

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. П. ПУГАЧЕВИЧ и И. П. АЛТЫНОВ

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО
НАТЯЖЕНИЯ ВИСМУТА И ЕГО СПЛАВОВ С НАТРИЕМ
И КАЛИЕМ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 28 VI 1952)

Исследование температурной зависимости поверхностного натяжения σ висмута и его сплавов со щелочными металлами было принято нами в связи с проверкой молекулярной теории поверхностных явлений в растворах, разработанной В. К. Семенченко (1-3), и проблемой модифицирования. Многие выводы этой теории были подтверждены экспериментально (4-7). Но среди указанных работ лишь в одном исследовании (7) сравнительно подробно изучалась зависимость адсорбции поверхностно-активных добавок от температуры, поэтому мы ставили своей целью дальнейшее изучение температурных адсорбционных закономерностей на примере сплавов висмута с натрием и калием. Для этого мы воспользовались стеклянным прибором, сконструированным П. П. Пугачевичем (рис. 1) и основанном на методе максимального давления в капле.

Строго говоря, теория метода максимального давления в капле справедлива лишь для случая вертикально поставленного капилляра F , тогда как мы пользовались приборами (см. рис. 1), в которых указанный капилляр был опущен вниз. Нам казалось, однако, что для капилляров достаточно малых радиусов ошибки наблюдений, обусловленные этой особенностью, не могут быть значительными что и имеет место при измерении поверхностного натяжения ртути, но приборы, подобные изображенному на рис. 1, обладают важными экспериментальными преимуществами.

После многочасовой термовакuumной обработки прибора через трубку b (рис. 1) в стакан E_1 переплавлялось определенное количество чистого висмута, а в стакан E_2 через трубку a — некоторое количество достаточно концентрированного сплава висмута со щелочным металлом; прибор в горячем состоянии отпаивался от вакуумной установки и на вращающейся рамке, к которой он крепился перед термовакuumной обработкой, помещался внутрь термостата со смотровыми окнами. При вращении прибора вокруг оси, проходящей приблизительно через центр прибора и перпендикулярной к плоскости чертежа (рис. 1), на угол, несколько превышающий 90° , расплавленный висмут из стакана E_1 попадал в резервуар S , а лигатура из E_2 — в резервуар Q . Когда прибор возвращался затем в первоначальное положение, то лигатура из Q снова попадала в стакан E_2 , а висмут, благодаря капилляру f , медленно заполнял манометрическую трубку A и по достижении максимального давления в ней начинал выкапывать из F . Зная высоту, соответствующую этому давлению и равную расстоянию от среза капилляра

F до верхней части мениска в трубке A , плотность висмута при данной температуре, а также радиус капилляра F , можно было рассчитать поверхностное натяжение висмута по формуле Кантора (8), исправленной Фершаффельтом и Шредингером.

Конструкция прибора, как видно, не накладывала никаких ограничений на число измерений σ : наклоняя и снова возвращая прибор в исходное положение, можно было производить любое количество наблюдений

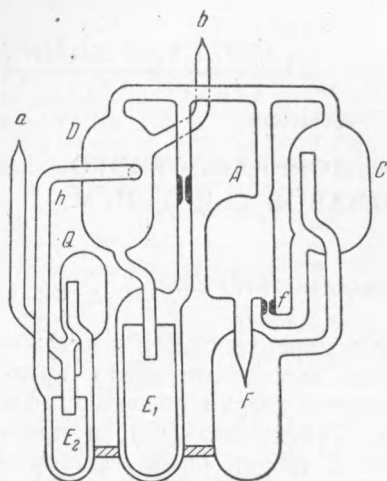


Рис. 1

поверхностного натяжения данной порции висмута, причем эти наблюдения, понятно, могли проводиться в температурном интервале, ограниченном с одной стороны, температурой плавления висмута, а с другой — термовакuumной и химической стойкостью прибора.

Когда заканчивалось измерение поверхностного натяжения висмута, прибор поворачивался по часовой стрелке на 360° ; лигатура при этом из стакана E_2 попадала сначала в резервуар Q , а затем снова в стакан E_2 , тогда как висмут попадал в стакан E_1 . Если после этого прибор возвращался в исходное положение путем вращения его против часовой стрелки, то лигатура по трубке h попадала в промежуточный резервуар D и смешивалась с чистым висмутом. Зная количества висмута и лигатуры, переплавленных в прибор, а также концентрацию исходной лигатуры, можно было рассчитать концентрацию приготовленного сплава. Легко видеть, что измерение поверхностного натяжения приготовленного сплава ничем по существу не отличалось от измерений σ висмута и проводилось в том же порядке. После измерения σ сплава первой концентрации прибор поворачивался по часовой стрелке на 360° , сплав попадал в стакан E_1 , прибор охлаждался, вскрывался и содержимое стакана E_1 использовалось для получения следующего, более концентрированного сплава путем прибавления определенного количества исходной лигатуры. Что касается прибора, то в него вставляли новый стакан E_1 и подготавливали для измерения σ сплавов второй и третьей концентрации по схеме, только что изложенной для исследования поверхностного натяжения чистого висмута и сплава первой концентрации.

На рис. 1 представлена схема измерительного прибора П. П. Пугачевича; в действительности детали прибора располагались не в плоскости, а в пространстве, что делало прибор весьма компактным и удобным в обращении; высота прибора не превышала 17 см. и для измерения поверхностного натяжения требовалось около 5 см^3 висмута или его сплава.

При помощи прибора указанной конструкции И. П. Алтыновым было произведено измерение поверхностного натяжения чистого висмута и его сплавов с натрием и калием в интервале от 270 до 500° и найдено, что поверхностное натяжение висмута, вопреки мнению Хогнесса (9), не является линейной функцией температуры (см. рис. 2 и 3).

Как видно из рис. 2, 3 и 4, щелочные металлы натрий и калий по отношению к висмуту являются поверхностно-активными добавками, причем при одной и той же концентрации, как это и следует из теории В. К. Семенченко, калий оказывается более активным, чем натрий. Из рис. 4 видно также, что при данной температуре предельная поверхностная активность натрия во много раз меньше, чем предельная поверхностная активность калия. Это оказывается справедливым для любой

из температур исследованного интервала, т. е. правило обобщенных моментов В. К. Семенченко выполняется в широком температурном интервале.

Расчеты адсорбции по уравнению Гиббса показывают, что ее экстре-

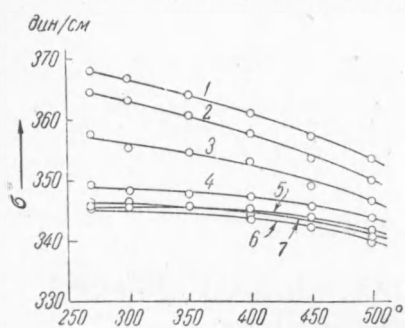


Рис. 2. Поверхностное натяжение сплавов Bi—Na. 1—чистый Bi, 2—0,027 ат. % Na, 3—0,063 ат. % Na, 4—0,184 ат. % Na, 5—0,275 ат. % Na, 6—0,664 ат. % Na

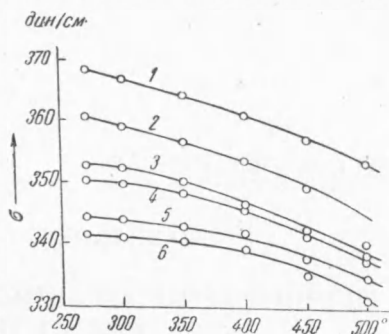


Рис. 3. Поверхностное натяжение сплавов Bi—K. 1—чистый Bi, 2—0,00067 ат. % K, 3—0,0038 ат. % K, 4—0,0049 ат. % K, 5—0,0111 ат. % K, 6—0,0250 ат. % K

мальные значения Γ , при малых концентрациях натрия и калия являются максимальными, что Γ , натрия гораздо меньше, чем Γ , калия, а максимум адсорбции натрия лежит в области меньших концентраций, и

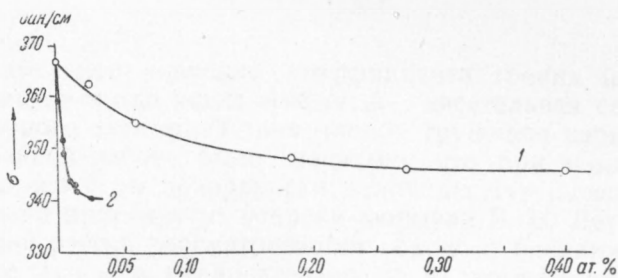


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения сплавов Bi—Na (1) и Bi—K (2) при 300°

что с повышением температуры максимальные значения адсорбции натрия и калия понижаются. Эти выводы также находятся в полном согласии с молекулярной теорией поверхностных явлений в растворах, разработанной В. К. Семенченко.

Поступило
17 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Семенченко, ЖФХ 3, 285 (1932). ² В. К. Семенченко, Усп. хим., 3, в. 5 (1934).
- ³ В. К. Семенченко, Колл. журн., 9, 125 (1947).
- ⁴ В. К. Семенченко, В. П. Беринг, Н. Л. Покровский, ЖФХ, 8, 364 (1935).
- ⁵ В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, ЖФХ, 21, 613, 707, 1387 (1947).
- ⁶ Н. Л. Покровский, Н. Д. Галанина, ЖФХ, 23, 324 (1949).
- ⁷ П. П. Пугачевич, ЖФХ, 25, 1365 (1951).
- ⁸ M. Cantor, Ann. d. Phys., 47, 399 (1892).
- ⁹ T. Hogness, J. Am. Chem. Soc., 43, 1628 (1921).