

УДК 541.134+532.61:54-38-143

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. СТЕПАНОВ, М. В. СМЕРНОВ

**МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА
ЖИДКИХ СВИНЦА И ВИСМУТА
В РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 28 XI 1975)

Ранее нами были исследованы электрокапиллярные явления на жидких индии, висмуте и свинце в расплавленных хлоридах щелочных металлов (¹, ²). Было установлено, что межфазное натяжение жидких металлов в максимумах электрокапиллярных кривых (э.к.к.) и поверхностное натяжение расплавленных солей меняются при переходе от одной соли к другой почти одинаково (уменьшаются в ряду от хлорида лития к хлориду цезия). Это обстоятельство позволило высказать предположение об относительно небольшом возмущающем действии металла на структуру поверхностного слоя солевого расплава по сравнению с паровой фазой. Показано, что потенциалы нулевого заряда (п.н.з.) металлов, измеренные относительно одного и того же электрода сравнения, смещаются в ряду хлоридов от лития к цезию в сторону более электроположительных значений по мере увеличения размера катиона щелочного металла. Разность п.н.з. металлов мало меняется при переходе от одной соли к другой.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования межфазного натяжения и п.н.з. жидких металлов (свинца и висмута) в расплавленных бромидах и иодидах щелочных металлов. Измерения проводили в широких интервалах температур по методике снятия э.к.к., описанной в работе (²). Электродом сравнения во всех опытах был свинец, находящийся в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, содержащей 3 вес. % $PbCl_2$. Результаты специальных опытов в ячейках с соответствующими галогенидами (хлорным, бромным, иодным) электродами позволяют считать, что жидкостный потенциал на границе контакта расплавленных хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов не превышает, очевидно, 20–30 мв.

Все э.к.к., как и в случае хлоридных расплавов, имеют вид несимметричных парабол. С повышением температуры межфазное натяжение γ уменьшается. В максимумах э.к.к. эта зависимость линейна: $\gamma = \gamma_0 - bT$. Коэффициенты γ_0 и b для исследованных нами солей приведены в табл. 1. Здесь же указан температурный интервал измерений.

На рис. 1 показано изменение межфазного натяжения в максимумах э.к.к. при 1073° К с радиусом катионов и анионов солевой среды. В хлоридных, бромидных и иодидных расплавах при замене катионов одних щелочных металлов на другие межфазное и поверхностное натяжения меняются примерно одинаковым образом. При изменении же анионного состава при неизменном катионном поверхностное и межфазное натяжения меняются по-разному: зависимость межфазного натяжения от размера аниона значительно круче, чем поверхностного натяжения.

Работа адгезии при 1073° К, рассчитанная из данных по поверхностному натяжению свинца (³) и висмута (⁴) (величины ее приведены в табл. 1), незначительно увеличивается по мере увеличения размеров катионов расплавленных бромидов и иодидов щелочных металлов. Одна-

ко в расплавах солей с общими катионами при замене одного аниона на другой в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ она довольно сильно возрастает по мере увеличения их поляризуемости. Характерно, что относительно низкая электронная поляризуемость катионов возрастает в ряду от Na^+ к Cs^+ почти в 5 раз, а значительно большая поляризуемость анионов в ряду от Cl^- до I^- — лишь в 2 раза. Если связать в какой-то мере адгезию металлов к расплавленным солям с поляризуемостью входящих в их состав ионов, то нужно будет предположить более сильную связь металлической фазы с анионами, а не катионами солевой среды.

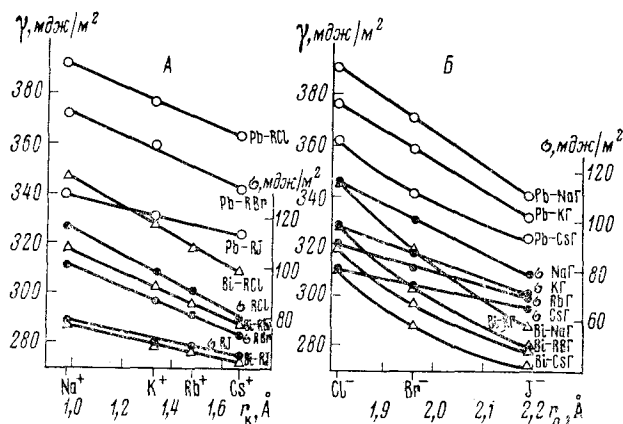


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения галогенидов щелочных металлов и межфазного натяжения в них жидких свинца и висмута от радиуса катиона (А) и аниона (Б) солевой фазы при 1073° К

Вопрос о том, каким образом на работу адгезии сказывается природа металлической фазы, остается пока открытым, поскольку имеющиеся в литературе данные по поверхностному натяжению чистых жидких металлов значительно расходятся между собой и трудно отдать предпочтение какому-либо из них.

Потенциалы максимумов э.к.к. висмута и свинца в расплавленных бромидах и иодидах щелочных металлов, измеренные относительно одного и того же электрода сравнения, становятся положительнее при повышении температуры. Температурные коэффициенты п.п.з. в расплавах хлоридов равны примерно $4,5 \cdot 10^{-4}$, бромидов $4,0 \cdot 10^{-4}$ и иодида $3,5 \cdot 10^{-4}$ в/град.

Таблица 1

Зависимость межфазного натяжения жидких висмута и свинца в расплавленных бромидах и иодидах щелочных металлов от температуры и работа адгезии при 1073° К

Металл	Соль	γ_0 , мдж/м ²	b , мдж/м ² ·град	Температурный интервал, °К	W , мдж/м ² (1073° К)
Bi	NaBr	459,2	0,1290	1054—1129	135,5
Bi	KBr	438,5	0,1240	1038—1129	136,7
Bi	RbBr	441,1	0,1320	983—1146	137,3
Bi	CsBr	429,3	0,1290	943—1080	138,1
Bi	NaJ	424,0	0,1248	1001—1098	144,0
Bi	KJ	412,5	0,1221	962—1092	144,4
Bi	RbJ	402,9	0,1146	992—1128	144,1
Bi	CsJ	416,0	0,1314	962—1109	145,5
Pb	NaBr	512,1	0,1279	1037—1156	135,9
Pb	KBr	482,6	0,1128	1042—1136	135,4
Pb	CsBr	481,7	0,1283	944—1074	139,7
Pb	NaJ	476,1	0,1246	980—1088	146,1
Pb	KJ	344,7	0,1172	978—1112	147,0
Pb	CsJ	446,3	0,1119	943—1074	148,3

При одной и той же температуре п.н.з. сдвигается в сторону более электроположительных значений по мере увеличения радиуса катиона щелочного металла (рис. 2). Эти смещения имеют величину порядка десятых долей вольта, тогда как жидкостный потенциал на границе двух расплавов разного состава, вероятно, не превышает сотых долей вольта.

Сдвиг п.н.з. в сторону более электроположительных значений происходит по мере уменьшения сродства катиона солевой среды к электрону. При этом наблюдается довольно отчетливое влияние и анионов: при неизменном катионе положительное смещение п.н.з. происходит по мере

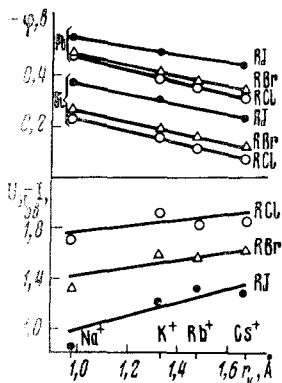


Рис. 2

Рис. 2. Изменение потенциалов нулевых зарядов свинца и висмута в расплавленных солях и величины $U_{II}-I$ в зависимости от размера катиона при 1073°K

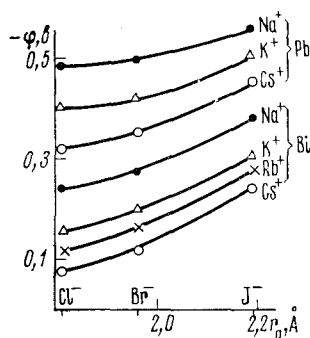


Рис. 3

Рис. 3. Изменение потенциалов нулевых зарядов свинца и висмута в расплавленных галогенидах щелочных металлов в зависимости от радиуса аниона при 1073°K

уменьшения радиуса аниона, т. е. с увеличением его энергии связи с катионом. Последняя как бы уменьшает сродство катиона солевой среды к электрону. Такая зависимость п.н.з. от ионного состава расплавленных галогенидов щелочных металлов определяется установленной нами ранее связью между изменением работы выхода электрона из металла при переносе его из вакуума (χ_0) в солевой расплав (χ), сродством катионов щелочных металлов к электрону (I), равным по величине энергии ионизации щелочных металлов, и энергией связи катионов с галогенидными анионами (U_{II}): $\chi = \chi_0 + U_{II} - I$. Приводимые на рис. 2 значения $U_{II} - I$ рассчитаны из известных в литературе величин ионизационных потенциалов щелочных металлов (⁵) и энергии связи катионов во вторых координационных сферах расплавленных галогенидов щелочных металлов, вычисленной на основании автокомплексной модели их строения (⁶). Расчеты показывают, что при замене вакуума на расплавленный галогенид щелочного металла работа выхода электрона из металла возрастает на величину $U_{II} - I$. При этом в ряду от натриевых солей к цезиевым эта добавка увеличивается, что и проявляется в смещении п.н.з. в сторону более электроположительных значений. Переход от хлоридов к бромидам и иодидам при неизменном катионе приводит к понижению работы выхода, результатом чего является смещение п.н.з. в сторону электроотрицательных значений.

В работе (²) нами было показано, что в расплавленных хлоридах щелочных металлов разность п.н.з. свинца и висмута практически не меняется в ряду $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{RbCl}-\text{CsCl}$ и равна примерно контактной разности потенциалов между этими металлами. Такая же картина в изменении п.н.з. с радиусом катиона солевой среды наблюдается и в распла-

ленных бромидов и йодидов. В расплавах с одним и тем же катионом, но разными анионами, например в ряду $\text{NaCl}—\text{NaBr}—\text{NaI}$, разность п.н.з. заметно меняется, что можно видеть из экспериментальных данных, приведенных на рис. 3. Эта разность уменьшается при переходе от хлоридов к бромидов и йодидов. Объяснением этому явлению может быть предположение о специфическом взаимодействии анионов солей среды с металлической фазой. Характерно, что это взаимодействие зависит от природы металла. Так, например, при 1073°K замена хлорида натрия на йодид вызывает смещение п.н.з. у свинца на 0,07, а у висмута — на 0,13 в. Очевидно, влияние природы металлов на степень взаимодействия его с электролитом, отмеченное А. Н. Фрумкин с сотрудниками (^{7, 8}) при изучении водных растворов, сохраняется и в расплавленных солевых средах при высоких температурах.

Институт электрохимии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
5 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Смирнов, В. П. Степанов, А. Ф. Шаров, ДАН, т. 197, № 3, 631 (1971).
- ² М. В. Смирнов, В. П. Степанов и др., Электрохимия, т. 8, № 7, 994 (1972). ³ J.-C. Jond, N. Eustathopoulos et al., J. chim. phys. et phys.-chim. biol., v. 71, № 7—8, 1113 (1974). ⁴ L. L. Bircumshaw, Phil. Mag. and J. Sci., v. 3, № 19, 1286 (1927). ⁵ Справочник химика, т. 1, М.—Л., Госхимиздат, 1962. ⁶ В. И. Минченко, М. В. Смирнов, В. П. Степанов, ЖФХ, т. 49, № 5, 1320 (1975). ⁷ А. Frumkin, B. Damaskin et al., Electrochim. acta, v. 19, № 2, 69 (1974). ⁸ А. Frumkin, B. Damaskin et al., Electrochim. acta, v. 19, № 2, 75 (1974).