

**ИЗМЕРЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ ГРАНИЦ  
РАЗДЕЛА ПО ФОРМЕ ВИСЯЧЕЙ КАПЛИ  
II. РТУТЬ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

В. И. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН, В. В. ВОРОНЧИХИНА, Э. А. ЗАХАРОВА

(Представлена научным семинаром кафедры физической  
и коллоидной химии ТПИ)

В предыдущем сообщении [1] методом висячей капли [2, 3] определялось поверхностное натяжение ртути в вакууме. Полученная величина, совпадающая с наиболее надежными результатами, определенными другими методами, свидетельствовала о достаточной точности составленных таблиц [3], рациональности развитой методики измерений и возможности ее применения к снятию электрокапиллярных кривых по форме капли ртутного электрода при одновременном снятии кривых дифференциальной емкости двойного электрического слоя.

Как известно, емкостные и электрокапиллярные измерения (дополняющие друг друга) дают важную информацию о строении двойного электрического слоя. С точки зрения идентичности условий опыта наиболее надежные данные должны получаться при одновременном изучении зависимости поверхностного натяжения и дифференциальной емкости электрода от потенциала. В этом направлении был проведен ряд исследований [4, 5, 6, 7, 8] с использованием медленно капающих ртутных капель, причем относительные значения поверхностного натяжения рассчитывались по периоду капания или по весу отрываемых капель, т. е. в нестационарных условиях.

Предложенный в настоящей статье способ оценки поверхностного натяжения по форме висячей ртутной капли с одновременным измерением емкости двойного слоя позволяет проводить исследования как на свежесформированных, так и на каплях стационарно висящих в течение времени, достаточного для установления адсорбционного равновесия на поверхности электрода. Кроме того, по этому способу получают абсолютные значения поверхностного натяжения  $\sigma$ , инвариантные к смачиваемости стенок капилляра, удерживающих каплю. Метод обещает быть полезным при исследовании адсорбции органических и неорганических веществ на поляризованной поверхности ртути, при изучении малорастворимых пленок, образующихся на поверхности ртутных электродов, при изучении строения амальгам и др.

**Аппаратура, реактивы, методика измерений**

Для измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя на ртути в растворах электролитов и одновременного фотографирования стационарной капли применялась стеклянная ячейка с тщательно шлифованными к ней оптическими стеклами (рис. 1). Висячая капля, являющаяся катодом, выдавливалась из капилляра с

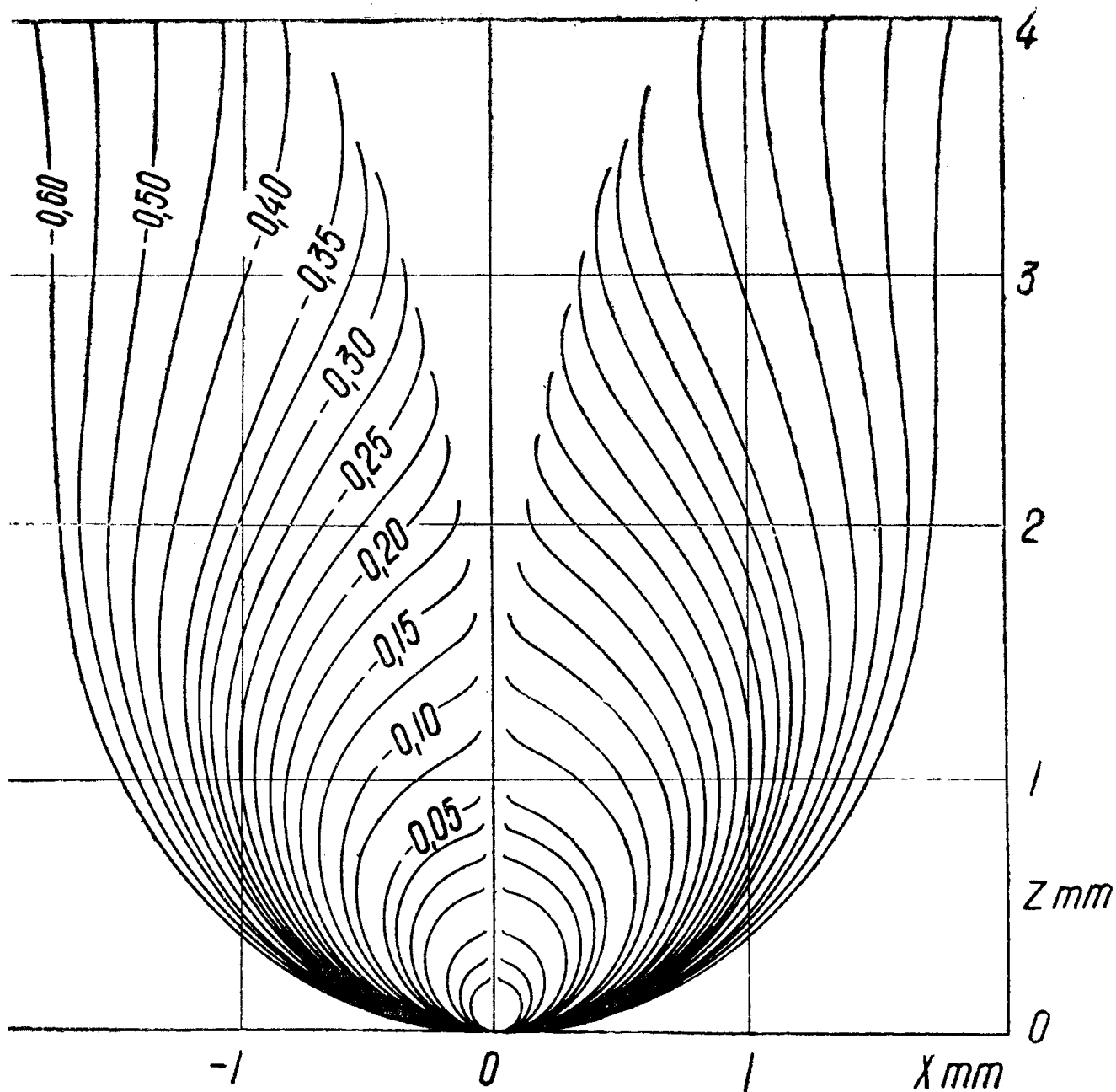


Рис. 1. Измерительная схема и экспериментальная ячейка

внутренним диаметром 1,0—2,0 мм. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка, симметрично расположенная вокруг капли ртути. Все измерения потенциалов проводились относительно нормального каломельного электрода (н. к. э.); температура растворов во время опытов 22° С.

Измерение дифференциальной емкости проводилось методом импедансного моста. Одновременно с постоянным напряжением на электрод подавалось переменное напряжение с амплитудой 5 мв. Частота переменного тока — 200 и 1000 гц.

В качестве электролитов использовали 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 М KCl чистые и содержащие добавки поверхностно-активных веществ.

Большое внимание уделялось чистоте ртути, посуды, воды и реак-

тивов. Ртуть сначала очищали химическим путем, последовательно пропуская ее в виде мелких капелек через колонки с растворами  $\text{KOH}$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем перегоняли под вакуумом. Соли марки о. ч. прокалывали в течение нескольких часов при  $t=800^\circ\text{C}$ . Ячейка и колбы для приготовления растворов перед употреблением выдерживались с концентрированной серной кислотой, а затем тщательно промывались кипящей дистиллированной водой, полученной в установке с подогреваемым приемником и снабженной, в отличие от описанной ранее конструкции [9], более высоким дефлегматором и каплеотбойником.

Форма емкостной кривой, отвечающей чистому раствору (рис. 2), не претерпевала изменений в течение 3 суток, что служило указанием на чистоту применяемых реактивов и ртути.

Оценка формы поверхности капель производилась на негативах их изображений по методу Андреса, Хаузера и Тукера [2], развитому для многих фиксированных уровней [3]. При использовании капель диаметром 2—2,5 мм и соблюдении необходимых предосторожностей, связанных с точностью оценки увеличения при фотографировании и учете возможной дисторсии, значения  $\sigma$  могут быть получены с точностью 1  $\text{дин/см}$ , т. е. 0,2% абсолютной ее величины для ртути в чистом растворе. Измерения на негативах с изображением капли проводили с помощью микроскопа УИМ-21.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены электрокапиллярные кривые, рассчитанные по форме висячей капли, и кривые дифференциальной емкости, полученные одновременно в растворах 1 М  $\text{KCl}$ , содержащих различные количества *n*-гексилового спирта. С добавлением гексилового спирта поверхностное натяжение ртути в области максимума электрокапиллярной кривой уменьшается, дифференциальная емкость также снижается, и область адсорбции, ограниченная пиками десорбции, расширяется. До-

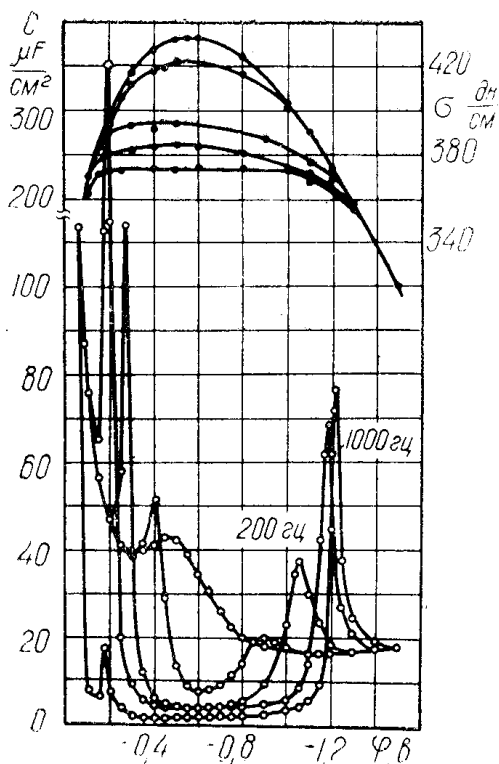


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя и электрокапиллярные кривые, снятые одновременно на ртутном капельном электроде в растворе 1 М  $\text{KCl}$ , содержащем *n*-гексильный спирт, в следующих концентрациях (М/л): 0; 0,001; 0,005; 0,015 (насыщ.); 0,015 + эмульсия керосина.

бавление в раствор 1 М КСl +  $1,5 \cdot 10^{-2}$  М н-гексилового спирта эмульсии керосина (т. е. смеси углеводородов с молекулами различного строения, размера и состава) вызывает резкое снижение поверхностного натяжения ртути и появления на емкостной кривой несколько дополнительных пиков, что, по-видимому, указывает на образование полислоев адсорбированных молекул.

Получение электрокапиллярных кривых ртути в присутствии эмульсии керосина, а также любого реагента, изменяющего смачиваемость стенок капилляра, невозможно с помощью капиллярного электрометра, широко применяемого в настоящее время для изучения адсорбции на ртути. Неприменимы и методы, основанные на оценке периода капания ртути или веса отрываемых ее капель при различной поляризации, из-за неполной статичности этих методов и возможности того, что адсорбционное равновесие при работе с указанными веществами не будет достигнуто в достаточной мере, например, из-за их вязкости, малой растворимости и т. д.

В то же время предлагаемым методом эти измерения могут быть легко выполнены. Это открывает новые перспективы для использования метода определения поверхностного натяжения по форме висячей капли при изучении действия флотореагентов, пассивирующих пленок, адсорбции полимеров и т. д.

В табл. 1 приведены значения поверхностного натяжения ртути в 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , полученные расчетом по форме капли, а также путем двойного интегрирования кривой дифференциальной емкости ртутного электрода (по уравнению Липпмана), измеренной в том же растворе. Интегрирование проводилось численным путем, по формуле трапеций.

Таблица 1

Сравнение значений поверхностного натяжения ртути, полученных расчетным путем из кривой дифференциальной емкости и из измерений формы ртутной капли

$\varphi, b$ н.к.э.	$C$ $\mu F/cm^2$	$\varepsilon$ $\mu K/cm^2$	$\sigma_{н.з.}-\sigma$ дин.см	$\sigma_p$ рассчитано, дин.см	$\sigma_\phi$ найденно по форме капли, дин.см	$\sigma_p-\sigma_\phi$ дин.см
-1,500	16,30	-15,21	67,8	364,0	359,7	+4,3
-1,200	15,86	-13,60	53,4	378,4	375,5	+2,9
-1,100	15,92	-12,01	40,5	391,3	390,7	+0,6
-1,000	16,16	-10,41	29,3	402,5	400,3	+2,2
-0,900	17,02	- 8,75	19,8	412,0	412,6	-0,6
-0,800	18,04	- 7,00	11,9	419,9	419,2	+0,7
-0,700	20,18	- 5,09	5,9	425,9	425,5	+0,4
-0,600	22,56	- 2,95	1,8	430,0	430,6	-0,6
-0,550	24,33	- 1,78	0,6	431,2	431,4	-0,2
-0,480	26,50	0,00	0,0	431,8	431,8	—
-0,400	30,16	2,26	0,9	430,9	430,3	+0,6
-0,300	36,42	5,59	4,8	427,0	426,0	+1,0
-0,200	40,27	9,48	12,3	419,5	418,2	+1,3
-0,100	43,90	13,68	23,9	407,9	405,6	+2,3
0,000	41,17	17,94	39,7	392,1	389,8	+2,3
+0,100	43,50	22,17	59,8	372,0	369,7	+2,3
+0,200	48,50	26,77	84,3	347,5	351,3	-3,8

Особый интерес представляет значение  $\sigma$ , полученное в чистом 0,5 М растворе сульфата натрия в электрокапиллярном максимуме (-0,480, против н. к. э.), оказавшееся равным 431,8 дин/см. Эта величина превышает примерно на 1,1% значение, полученное ранее другими авторами [10—12] по форме больших лежащих капель. Наблюдаемое расхождение может быть обусловлено различными причинами, например, дисторсией, влияние которой возрастает с увеличением раз-

меров фотографируемого объекта и с удалением контура его формы от круга, недостаточной чистотой растворов, использованных указанными авторами, а также причинами, природа которых еще не выяснена, а действие сводится к тому, что ветви электрокапиллярной кривой, снимаемой по форме маленькой висячей капли, имеют несколько более крутой ход, чем ветви кривой, вычисленной по измерениям емкости двойного слоя (пунктирная кривая 5 на рис. 2) или построенной по данным, полученным посредством электрометра Гуи. При совмещении максимумов экспериментальной и вычисленной кривых различие в значениях  $\sigma$  на концах этих ветвей достигает 3—4 *дин/см* (табл. 1).

Следует отметить, что значения  $\sigma$  в максимуме электрокапиллярной кривой, близкие к 427 *дин/см*, получались нами всякий раз при использовании хромовой смеси для очистки стенок прибора и использованной в работе посуды. В литературе имеются указания на хорошую адсорбируемость ионов бихромата на стекле, и поэтому, например, не рекомендуется использовать хромовую смесь для мытья посуды при анализе следов элементов [13].

Значение 431,8 *дин/см* является средним из многих измерений, отличающихся от него не более чем на 1 *дин/см*. В указанных пределах эта величина так же, как и измеряемая одновременно емкость двойного слоя, оставалась неизменной в течение нескольких часов при использовании одной и той же капли. То же значение получалось при снятии электрокапиллярных кривых по формам капель ртути, образованных в растворе после начала опыта через различные интервалы времени — от одного часа до трех суток. Это, вероятно, может свидетельствовать о чистоте используемых материалов, и, следовательно, о надежности полученных данных.

Авторы выражают глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину и доктору химических наук Б. Б. Дамаскину за обсуждение полученных результатов и ценные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Мелик-Гайказян, В. В. Ворончихина, Э. А. Захарова. (Настоящий сборник).
2. J. M. Andreas, E. A. Hauser, W. B. Tucker, I. Phys. Chem., **42**, 1001, 1938.
3. В. И. Мелик-Гайказян. Изв. ТПИ, **136**, 110, 133, 1965.
4. M. Breiter, P. Delahay. J. Am. Chem. Soc., **81**, 2938, 1959.
5. R. J. Meakins. J. Appl. Chem., **15**, No 9, 416, 1965.
6. J. O'M. Bocris, K. Müller, H. Wroblowa, Z. Kovacs. J. Electroanal. Chem., **10**, No 5—6, 416, 1965.
7. Ch. Chacbet, J. Epelboin, J. C. Zestrade, P. Ravel. C. R. Acad. Sci., C. **264**, No 18, 1524, 1967.
8. J. Clavilier, C. R. Acad. Sci., C. **263**, No 3, 191, 1966.
9. В. И. Мелик-Гайказян. Завод. лабор., **16**, 242, 1950.
10. M. G. Gouy. Ann. Phys., **6**, 5, 1916.
11. C. A. Smolders, E. M. Duyvis. Rec. Trav. Chim., **80**, 635, 1961.
12. J. N. Butler. J. Phys. Chem., **69**, 3817, 1965.
13. Сб. «Анализ следов элементов», под ред. Дж. Ио и Г. Коха, ИЛ, М., стр. 596, 1961.