Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. П. ПУГАЧЕВИЧ и О. А. ТИМОФЕЕВИЧЕВА

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ АМАЛЬГАМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 24 V 1955)

Несомненно, что в веществах, содержащих ничтожные количества добавок, влияние последних часто связано с адсорбционными процессами. Поэтому изучение поверхностных явлений в предельно разбавленных растворах имеет не только научный интерес, но и важное практическое значение. К сожалению, еще нет универсальной количественной теории, которая позволила бы предсказывать изменения свойств вещества в присутствии ничтожно малых примесей, а применимость качественной теории поверхностных явлений В. К. Семенченко ([1], [2]) к предельно разбавленным растворам не доказана. Наоборот, из экспериментальных работ Шмидта ([3]), Б. П. Беринга и Н. Л. Покровского ([4]), а также Конвера ([5]) можно сделать выводы о неприменимости этой теории к предельно разбавленным металлическим растворам, так как на изотермах поверхностного натяжения некоторых амальгам в области достаточных разбавлений эти авторы обнаружили экстремальные точки и точки перегиба, наличие которых не может быть объяснено теорией В. К. Семенченко. Но работы указанных авторов имели существенные методические недостатки.

С целью выяснения возможности применения теории В. К. Семенченко к предельно разбавленным металлическим растворам мы разработали такую методику приготовления амальгам и измерения их поверхностного натяжения, которая исключала недостатки, присущие работам Шмидта, Конвера, Б. П. Беринга и Н. Л. Покровского.

При помощи комбинированного прибора, описанного нами ранее ([6]), но несколько усовершенствованного для настоящей работы, мы измерили поверхностное натяжение 280 амальгам натрия, калия и цезия, содержащих от $6 \cdot 10^{-8}$ до 0,13 вес. % растворенного металла, т. е. в случае наименьшей концентрации 6 г щелочного металла приходилось на 10 000 т ртути.

Как видно из кривых рис. 1, мы не нашли на изотермах поверхностного натяжения исследованных амальгам экстремальных точек и точек перегиба. Оказалось, что и в области предельных разбавлений щелочные металлы понижают поверхностное натяжение ртути в соответствии с правилом обобщенных моментов В. К. Семенченко.

Отсутствие на изотермах поверхностного натяжения сингулярных точек указывает на то, что изучаемые растворы в исследуемой области концентраций являются иррациональными системами. В этих случаях, как показал М. А. Решетников ([7]), изотерма поверхностного натяжения σ может быть представлена в виде непрерывной аналитической функции:

$$\sigma = \sigma_{Hg} + \frac{AN_{1i} + BN_{1i}^2}{1 + CN_{1i} + DN_{1i}^2}, \qquad (1)$$

где σ_{Hg} — поверхностное натяжение ртути; N_{1i} — атомная доля раство-

ренного металла; A, B, C, D — константы, вычисляемые из экспериментальных данных.

Мы применили это уравнение для расчета изотерм поверхностного натяжения исследованных амальгам и нашли, что оно хорошо передает ход экспериментальных кривых: среднее отклонение значений σ, вычисленных по уравнению М. А. Решетникова, от экспериментальных значений поверхностного натяжения не превышает $\pm 0{,}5$ дин / см, что составляет примерно 0,1 % от измеряемой величины σ.

Дифференцируя уравнение (1) по концентрации и подставляя найденное выражение в полное адсорбционное уравнение Гиббса для двойных

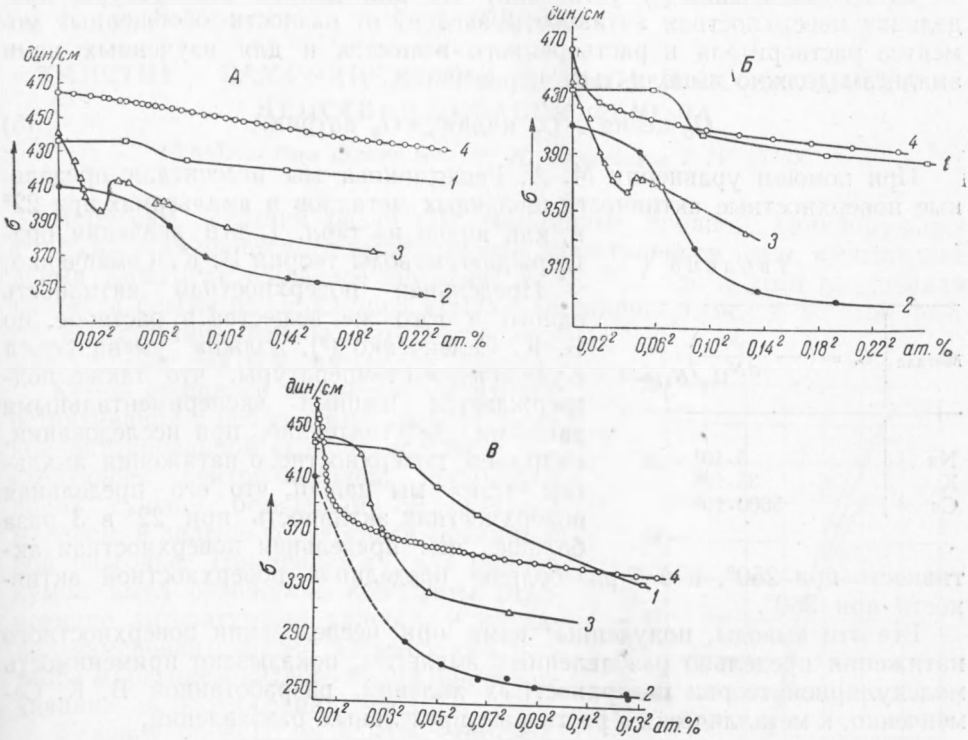


Рис. 1. Поверхностное натяжение амальгам натрия (*А*), калия (*Б*) и цезия (*В*) при 22°. *1* — данные Шмидта; *2* — данные Беринга и Покровского; *3* — данные Конвера; *4* — наши данные

идеальных систем, можно найти, что адсорбция растворенного вещества:

$$\Gamma_1 = -(1 - N_{1i})\frac{N_{1i}}{kT}\frac{A + 2BN_{1i} + (BC - AD)N_{1i}^2}{1 + CN_{1i} + DN_{1i}^2}. \qquad (2)$$

При помощи уравнения (2) мы рассчитали адсорбцию щелочных металлов в амальгамах при 22° и в исследованной нами области концентраций на изотермах адсорбции нашли максимальные значения ее, удовлетворяющие неравенству

$$\Gamma_э \text{ цезия} > \Gamma_э \text{ калия} > \Gamma_э \text{ натрия}, \qquad (3)$$

тогда как для концентраций, соответствующих максимальным значениям адсорбции, оказалось, что

$$N_э \text{ цезия} < N_э \text{ калия} < N_э \text{ натрия}. \qquad (4)$$

Эти выводы находятся в полном соответствии с требованиями теории В. К. Семенченко (²).

Отсутствие на изотермах поверхностного натяжения точек перегиба

в области предельных разбавлений позволяет думать, что предельная поверхностная активность $G_0 = (\partial\sigma / \partial N_{1i})_{N_{1i}=0}$, понятие о которой было введено П. А. Ребиндером ([8]), является действительным критерием поверхностной активности добавок. Здесь следует отметить, что предельные поверхностные активности компонентов (с обратным знаком) входят в уравнение М. А. Решетникова, и если бы, как он отмечает ([9]), теория разбавленных растворов позволяла вычислять эти величины, то по его уравнению изотермы свойств можно было бы вычислить величину свойства для любого состава двойной иррациональной системы.

В. К. Семенченко ([2]) установил, что для данной температуры предельная поверхностная активность зависит от разности обобщенных моментов растворителя и растворенного вещества и для изученных нами амальгам должно выполняться неравенство

$$G_0 \text{ цезия} > G_0 \text{ калия} > G_0 \text{ натрия}. \qquad (5)$$

При помощи уравнения М. А. Решетникова мы рассчитали предельные поверхностные активности щелочных металлов в амальгамах при 22° и, как видно из табл. 1, эти значения подтверждают выводы теории В. К. Семенченко.

Таблица 1

Металл	$G_0 = \left(-\frac{\partial\sigma}{\partial N_{1i}}\right)_{N_{1i}=0}$
Na	$5 \cdot 10^5$
K	$35 \cdot 10^5$
Cs	$5600 \cdot 10^5$

Предельная поверхностная активность одного и того же вещества в растворе, по В. К. Семенченко ([2]), должна уменьшаться с увеличением температуры, что также подтверждается нашими экспериментальными данными. Действительно, при исследовании, например, поверхностного натяжения амальгам цезия мы нашли, что его предельная поверхностная активность при 22° в 3 раза больше, чем предельная поверхностная активность при 250°, и в 5 раз больше предельной поверхностной активности при 350°.

Все эти выводы, полученные нами при исследовании поверхностного натяжения предельно разбавленных амальгам, показывают применимость молекулярной теории поверхностных явлений, разработанной В. К. Семенченко, к металлическим растворам предельных разбавлений.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
26 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. К. Семенченко, ЖФХ, **3**, 285 (1932); **7**, 501 (1936); Усп. хим., **3**, 710 (1934). [2] В. К. Семенченко, Колл. журн., **9**, 125 (1947). [3] G. C. Schmidt, Ann. d. Phys., **18**, 1108 (1912). [4] Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский, ЖФХ, **7**, 509 (1936). [5] L. Convers, Recherches sur l'adsorbtion en solution métallique, Nancy, 1938. [6] П. П. Пугачевич, О. А. Тимофеевичева, ДАН, **79**, 831 (1951). [7] М. А. Решетников, Изв. сектора физ.-хим. анализа, **19**, 165 (1949). [8] П. А. Ребиндер, Zs. f. phys. Chem., **3**, 447 (1924). [9] М. А. Решетников, Изв. сектора физ.-хим. анализа, **23**, 9 (1953).