

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. К. ВЕНСТРЕМ и академик П. А. РЕБИНДЕР

**ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ
ПОНИЖЕНИЯ ТВЕРДОСТИ МЕТАЛЛОВ**

Ранее нами было показано (¹), что при поляризации поверхности хрупких твердых тел, обладающих электронной проводимостью (пирит, графит) в водных растворах электролитов, твердость H изменяется в зависимости от скачка потенциала φ на границе твердое тело/раствор аналогично поверхностному натяжению σ на поверхности ртуть/раствор, соответственно электрокапиллярным кривым $\sigma(\varphi)$ (общее уравнение которых $-\frac{d\sigma}{d\varphi} = e_s$, где e_s — поверхностная плотность заряда), с характерным максимумом для незаряженной поверхности и спадением σ или H при зарядении в обе стороны независимо от знака заряда.

Влияние поверхностно-активных веществ на этот эффект также оказалось вполне сходным с их влиянием на ход электрокапиллярной кривой. Это влияние состоит в понижении твердости, наиболее сильно выраженном в максимуме кривых $H(\varphi)$ и резко спадающем при зарядении поверхности.

Представляло интерес исследовать обнаруженную нами зависимость твердости от поляризации на различных чистых металлах в достаточно широком интервале значений поляризации, включающем электрокапиллярные максимумы.

Мы исследовали мелкокристаллические таллий, цинк, свинец, теллур (чистые для анализа) и графит (минерал Курейского месторождения).

Твердость измерялась, как обычно в нашей лаборатории, видоизмененным методом Кузнецова по затуханию амплитуды колебаний маятника-диспергометра. Вследствие пластического характера деформаций металлов и их сравнительно малой твердости алмазные острия прибора были заменены стеклянными шариками диаметром около 1—2 мм, опиравшимися на исследуемую твердую поверхность, смоченную раствором электролита. Важно отметить, что достаточная воспроизводимость результатов измерений имела место лишь при условии шероховатости поверхности шариков, создававшейся путем равномерного вплавления в поверхность шарика небольшого количества высокодисперсного порошка стекла на слабом пламени горелки. В качестве электролитов применялись 1,0 N и 0,1 N растворы $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и KBr с подщелачиванием на катодной ветви кривой до 0,01 N $NaOH$ и с подкислением на анодной ветви до 0,01 N H_2SO_4 .

Результаты измерений представлены в сводной табл. 1 и на рис. 1—4.

1. Таллий (рис. 1 и 2). Как видно из хода кривых $H(\varphi)$, они полностью воспроизводят обычную параболическую форму электрокапиллярных кривых $\sigma(\varphi)$ (²), причем максимумы обеих кривых совпадают,

Потенциалы электрокапиллярных максимумов твердости φ_m' ($dH/d\varphi = 0$) и поверхностного натяжения φ_m ($d\sigma/d\varphi = 0$) в вольтах относительно 1 N каломельного электрода

	φ_m' (по твердости) в растворах						φ_m (по поверхностному натяжению в 1 N Na_2SO_4)	
	Na_2SO_4		NaCl		Na_2CO_3	NaOH		KBr
	1 N	0,1 N	1 N	0,5 N	1 N	1 N		
Таллий	-0,96	-0,97	—	—	-0,97	—	-1,10	-1,03*; -0,93**
Свинец	-0,84	—	-0,88	—	—	-0,83	—	-0,85*
Цинк	-0,90	—	—	—	—	—	—	-0,93*
Теллур	+0,28	—	+0,23	—	—	—	—	+0,22*
Графит	—	—	—	-0,03	—	—	—	—

* Значения φ_m перечислены по данным С. Карпачева и А. Стромберга⁽³⁾ для поверхностного натяжения расплавленных металлов при температуре 420—450° (теллур при 550°) на границе с соляным расплавом (эвтектика $\text{KCl} + \text{LiCl}$), относенным к максимуму электрокапиллярной кривой ртути при 420°; при перечислении мы исходили из значения для ртути⁽³⁾ относительно 1 N каломельного электрода $\varphi_m = -0,48$ в.

** По А. Н. Фрумкину и А. В. Городецкой⁽²⁾ для $\sigma(\varphi)$ на границе амальгама 41,5% $\text{Tl}/1$ N Na_2SO_4 .

так что максимальная твердость действительно отвечает незаряженной поверхности (значению $-\delta\sigma/d\varphi = e_s = 0$). Кривые $H(\varphi)$ и $\sigma(\varphi)$ с добавкой поверхностно-активного вещества (*i*-амиловый спирт) обнаруживают одинаковый характерный ход (усечение) с наибольшим понижением H (и, соответственно, σ) при потенциалах вблизи максимума с характерной асимметрией.

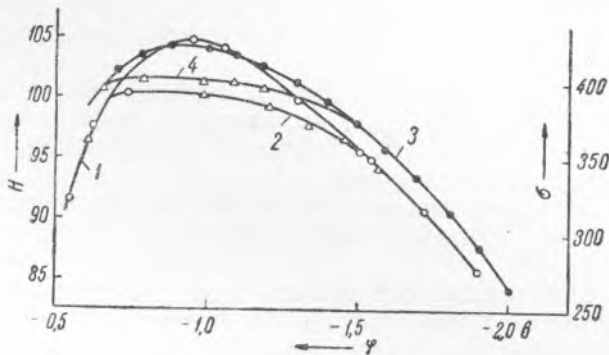


Рис. 1. Зависимость твердости H и поверхностного натяжения σ таллия от скачка потенциала φ : 1 — H в 1 N Na_2SO_4 ; 2 — то же + *i*-амиловый спирт 0,185 мол/л; 3 — σ амальгамы таллия (41,5% Tl) в 1 N Na_2SO_4 (по Фрумкину и Городецкой); 4 — то же + *i*-амиловый спирт 0,175 мол/л

На рис. 2 сопоставлены кривые $H(\varphi)$ для таллия в различных электролитах. В 0,1 N и 1 N Na_2SO_4 положения максимумов ($\varphi_m' = 0,97$ в) точно совпадают, как и для 1 N Na_2CO_3 , однако кривая в более разбавленном растворе электролита более пологая, что соответствует теоретическим соображениям. В 1 N KBr φ_m' изменяется до $-1,10$ в.

2. Цинк и свинец (рис. 3). В различных электролитах (Na_2SO_4 , NaCl и NaOH) максимум твердости наблюдается при практически одном и том же значении потенциала $\varphi_m' \approx -0,85$ в для свинца и $\varphi_m' \approx -0,90$ в для цинка.

3. Теллур. Влияние поляризации на твердость теллура было исследовано в $1N Na_2SO_4$ и $NaCl$; как видно из рис. 4, положение максимумов в этих двух растворах также удовлетворительно совпадает с положением максимума для расплавленного теллура (по С. Кар-

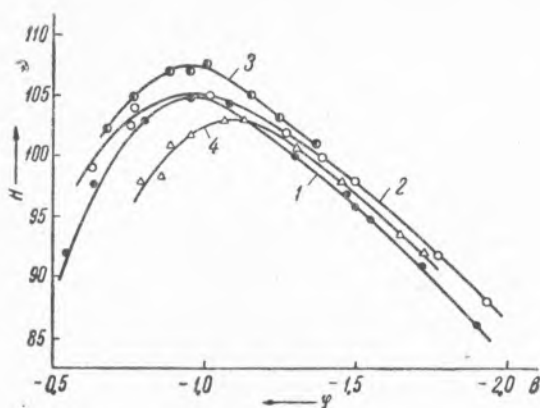


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые твердости $H(\varphi)$ теллура: 1 — в $1N Na_2SO_4$; 2 — в $0,1N Na_2SO_4$; 3 — в $1N Na_2CO_3$; 4 — в $1N KBr$

пачеву и А. Стромбергу), что особенно важно в связи со значительным различием φ_m для теллура, с одной стороны, и для остальных металлов, с другой. Добавка поверхностно-активного вещества (*i*-амилового спирта) понижает твердость теллура и также сопровождается характерным усечением кривой и значительным смещением ее максимума в анодную область. Влияние добавок тиомочевины и пирогаллола выражается в смещении максимума в противоположном направ-

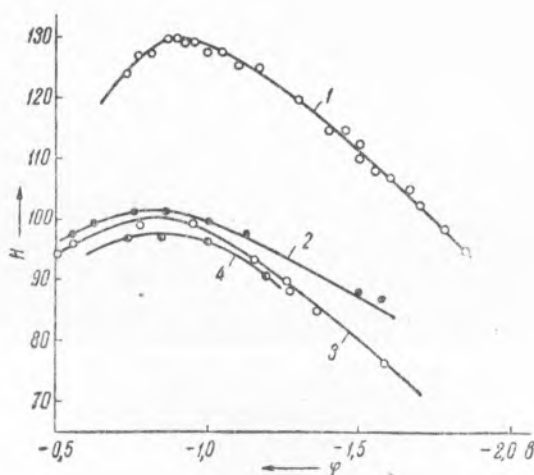


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые твердости $H(\varphi)$: 1 — цинк в $1N Na_2SO_4$; 2 — свинец в $0,1N NaCl$; 3 — свинец в $1N Na_2SO_4$; 4 — свинец в $1N NaOH$

лении, причем понижение твердости проявляется гораздо более резко, повидимому, в связи со специфическим характером адсорбции этих веществ на теллуре, как это имеет место, по А. Н. Фрумкину, в ряде случаев и на поверхности ртути⁽⁵⁾.

4. Графит. Для графита* также были получены полные электрокапиллярные кривые твердости с максимумом $\varphi'_m = -0,03$ в $0,5 N NaCl$, причем это значение не изменилось и при использовании стальных шариков вместо стеклянных в $0,5 N Na_2CO_3$. В данном случае сопоставление с кривыми $\sigma(\varphi)$ невозможно, однако, как указывает А. Н. Фрумкин⁽⁴⁾, данные Б. Брунса и П. Чугунова⁽⁶⁾ по смачиваемости искусственного ачесо-

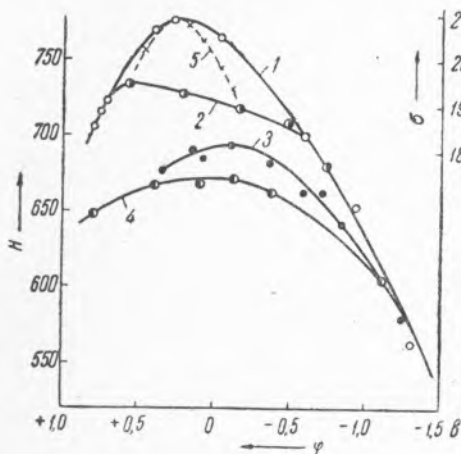


Рис. 4. Зависимость твердости H и поверхностного натяжения σ теллура от скачка потенциала φ : 1— H в $1 N Na_2SO_4$; 2—то же + i -амиловый спирт $0,185$ мол/л; 3—то же + тиомочевина $0,5$ мол/л; 4—то же + пирогаллол 1 мол/л; 5— σ расплавленного теллура (по Карпачеву и Стромбергу) в расплаве $KCl + LiCl$ при 550°

ными свойствами жидких металлов судить о потенциалах нулевого заряда твердых металлов.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину, Б. Н. Кабанову и А. В. Городецкой за ряд ценных советов по данной работе.

Поступило
13 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, ЖФХ, 19, 1 (1945). ² А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Zs. phys. Chem., 136, 451 (1928); А. В. Городецкая и Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 4, 529 (1933). ³ С. Карпачев и А. Стромберг, Acta physicochim. URSS, 12, 523 (1940); 16, 331 (1942); ЖФХ, 18, 47 (1944). ⁴ А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 231 (1945). ⁵ А. Н. Фрумкин, Erg. d. exact. Naturwiss., 7, 235 (1928). ⁶ П. Чугунов и Б. Брунс, Acta physicochim. URSS, 18, 351 (1943). ⁷ П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Физикохимия механического диспергирования минералов и горных пород, ст. в Сб. Абразивы, 1, 418, 1935. ⁸ А. Н. Фрумкин, Тр. Хим. ин-та им. Карпова, в. 5, 3 (1926).

* Для получения воспроизводимых результатов образец графита предварительно вымачивался в растворе электролита в течение 12—20 час.

** В нашей статье⁽⁷⁾ на стр. 9 вместо октилового спирта ошибочно была указана формула и растворимость для гептилового спирта. Вместо $n-C_7H_{15}OH$ и $8,6 \cdot 10^{-3}$ мол/л следует читать $n-C_8H_{17}OH$ и $2,6 \cdot 10^{-2}$ мол/л.