

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

В. Б. ЛАЗАРЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО
НАТЯЖЕНИЯ ТРОЙНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**

Hg-Cd-K, Hg-Cd -Cs

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ, ПРЕДСТАВЛЕННОЙ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научные руководители:

доктор химических наук В. К. СЕМЕНЧЕНКО

канд. физ.-мат. наук П. П. ПУГАЧЕВИЧ

МОСКВА — 1958

51

18

В последнее время наукой и техникой проявляется исключительный интерес к свойствам веществ, содержащих минимальные количества примесей.

Влияние малых добавок во многих случаях, несомненно, связано с адсорбционными процессами, и поэтому изучение поверхностных явлений имеет важное значение как для объяснения свойств вещества в присутствии примесей, так и для нахождения способов получения сплавов с заданными свойствами.

В настоящее время еще нет универсальной количественной теории, которая позволила бы предсказывать изменение свойств вещества при введении примесей, а справедливость качественной теории поверхностных явлений в растворах, развитой В. К. Семенченко [1], была доказана ранее экспериментально только для бинарных систем. И с теоретической и особенно с практической точки зрения важно знание свойств многокомпонентных систем, т. к. почти все промышленные сплавы представляют собой многокомпонентные системы, и все технически чистые металлы являются многокомпонентными сплавами.

Особенный интерес представляет изучение таких тройных металлических растворов, в которых растворенные вещества оказывают противоположное действие на поверхностное натяжение растворителя. Это связано с тем, что по молекулярной теории всякую многокомпонентную систему в отношении влияния ее компонентов на поверхностное натяжение растворителя можно рассматривать как обобщенную тройную систему.

В выбранных нами для исследования тройных растворах калий и цезий поверхностно активны на ртути, причем поверхностная активность цезия на ртути значительно больше, чем у калия. Кадмий по правилу обобщенных моментов В. К. Семенченко должен был быть поверхностно-инактивным на ртути, и это было подтверждено нами в дальнейшем экспериментально. При выборе объектов для исследования поверхностного натяжения учитывалась также большая практическая важность поверхностных явлений в амальгамах в связи с применением их в качестве теплоносителей, в связи с развитием новых методов получения сплавов высокой степени чистоты (амальгамная металлургия) и т. д.

Для тройной системы изменение поверхностного натяжения (σ) по Гиббсу, может быть записано так

$$d\sigma = -(\Gamma_0^N d\mu_0 + \Gamma_1^N d\mu_1 + \Gamma_2^N d\mu_2), \quad (1)$$

где индексы 0, 1, 2 соответствуют растворителю и двум растворенным веществам, Γ_i^N — адсорбция в случае концентраций, выраженных в мольных дробях (C_{N_i}), μ_i — химический потенциал.

Воспользовавшись уравнением Гиббса — Дюгема,

$$\sum C_{N_i} d\mu_i = 0 \quad (2)$$

и выражением для адсорбции в тройной системе по формуле В. К. Семенченко

$$\Gamma_1^N = \frac{N}{\omega} C_{N_1} \frac{(e^{\Delta_1} - 1)(1 - C_{N_1}) - (e^{\Delta_2} - 1)C_{N_2}}{1 + (e^{\Delta_1} - 1)C_{N_1} + (e^{\Delta_2} - 1)C_{N_2}}, \quad (3)$$

где Δ_i — величина, характеризующая разность работ перехода молекулы растворителя и растворенного вещества из поверхностного слоя в объем,

ω — величина, соответствующая приращению поверхности раздела, N — число молей в сравниваемых объемах в поверхностном слое и во внутренней части раствора,

и полагая, что коэффициенты активности (f_i) не зависят от концентраций, т. е.

$$d\mu_i = RT \frac{dc_{N_i}}{c_{N_i}}, \quad (4)$$

можно показать, что

$$d\sigma = -\frac{RTN}{\omega} \frac{e^{\Delta_1} - 1}{1 + (e^{\Delta_1} - 1)c_{N_1} + (e^{\Delta_2} - 1)c_{N_2}} dc_{N_1} - \frac{RTN}{\omega} \frac{e^{\Delta_2} - 1}{1 + (e^{\Delta_1} - 1)c_{N_1} + (e^{\Delta_2} - 1)c_{N_2}} dc_{N_2}. \quad (5)$$

Интегрируя выражение (5), можно получить для поверхностного натяжения тройной системы следующее уравнение:

$$\sigma = \sigma_0 - A \ln[1 + Bc_{N_1} + Dc_{N_2}], \quad (6)$$

$$\text{где } A = \frac{RTN}{\omega}, \quad B = e^{\Delta_1} - 1, \quad D = e^{\Delta_2} - 1,$$

переходящее при $c_{N_2} \rightarrow 0$ в известное уравнение Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - A \ln[1 + Bc_{N_1}]. \quad (7)$$

В реальной тройной системе коэффициенты активности нельзя считать, вообще говоря, независимыми от концентраций, поэтому

$$d\mu_1 = RT d \ln f_1 c_{N_1} = RT \left[\frac{\frac{\partial f_1}{\partial c_{N_1}} dc_{N_1} + \frac{\partial f_1}{\partial c_{N_2}} dc_{N_2}}{f_1} \cdot \frac{dc_{N_1}}{c_{N_1}} \right], \quad (8a)$$

$$d\mu_2 = RT d \ln f_2 c_{N_2} = RT \left[\frac{\frac{\partial f_2}{\partial c_{N_1}} dc_{N_1} + \frac{\partial f_2}{\partial c_{N_2}} dc_{N_2}}{f_2} \cdot \frac{dc_{N_2}}{c_{N_2}} \right]. \quad (8б)$$

Используя (8a) и (8б) и полагая для простоты анализа, что в области малых концентраций коэффициенты активности $f_i \sim 1$, но их производные по концентрациям отличны от нуля, получим выражения для величин частных производных поверхностного натяжения тройной системы по концентрациям независимых компонентов:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_{N_1}} \right)_{c_{N_2}} = \frac{RTN}{\omega} \left[\frac{(e^{\Delta_2} - 1)c_{N_2} \frac{\partial f_2}{\partial c_{N_1}} + (e^{\Delta_1} - 1) + c_{N_1}(e^{\Delta_1} - 1) \frac{\partial f_1}{\partial c_{N_1}}}{1 + (e^{\Delta_1} - 1)c_{N_1} + (e^{\Delta_2} - 1)c_{N_2}} \right] \quad (9a)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_{N_2}} \right)_{c_{N_1}} = \frac{RTN}{\omega} \left[\frac{(e^{\Delta_1} - 1)c_{N_1} \frac{\partial f_1}{\partial c_{N_2}} + (e^{\Delta_2} - 1) + c_{N_2}(e^{\Delta_2} - 1) \frac{\partial f_2}{\partial c_{N_2}}}{1 + (e^{\Delta_1} - 1)c_{N_1} + (e^{\Delta_2} - 1)c_{N_2}} \right]. \quad (9б)$$

В 1924 году П. А. Ребиндером [2] было введено понятие поверхностной активности в случае бинарной системы, равной $\bar{G} = \frac{\partial \sigma}{\partial c_{N_1}}$. При $c_{N_1} \rightarrow 0$ получают значение предельной поверхностной активности $\bar{G}_0 = \lim_{c_{N_1} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_{N_1}} \right)$. По аналогии с этим определением можно ввести понятие предельной поверхностной активности в случае тройной системы. На основании (9a) и (9б)

$$\bar{G}_{01} = \lim_{c_{N_1} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_{N_1}} \right)_{c_{N_2}} = \frac{RTN}{\omega} \left[\frac{(e^{\Delta_2} - 1)c_{N_2} \frac{\partial f_2}{\partial c_{N_1}} + (e^{\Delta_1} - 1)}{1 + (e^{\Delta_2} - 1)c_{N_2}} \right], \quad (10a)$$

$$\bar{G}_{02} = \lim_{c_{N_2} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_{N_2}} \right)_{c_{N_1}} = \frac{RTN}{\omega} \left[\frac{(e^{\Delta_1} - 1)c_{N_1} \frac{\partial f_1}{\partial c_{N_2}} + (e^{\Delta_2} - 1)}{1 + (e^{\Delta_1} - 1)c_{N_1}} \right]. \quad (10б)$$

Если рассматриваемая система состоит из растворителя, поверхностно-активного и поверхностно-инактивного компонентов, то $\Delta_1 > 0, \Delta_2 < 0$ [1]. На основании работы [3] величину $\frac{\partial f_1}{\partial c_{N_2}}$ для рас-

творов Hg-Cd-K, Hg-Cd-Cs следует считать положительной.

Условие $\frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial c_{X_2}} > 0$ выполняется также по данным [4] в случае водных растворов некоторых органических соединений в присутствии электролитов.

К сожалению, нет достаточного количества данных для того, чтобы установить выполняется ли условие $\frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial c_{X_2}} > 0$ во всех тройных системах, состоящих из растворителя, поверхностно-активного и поверхностно-инактивного компонентов.

Если $\Delta_1 > 0, \Delta_2 < 0$ и $\frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial c_{X_2}} > 0$, то из формул (96) и (106) следует, что поверхностное натяжение тройной системы в зависимости от концентрации поверхностно-активного компонента может увеличиваться или уменьшаться при увеличении концентрации поверхностно-инактивного компонента.

При некоторой, так называемой буферной концентрации поверхностно-активного вещества $(C_{X_1}^{буф})$ величина $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_{X_2}}\right)_{c_{X_1}} = 0$. Как видно из (96),

$$C_{X_1}^{буф} = \frac{(e^{\Delta_2} - 1) \left(1 + c_{X_2} \frac{\partial \dot{\Gamma}_2}{\partial c_{X_2}}\right)}{(e^{\Delta_1} - 1) \frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial c_{X_2}}} \quad (11)$$

Из формулы (11) следует, что буферная концентрация поверхностно-активного вещества не является независимой от концентрации поверхностно-инактивного вещества, т. е. имеет место явление «квази-буферности» поверхностного натяжения, состоящее в том, что поверхностное натяжение тройной системы в первом приближении перестает зависеть от концентрации инактивного компонента, а кривые, графически изображающие зависимость σ от концентрации поверхностно-активного вещества, пересекаются не в одной точке, а в некоторой узкой области концентраций [5].

Измерения поверхностного натяжения тройных металлических растворов производились нами [6,7] по методу максимального давления в капле в комбинированном приборе П. П. Пугачевича [8]. При 22°С измерено поверхностное натяжение 266 растворов ртуть-кадмий-калий и ртуть-кадмий-цезий, в системе ртуть-кадмий-калий концентрация кадмия изменялась от 0 до 7,13 ат. % и калия от 0 до 0,61 ат. %, а в системе ртуть-кадмий-цезий концентрация кадмия изменялась от 0 до 6,98 ат. % и цезия от 0 до 0,036 ат. % При исследовании поверхностного натяжения растворов ртуть-кадмий-калий и ртуть-кадмий-цезий мы обнаружили явление концен-

трационной квази-буферности поверхностного натяжения, аналогичное явлению, наблюдавшемуся в диэлектрических растворах в присутствии электролитов [1]. При концентрации калия = 0,04 ат. %, или соответственно цезия = 0,00004 ат. %, поверхностное натяжение растворов ртуть-кадмий-калий или ртуть-кадмий-цезий перестает зависеть от концентрации инактивного компонента—кадмия, а кривые, графически изображающие зависимость поверхностного натяжения тройного раствора от концентрации калия или цезия пересекаются в узкой области концентраций. Как и в водных растворах диэлектриков в присутствии поверхностно-инактивных компонентов [1], в тройных металлических растворах буферная точка смещается в сторону меньших концентраций по мере того, как в данном растворе поверхностно-активный компонент заменяется компонентом, обладающим большей поверхностной активностью, в то время, как величина буферного поверхностного натяжения остается практически неизменной. Формула [11] позволяет объяснить наблюдаемое экспериментально смещение буферной концентрации при замене одного из компонентов системы.

С помощью графического дифференцирования мы рассчитали адсорбцию щелочных металлов в растворах Hg-Cd-K и Hg-Cd-Cs при трех постоянных концентрациях кадмия и нашли, что адсорбция щелочного металла проходит через максимальное значение, причем при всех изученных нами концентрациях кадмия максимальное значение адсорбции цезия $\left(\Gamma_{\text{цезия}}^N\right)$ больше максимального значения адсорбции калия $\left(\Gamma_{\text{калия}}^N\right)$, т. е.

$$\Gamma_{\text{цезия}}^N > \Gamma_{\text{калия}}^N, \quad (12)$$

а концентрация, соответствующая экстремальному значению адсорбции цезия, меньше концентрации, соответствующей экстремальной адсорбции калия, при всех изученных нами концентрациях кадмия, т. е.

$$C_{N\text{э}} < C_{N\text{к}}. \quad (13)$$

Увеличение концентрации инактивного компонента кадмия $\{C_{N2}^1, C_{N2}^2, C_{N2}^3\}$ в растворе вызывает увеличение максимального значения адсорбции щелочного металла, т. е.

$$\left(\Gamma_{\text{калия}}^N\right)_{C_{N2}^1} < \left(\Gamma_{\text{калия}}^N\right)_{C_{N2}^2} < \left(\Gamma_{\text{калия}}^N\right)_{C_{N2}^3}, \quad (14)$$

$$\left(\Gamma_{\text{цезия}}^N\right)_{C_{N2}^1} < \left(\Gamma_{\text{цезия}}^N\right)_{C_{N2}^2} < \left(\Gamma_{\text{цезия}}^N\right)_{C_{N2}^3}, \quad (15)$$

где $C_{N2}^1 < C_{N2}^2 < C_{N2}^3$.

Интересно отметить, что аналогичное влияние увеличения концентрации интактивного компонента — хлористого натрия на максимальное значение адсорбции поверхностно-активного компонента уретана — в тройной системе вода-уретан-хлористый натрий наблюдалась Паличем [9].

Все адсорбционные закономерности, обнаруженные нами при исследовании растворов ртуть-кадмий-калий и ртуть-кадмий-цезий и представленные неравенствами [12] — [15], находятся в полном соответствии с предсказаниями молекулярной теории поверхностных явлений в растворах, созданной В. К. Семенченко.

С помощью графического дифференцирования мы рассчитали значения предельной поверхностной активности кадмия, калия и цезия на ртути в растворах ртуть-кадмий-калий, ртуть-кадмий-цезий и нашли, что в соответствии с требованиями теории значение предельной поверхностной активности кадмия на ртути в данных тройных растворах при увеличении концентрации щелочного металла меняет знак. Предельная поверхностная активность цезия больше предельной поверхностной активности калия на ртути при всех изученных концентрациях кадмия, а увеличение концентрации кадмия в системе вызывает увеличение значения предельной поверхностной активности калия и цезия.

Выводы

1. Для трехкомпонентного раствора, в котором коэффициенты активности можно считать независимыми от концентрации, выведено уравнение изотермы поверхностного натяжения, переходящее в случае двух компонентов в известное уравнение Шишкова-го.

2. Показано, что в реальной тройной системе, состоящей из растворителя, поверхностно-активного и поверхностно-инактивного компонентов (при условии $\frac{d\sigma_1}{dc_{N_2}} > 0$), должно наблюдаться явление

квази-буферности поверхностного натяжения, и полученная формула позволяет объяснить смещение буферной концентрации при замене компонентов системы.

3. Найдено, что кадмий, в согласии с правилом обобщенных моментов В. К. Семенченко, повышает поверхностное натяжение ртути, т. е. оказывается по отношению к ней поверхностно-инактивным.

4. При экспериментальном изучении поверхностного натяжения тройных металлических растворов ртуть-кадмий-калий и ртуть-кадмий-цезий при 22°C обнаружено явление концентрационной квази-буферности, а именно, показано, что при концентрации калия, равной ~ 0,040 ат.%, или цезия равной ~ 0,00004 ат.%, поверхностное натяжение тройного металлического раствора не зависит от концентрации инактивного компонента-кадмия.

5. Найдено, что и в случае металлических систем, при замене поверхностно-активного компонента (калия) на еще более сильный поверхностно-активный компонент (цезий), при неизменном раство-

рителе (ртуть) и поверхностно-инактивным веществе (кадмий), буферные точки смещаются в область меньших концентраций, а величина буферного поверхностного натяжения остается практически постоянной.

6. Найдено, что на изотермах адсорбции щелочных металлов в тройных растворах ртуть-кадмий-калий, ртуть-кадмий-цезий имеют максимальные значения. Максимальные значения адсорбции калия и цезия, их местоположение и изменение в зависимости от концентрации инактивного компонента-кадмия находятся в полном соответствии с требованиями теории В. К. Семенченко.

7. Оказалось, что изменения предельной поверхностной активности кадмия, калия и цезия на ртути в растворах ртуть-кадмий-калий и ртуть-кадмий-цезий в зависимости от концентрации третьего компонента находятся в соответствии с требованиями теории.

8. Сравнение наших данных с результатами исследования поверхностного натяжения диэлектрических растворов в присутствии электролитов подтверждает вывод молекулярной теории поверхностных явлений об общности адсорбционных процессов в растворах, принадлежащих к различным классам.

Выводы, полученные нами на основании теоретического рассмотрения вопроса и наших экспериментальных данных, позволяют сделать заключение о применимости молекулярной теории поверхностных явлений в растворах, развитой В. К. Семенченко, к трехкомпонентным металлическим растворам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенченко В. К., Поверхностные явления в металлах и сплавах, Москва, 1957.
2. Ребиндер П. А., *Z. schr. f. phys. Chem.* III, 47 (1921).
3. Вагнер К., Термодинамика сплавов, Москва, 1957.
4. K. Goard, E. K. Rideal, *Journ. Chem. Soc.* 127, 780 и 1686 (1925)
5. Лазарев В. Б., Семенченко В. К., *Изв. АН СССР, ОХН*, (1957) № 10, 1242.
6. Пугачевич П. П., Лазарев В. Б., *ДАН СССР* 113, 127, (1957).
7. Пугачевич П. П., Лазарев В. Б., *ДАН СССР* 117, 445, (1957)
8. Пугачевич П. П., Тимофеевичева О. А., *ЖНХ* 1, 1387 (1956)
9. Ralitzsch S., *Zschr. phys. Chem.* 147A, 51, (1930)

T-04520 от 18/IV 1958 г. Зак. 318. Тир. 150. Объем $\frac{7}{8}$ п. л. Форм. бум. 60x92 $\frac{1}{2}$.

* Типография ВЗИСИ. Москва, Таганская ул., 58