

В. И. СМИРНОВА и Б. Ф. ОРМОНТ

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 XII 1951)

В литературе описано значительное число методов определения поверхностного натяжения веществ при комнатной температуре и, в частности, различные варианты метода падающей капли (1). В последнее время возрастает теоретический и практический интерес к определению поверхностного натяжения при более высоких температурах. При этом возникают специфические затруднения, связанные с большой реакционной способностью веществ при высоких температурах и с их взаимодействием с материалом аппаратуры и следами активных газов.

Исследование поверхностного натяжения вещества около точки плавления наиболее целесообразно поэтому осуществить, подвергая плавлению конец проволоки или штабика исследуемого вещества, находящегося в атмосфере инертного газа или в вакууме. Образующаяся на конце штабика капля соприкасается только с веществом того же состава и с газовой фазой, состав которой определяется равновесным давлением пара исследуемого вещества и составом инертного газа, введенного в прибор.

При определении поверхностного натяжения в этом случае приходится изучать форму возникающей на конце штабика расплавленной капли. К сожалению, метод падающей капли был предложен и разработан для обычных температур для случая жидкости, вытекающей из капилляра. Фотография капли (см. рис. 1) позволяет в этих условиях определить поверхностное натяжение по формуле:

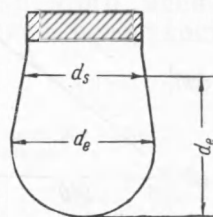


Рис. 1

$$\gamma = \frac{p g d_e^2}{H}, \quad (1)$$

где  $p = \delta_1 - \delta_2$  — разность плотностей вещества капли и окружающей среды, т. е. эффективная плотность вещества;  $g$  — постоянная силы тяжести, равная  $980,4$  дин/см<sup>2</sup>;  $1/H = f(s)$ ;  $s = d_s/d_e$ ;  $d_e$  — наибольший диаметр жидкой капли (см. рис. 1).

Общий ход зависимости  $1/H = f(s)$  приводится нами на рис. 2 по литературным данным (2). Если линейные размеры капли могут быть определены с вероятной ошибкой не более  $\pm 0,1\%$ , то точность определения — порядка  $\pm 0,5\%$  от измеренных величин (2).

В дальнейшем (3) было предложено видоизменение этого метода для определения поверхностного натяжения металлов и других веществ, основанное на том, что вместо фотографирования висящей

жидкой капли производится изучение формы застывшей капли. При этом допускается, что форма капли при застывании не меняется. Как легко показать, в этих условиях

$$\gamma = P_{298}^{3/2} p_{ж}(T_s)^{1/2} g D_e^2 \left( \frac{1}{H} \right), \quad (2)$$

где  $p_{ж}(T_s)$  — плотность жидкой фазы в точке плавления,  $D_e$  — максимальный диаметр застывшей капли.

Так как точное определение величины  $p^{1/2}$  представляет существенные затруднения в ряде случаев, то вводится упрощение <sup>(3)</sup>, а именно принимается, что  $p^{1/2} P^{1/2} = P$ . Тогда получается уравнение

$$\gamma = P_{298} g D_e^2 \left( \frac{1}{H} \right). \quad (3)$$

На основе этого уравнения и приводятся <sup>(3)</sup> данные для поверхностного натяжения ряда веществ до  $t = 1000^\circ$ .

Указанная работа <sup>(3)</sup> выполнена крайне неряшливо в экспериментальном отношении. В таком оформлении она может дать повод к значительным ошибкам. Ввиду изложенного мы сделали попытку использовать способ падающей капли для разработки рациональной методики для определения поверхностного натяжения в точке плавления; при этом мы проверили применимость упомянутых выше путей: 1) установления поверхностного натяжения при температуре расплавленной капли на основании формы застывшей капли

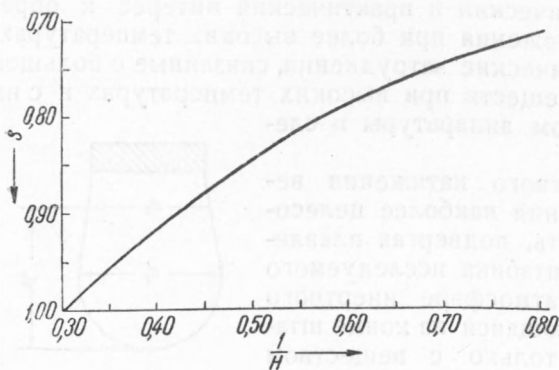


Рис. 2. График  $1/H = f(s)$

<sup>(3)</sup>; 2) то же на основании формы расплавленной капли.

Первый путь требовал уточнения уравнения (3). Исходя из общих представлений теории твердого тела и учитывая экспериментальные данные относительно коэффициента линейного расширения металлов, мы пришли к выражению

$$\gamma = \frac{P_{298}}{(ab)^{1/4}} g D_e^2 \left( \frac{1}{H} \right), \quad (4)$$

где  $a = P_{тв}(T_s) / P_{ж}(T_s)$ ,  $b = P_{298} / P_{тв}(T_s)$ ,  $P_{тв}(T_s)$  — плотность твердой фазы при температуре плавления,  $P_{ж}(T_s)$  — плотность жидкой фазы при температуре плавления.

Уравнение позволяет устранить ошибки, связанные с разностью плотностей твердой и жидкой капли. Экспериментальная проверка получаемых при этом результатов была проведена нами для металлов Fe, Ni, Cu, Ag, Au, Sn, Bi. Из этих металлов Fe было спектрально чистое, остальные химически чистые. Нагревание первых пяти металлов проводилось в высокочастотной печи, последних двух — на глицериновой бане. Во всех случаях приборы подвергались вакуумной откачке и заполнению очищенным аргоном.

Полученные в этих условиях капли после застывания фотографировались в шести проекциях и по их проекциям определялись  $D_s / D_e$

и  $D_e$ , необходимые для расчета по уравнению (4). Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Металл	Sn	Bi	Ag	Au	Cu	Ni	Fe
$\gamma$ , дин/см	432	269	785	754	1085	1756	1384

В отличие от американских исследователей (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>), мы считаем, что данный метод, несмотря на введение нами правильного уравнения, не может дать надежных результатов, если вследствие вязкости вещества и других причин скорость натекания капли мала. При этом по мере формирования капли будут возникать не характеризующие равновесное состояние значения  $d_s$  и  $d_e$ , из которых будет вычисляться заниженное значение поверхностного натяжения. Образование же капли оптимальной кривизны будет часто сопряжено с падением ее, т. е. неудачей опыта.

Поэтому более правильным, по нашему мнению, является второй путь при условии, что капля по мере ее натекания будет последовательно фотографироваться фото- или киноаппаратом. Вычисляемое из формы капель по мере их натекания поверхностное натяжение стремится к пределу, который следует принимать в качестве действительного значения поверхностного натяжения. При дальнейшем натекании капля отрывается и деформируется. С целью проверки этого мнения было выбрано олово, трудность натекания и очищения поверхности которого давно отмечалась в литературе.

Таблица 2\*

1. Нормальное натекание капли			2. Ненормальное натекание капли (налож. вакуума)		
$d_e$ , мм	$s = d_s / d_e$	$\gamma$ , дин/см	$d_e$ , мм	$s = d_s / d_e$	$\gamma$ , дин/см
3,57	0,908	350	3,87	0,866	470
3,62	0,901	370	4,03	0,832	570
3,65	0,887	400	4,16	0,822	632
4,06	0,878	500	4,13	0,875	530
4,06	0,851	550	4,10	0,834	590
4,12	0,833	600			
4,18	0,835	610			
4,18	0,835	610			

\* Диаметр проволоки, из которой натекала капля, в первом опыте равен 3,125 мм, во втором 3,060 мм.

В табл. 2 приводятся данные двух опытов, в которых капля многократно последовательно снималась по мере ее натекания. Из первого опыта вытекает, что поверхностное натяжение олова в точке плавления равно 610 дин/см. Из второго опыта видно, что хотя имевшие место во время опыта помехи (кратковременное наложение вакуума) и вызвали незакономерную деформацию капли, но в дальнейшем капля снова приняла равновесную форму.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
25 VIII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, 1947; А. В. Раковский, Курс физической химии, 1939. <sup>2</sup> J. M. Andreas, E. A. Hauser and W. B. Tucker, Journ. Phys. Chem., 42, 1001 (1938). <sup>3</sup> J. K. Davis and F. E. Bartell, Analyt. Chem., 20, 1182 (1948).