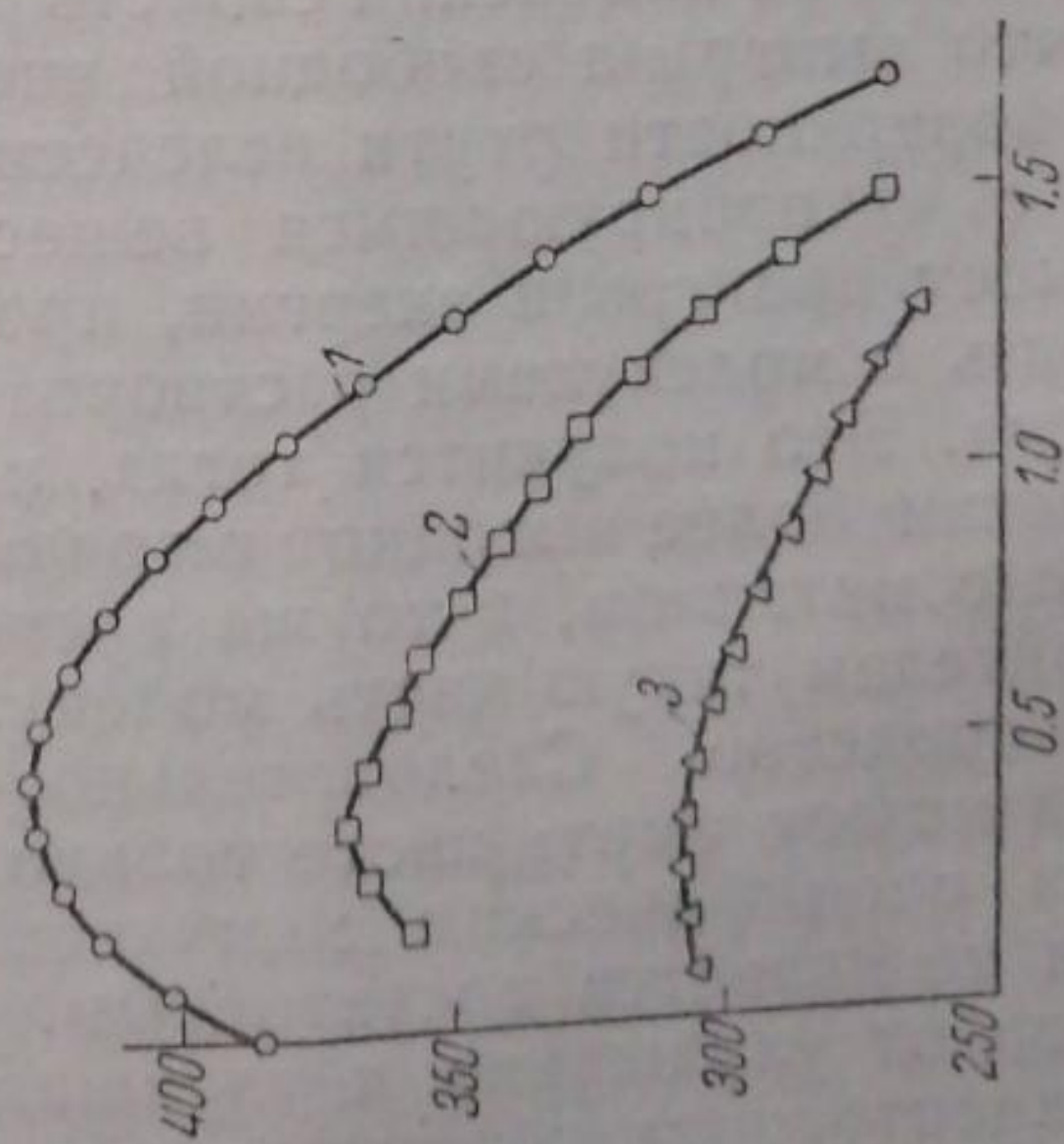


Рис. 13. Электрокапиллярные кривые дифенилсульфоксида и бромистого триметилцетиламмония. 1 — 1N Na_2SO_4 ; 2 — 1N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NBr}$; 3 — 1N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$

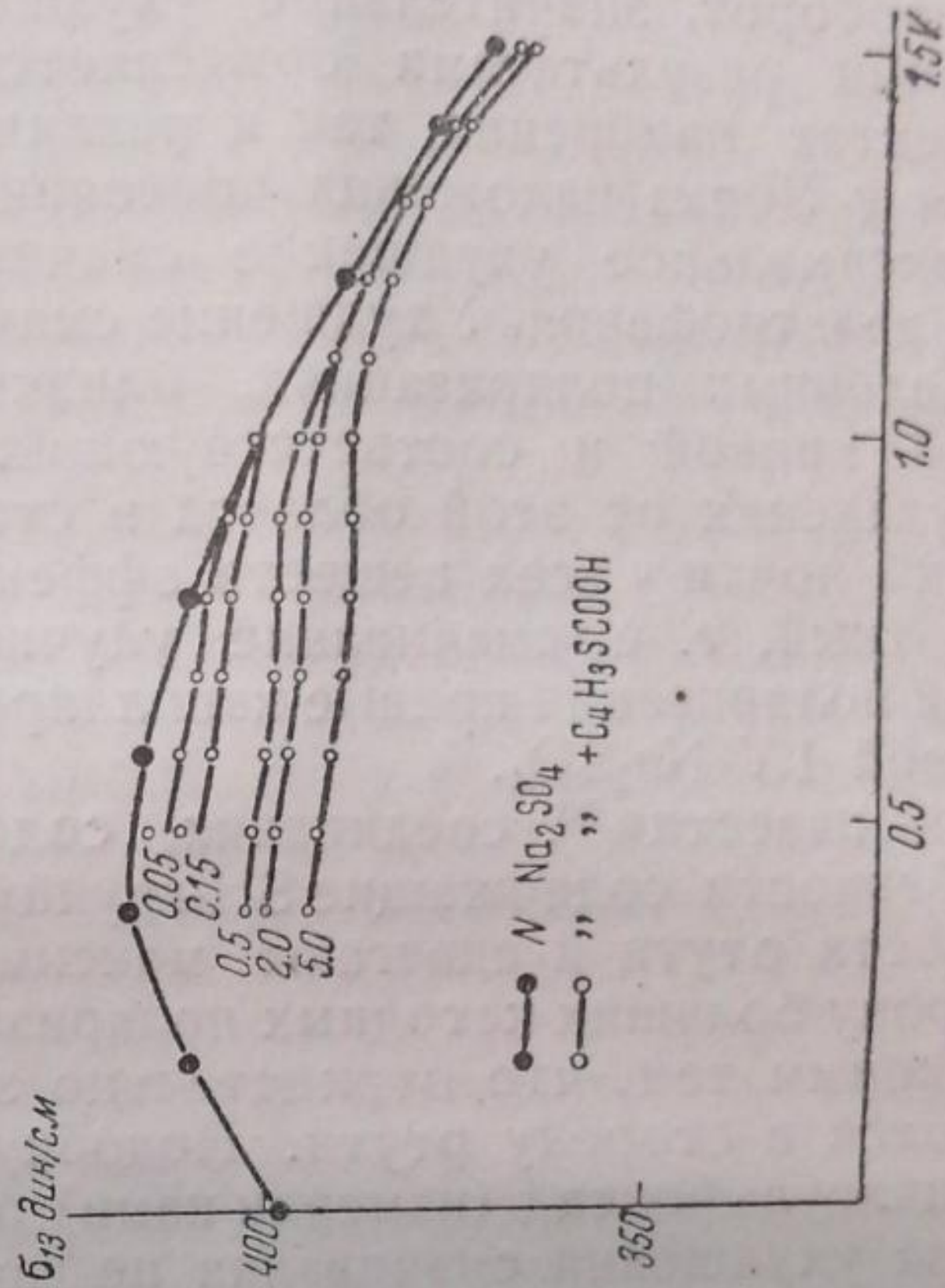


Рис. 14. Поверхностное натяжение на границе ртуть/пузырек в растворе 1N Na_2SO_4 + тиофеновая кислота

Обсуждение результатов

Наши измерения показали, что из всех исследованных нами веществ ухудшение равновесного смачивания ртути дают только соединения, содержащие серу и притом двухвалентную (рис. 1, 2, 5, 7, 9, 11). Уорк, проводивший опыты по смачиванию минералов в растворах α -нафтиламина и бромистого триметилцетиламмония, получил, наоборот, значительное ухудшение смачивания. Расхождение с нашими результатами объясняется, повидимому, как различием в объектах измерения, так и различными условиями опыта (отсутствием у Уорка наложения постоянного потенциала).

Максимальное ухудшение смачивания (до 10° при поляризации 0,8 V) дал тиофенол. Ухудшение смачивания происходит только при определенных поляризациях, близких к максимуму электрокапиллярной кривой и соответствующих началу нисходящей ее ветви. При удалении от этой области в сторону меньших катодных поляризаций почти у всех веществ эффект ослабевает и даже переходит в обратный, т. е. смачивание улучшается. При увеличении же катодной поляризации кривые капиллярно активных веществ сливаются с кривой 1N Na_2SO_4 .

Как известно¹⁰, соединения, содержащие двухвалентную серу, в особенности содержащие SH-группу, сильно адсорбируются на поверхности ртути и сдвигают максимум электрокапиллярной кривой в сторону больших катодных поляризаций. Этот эффект объясняется Фрумкинским тем, что отрицательно заряженные атомы серы ориентируются в сторону ртути. Подобную же ориентацию дают также дифенилсульфоксид (измерен нами) рис. 13 и фенол (5), но эти вещества ухудшения смачивания не дают. Исследованные нами производные двухвалентной серы дают особенно ярко выраженный пример специфической адсорбции, так как они при концентрациях, при которых они еще очень мало активны на границе раствор/воздух, уже очень сильно адсорбируются на границе раствор/ртуть.

Сам по себе факт сильной адсорбируемости и даже специфической адсорбируемости все же не может служить объяснением ухудшения смачивания. Для объяснения этого явления надо сделать предположение об изменении свойств пленки при адсорбции, а именно считать, что выигрыш свободной энергии в непосредственной близости от поверхности ртути вследствие специфического взаимодействия ее с адсорбирующимся веществом будет настолько велик, что превысит проигрыш энергии, происходящий от того, что ослабевает связь с молекулами растворителя на большем расстоянии от поверхности. Это получится тогда, когда при адсорбции положение энергетически более выгодное с точки зрения взаимодействия активных групп с металлом, в то же время приведет в соприкосновение с растворителем такую часть молекулы, которая имеет к нему наименьшее сродство. Следовательно, ухудшение смачивания при адсорбции может иметь место только тогда, когда адсорбция сопровождается специфическим химическим взаимодействием, хотя это условие и не является достаточным.

Переход от ухудшения к улучшению смачивания при более высоких концентрациях объясняется тем, что на первый гидрофобный адсорбционный слой накладывается второй, в котором полярные группы повернуты наружу. Исчезновение эффекта ухудшения смачивания при переходе к более катодным поляризациям получается в силу того, что адсорбция сернистого соединения исчезает по мере увеличения отрицательного заряда поверхности, вследствие высаливающего действия электрического поля двойного слоя, а также вследствие отталкивания отрицательно заряженной поверхностью

отрицательно заряженного атома серы. Причины перехода от ухудшения к улучшению смачивания при уменьшении поляризации, который наблюдается в области максимума электрокапиллярной кривой, являются пока неясными. Можно предположить, что это изменение находится в связи с возрастанием деформации атома серы, которое наблюдается по мере уменьшения отрицательного заряда ртути, вследствие чего связь его с растворителем, вероятно, возрастает.

Выводы

1. Показано, что обратимая равновесная адсорбция веществ, содержащих двухвалентную серу, взятых в очень незначительных концентрациях и при потенциалах, близких к максимуму электрокапиллярной кривой, вызывает ухудшение смачивания ртути, достигающее до 10° (тиофенол).

2. Азотсодержащие вещества, органические основания, наоборот, дают в этих условиях улучшение смачивания.

3. Была указана связь между наблюдаемым эффектом ухудшения смачивания и специфической адсорбируемостью указанных веществ на границе ртуть/раствор, вызванной силами химического сродства атомов серы к ртути, с одной стороны, и слабой поверхностной активностью этих веществ на границе раствор/воздух, с другой стороны.

В заключение выражаем глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за ценные указания и советы, сделанные во время выполнения этой работы.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
3 марта 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин, Городецкая, Кабанов и Некрасов, Журнал физич. химии, 3, 351, 1932.
2. Sven-Nilson, Proceed Swed Inst. Eng. Resear, № 133, 1935; Письмо Sven-Nilson А. Н. Фрумкину.
3. A. Frumkin a. A. Gorodetzkaia, Z. physik. Chem., 136, 215, 1928; A. Frumkin a. Gorodetzkaia, Z. physik. Chem., 136, 451, 1928.
4. А. Городецкая и Б. Кабанов, Журнал физич. химии, 4, 529, 1933.
5. Б. Кабанов, Известия Акад. Наук СССР, 756, 1936.
6. Wark a. Cox, Techn. Publ. AJMM, 461, 1932; Wark, J. Phys. Chem., 37, 797, 805, 1933.
7. Gouy, Ann. Chim. phys., (7) 29, 145, 1903.
8. П. А. Ребиндер, Журнал эксперим. биологии и медицины, № 4, 1919 и № 14, 99, 1927.
9. De-Witt a. Roper, J. Am. Chem. Soc., 1, 444, 1932.
10. Frumkin, Ergebn. exp. Naturwiss., 7, 254, 270, 1928.