Доклады Академии наук СССР
1955. Том № 101, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. КУЗНЕЦОВ, В. В. АШПУР и Г. С. ПОРОШИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ АМАЛЬГАМ ТАЛЛИЯ В ВАКУУМЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 1 X 1954)

В работе (1) на примере сплавов олово — кадмий было показано, что изотермы поверхностного натяжения сплавов в вакууме сходны с таковыми на границе с расплавленной эвтектикой хлоридов лития и калия *. Контакт сплавов с электролитом не искажает существенным образом изотермы поверхностного натяжения.

Мы провели измерения поверхностного натяжения амальгам таллия в вакууме. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая (2), исследуя электрокапиллярные явления на амальгамах таллия в водных растворах при температуре 20°, показали, что изотерма поверхностного натяжения указанных амальгам имеет минимум, отвечающий концентрации таллия в амальгаме около 10 ат.%. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг (3), используя в качестве электролита расплавленную эвтектику хлоридов лития и калия, провели исследование электрокапиллярных явлений для тех же амальгам таллия при температуре 410°; при этом оказалось, что характер взаимного расположения электрокапиллярных кривых остается таким же, как и в водных растворах, однако минимум на изотерме поверхностного натяжения отсутствует. Представляло интерес выяснить причины этого различия.

При исследованиях поверхностного натяжения сплавов большое внимание обращалось всегда на температурную зависимость поверхностного натяжения. В последнее время эта зависимость подробно обсуждена в работе Р. В. Бакрадзе и Б. Я. Пинеса (4), которые нашли, что температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ сплавов Pb — Sn, Bi — Pb, Bi — Cd и Bi — Sn во всей области концентраций положителен. Такой результат следует признать неожиданным. Правда, положительные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения были отмечены для некоторых сплавов и ранее (5), но в ограниченных областях концентраций. Для сплавов же Pb — Sn, Bi — Pb и Bi — Sn были найдены (5, 6) отрицательные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ во всей области концентраций сплавов. Поэтому нам казалось целесообразным обратить внимание и на это обстоятельство.

Исследование поверхностного натяжения амальгам таллия производилось по методу максимального давления в капле. Для измерения использовался так называемый гравитационный прибор, конструкция которого разработана П. П. Пугачевичем (6). Опыты проводились, в основном, по методике, описанной в работе (7). Необходимая для получения амальгамы ртуть вводилась в прибор путем двухкратной перегонки из

* Имеется в виду поверхностное натяжение в максимумах электрокапиллярных кривых.

ампул, спаянных с прибором. К прибору припаивалась также ампула с таллием. На последнюю одевалась небольшая печь, при помощи которой производилось расплавление таллия. Расплавившийся таллий перетекал в прибор через тонкую перетяжку, освобождаясь при этом от поверхностных загрязнений. После этого ампулы для ртути и таллия отпаивались, а прибор с получившейся амальгамой откачивался длительное время. По окончании откачки прибор отпаивался от вакуумной установки, устанавливался в термостате и начинались измерения. Все операции получения амальгамы и измерения проводились в вакууме с остаточным давлением около 10^{-5} мм рт. ст. После опыта часть амальгамы отбиралась, и содержание таллия в ней определялось полярографически. Плотности амальгам, необходимые для расчета поверхностного натяжения, были найдены пикнометрически. Опыты производились при температурах 20; 100; 200; 300 и 350°.

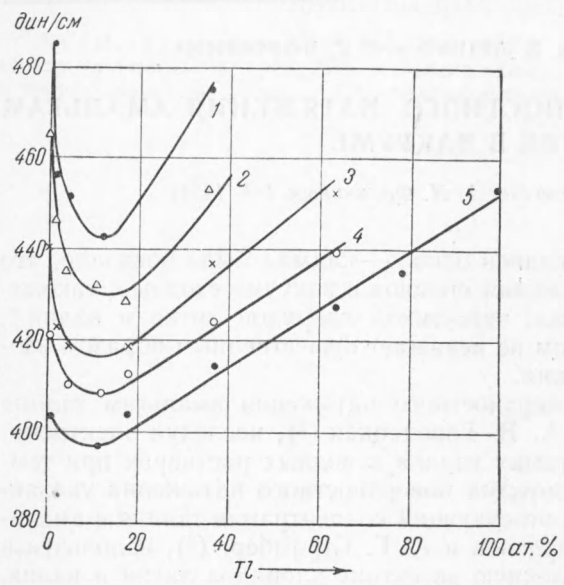


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения амальгам таллия в вакууме: *1* — 20°, *2* — 100°, *3* — 200°, *4* — 300°, *5* — 350°

Результаты опытов представлены на рис. 1.

Из кривых рис. 1 видно, что на изотермах поверхностного натяжения имеется отчетливо выраженный минимум, отвечающий содержанию таллия в амальгаме около 10 ат.%. Поскольку увеличение концентрации таллия в амальгаме (до 10 ат.%) приводит к уменьшению поверхностного натяжения последней, в указанной области концентраций таллий является веществом поверхностно-активным по отношению к ртути. Действительно, радиус иона таллия Tl^+ равен 1,49 Å ([9]). На этом основании для обобщенного момента иона таллия Tl^+ получаем значение $3{,}22 \cdot 10^{-2}$ CGSE, в то время как обобщенный момент иона ртути Hg^{++} составляет $8{,}55 \cdot 10^{-2}$ CGSE. Из этих данных следует, что таллий должен быть, в соответствии с теорией «обобщенных моментов» В. К. Семенченко ([8]), поверхностно-активным по отношению к ртути. Нами выполнены расчеты адсорбции таллия в поверхностном слое для амальгам с содержанием таллия до 10 ат.%. Эти расчеты показывают, что адсорбция таллия в поверхностном слое в зависимости от состава амальгамы, во-первых, проходит через максимум, лежащий в области разбавленных амальгам (менее 1 ат.%), и, во-вторых, падает с повышением температуры. Подтверждением последнего является уменьшение с температурой глубины минимума на изотермах поверхностного натяжения амальгам, который составляет (в сравнении с поверхностным натяжением ртути), соответственно, при 20° — 43, при 100° — 36, при 200° — 26, при 300° — 14 и при 350° — 7 дин/см. Если предположить, что увеличение температуры выше 350° будет влиять на глубину минимума в такой же степени, как оно влияет при более низких температурах, то следует ожидать, что при температуре 400—410° минимум на изотерме поверхностного натяжения должен исчезнуть. К сожалению, прямые измерения поверхностного натяжения при температуре 400—410° в стеклянном приборе из-за высокого давления паров ртути выполнить не удается.

Тот факт, что для амальгам с концентрацией выше 10 ат.% таллия

добавка таллия приводит к увеличению поверхностного натяжения, как ясно из сказанного, противоречит теории «обобщенных моментов». Следует, однако, учитывать, что для металлических растворов теория «обобщенных моментов» согласуется с опытом только в случае достаточно разбавленных растворов (амальгам). Возможно, что это несовпадение теории с опытом вызвано взаимодействием компонентов амальгамы друг с другом, влияние которого наиболее отчетливо проявляется в области концентрированных амальгам.

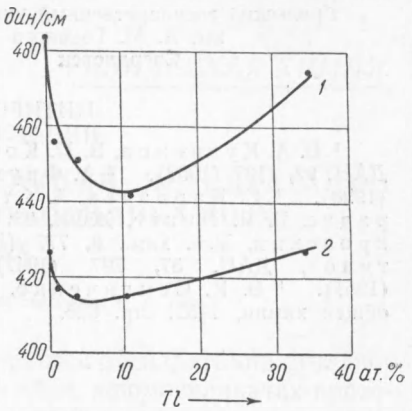


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения амальгам таллия при 20°: *1* — в вакууме, *2* — на границе с 1 *н* раствором Na_2SO_4 (по Фрумкину и Городецкой)

На рис. 2 сопоставлены значения поверхностного натяжения амальгам таллия в вакууме при температуре 20°, полученные нами (кривая *1*), и значения поверхностного натяжения на границе с водным раствором сернокислого натрия, взятые из работы А. Н. Фрумкина и А. В. Городецкой ([2]) (кривая *2*). Это сопоставление подтверждает сделанные в нашей работе ([1]) выводы о качественном соответствии изотерм поверхностного натяжения, относящихся к границам сплав — вакуум и сплав — электролит. Это обстоятельство с несомненностью указывает на то, что контакт сплава с электролитом не оказывает существенного влияния на структуру поверхностного слоя сплава. Подчеркнем здесь, что сказанное относится к сплавам, находящимся при потенциалах нулевого заряда, т. е. при потенциалах максимумов электрокапиллярных кривых. Ясно, что если сплав не находится при потенциале нулевого заряда, двойной электрический слой будет оказывать влияние на структуру поверхностного слоя и указанного соответствия между изотермами не получится.

Как уже указывалось, полученные нами данные позволяют сделать заключение, что на изотерме поверхностного натяжения амальгамы таллия в вакууме при температуре 400—410° минимум не должен наблюдаться. В цитированной выше работе С. В. Карпачева и А. Г. Стромберга аналогичный ход изотерм был отмечен для границы амальгама — эвтектика хлоридов лития и калия, что находится в соответствии с высказанными здесь и в работе ([1]) соображениями.

Из кривых, приведенных на рис. 1, видно, что температурный коэффициент поверхностного натяжения амальгам таллия $d\sigma/dT$ для всех исследованных нами концентраций отрицателен. Отрицательные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения были найдены П. П. Пугачевичем ([7]) и для амальгам натрия и калия. Конечно, каких-либо общих заключений о знаке температурного коэффициента поверхностного натяжения из этих результатов сделать нельзя. Учитывая, что влияние температуры на поверхностное натяжение металлов и сплавов представляет теоретический и практический интерес, а также, что в литературе приводятся различные не только по величине, но и по знаку значения величины $d\sigma/dT$ для одних и тех же металлических сплавов (о чем уже было сказано выше), необходимо провести дополнительные исследования в этой области.

Большой интерес представляет наличие минимума на изотермах поверхностного натяжения исследованных нами амальгам таллия. Он объясняется, вероятно, во-первых, относительно небольшой разностью поверхностных натяжений компонентов амальгамы (при температуре 350° эта разность составляет около 50 дин/см) и, во-вторых, взаимодействием компонентов амальгамы друг с другом. С увеличением температуры это

взаимодействие должно уменьшаться, а минимум на изотермах поверхностного натяжения сглаживаться, что находится в согласии с опытом.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за неизменный интерес к работе и ценные указания.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило
1 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Кузнецов, В. П. Кочергин, М. В. Тищенко, Е. Г. Позднышева, ДАН, **92**, 1197 (1953). [2] А. Фрумкин, А. Городецкая, Zs. phys. Chem., **136**, 451 (1928). [3] С. Карпачев, А. Стромберг, ЖФХ, **13**, 1831 (1939). [4] Р. В. Бакрадзе, Б. Я. Пинес, ЖФХ, **23**, 1548 (1953). [5] В. К. Семенченко, Н. Л. Покровский, Усп. хим., **6**, 777 (1937). [6] П. П. Пугачевич, В. А. Константинов, ДАН, **57**, 797 (1947). [7] П. П. Пугачевич, ЖФХ, **25**, 1365 (1951). [8] В. К. Семенченко, ЖФХ, **7**, 501 (1936). [9] Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1952, стр. 626.