

И. Н. ПЛАКСИН и М. А. КОЖУХОВА

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА АМАЛЬГАМАЦИИ<sup>1</sup>

### ОБЩАЯ ЧАСТЬ

В случае образования сплавов из двух компонентов, из которых один находится в жидком, а другой в твердом состоянии, процесс смачивания является первой стадией взаимодействия, предшествующей диффузии жидкого металла в твердый.

В процессе амальгамации смачивание также является первой стадией, после которой происходит диффузия ртути в твердый металл и образование сплавов амальгамируемого металла со ртутью. Успешность процесса амальгамации поэтому прежде всего зависит от того, как быстро поверхность металла будет смачиваться ртутью.

При амальгамации золота смачивание золота ртутью находится в зависимости от следующих факторов: 1) состава фаз, твердой и жидкой и 2) состояния поверхности твердой и жидкой фазы.

Метод, примененный в настоящей работе к изучению смачивания золота ртутью, состоит в определении краевого угла смачивания, образуемого каплею ртути на поверхности золота.

Как известно, краевой угол определяется выражением, в которое входят три значения поверхностного натяжения:

$$B = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}}$$

В случае истинного равновесия (при отсутствии трения о поверхность) эта величина определяет природу поверхности твердого тела и является функцией разности свободных энергий ( $\text{эрг}/\text{см}^2$ ) на границе: твердый металл, третья фаза (жидкость или газ) и жидкий металл. Очевидно, краевой угол является функцией: 1) состава твердого и жидкого металлов и 2) состояния их поверхностей.

Экспериментальные работы по изучению краевого угла дают возможность или одновременно учитывать изменение этих двух факторов, определяющих величину поверхностного натяжения, или элиминировать один из них.

<sup>1</sup> Доложено 14 декабря 1934 г. Институту общей и неорганической химии Академии Наук и 15 марта 1935 г. — Всесоюзному Менделеевскому обществу (в Москве).

В данной работе с целью выяснения влияния состава фазы на краевой угол изучалось: 1) изменение краевого угла смачивания ртутью в системе золото-серебро; 2) изменение краевого угла смачивания чистого золота жидкой фазой амальгамы в зависимости от содержания в ней золота, серебра, меди и цинка; 3) влияние состояния поверхности твердой и жидкой фаз на изменение краевого угла смачивания.

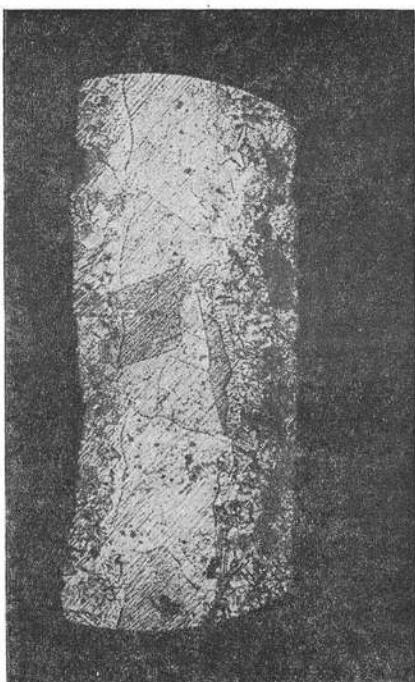
Выбор указанного состава твердой фазы объясняется наименьшей адсорбцией кислорода или наименьшим окислением поверхности сплавов данного состава, что дает возможность избежать той степени пассивирования, которая имеет место в случае неблагородных металлов, а также в случае некоторых благородных металлов, как платина и другие металлы платиновой группы.

Известно, что последние смачиваются ртутью лишь в случае активации их поверхности водородом или очищения ее каким-нибудь другим способом (например: свежий, кристаллический излом, полученный под ртутью).

Изучение указанных случаев смачивания дает возможность не только составить ясное представление о первой стадии процесса амальгамации, но и дать ей количественную характеристику.

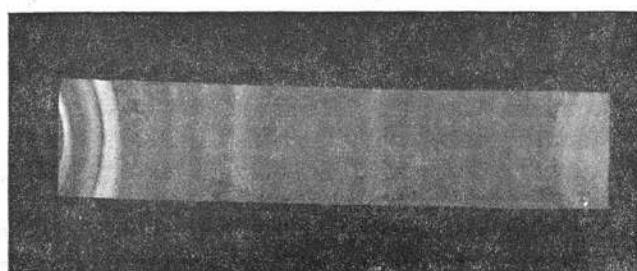
Работы последнего времени по системе золото-ртуть (2) и серебро-ртуть (3) показали, что в результате диффузии ртути сначала образуются твердые растворы, а затем химические соединения.

В настоящее время нами после весьма длительного отжига золотой пластинки с 20 атомными процентами ртути получены сплавы, снимки с поперечных шлифов которых дают ясное представление о процессе диффузии ртути в золото (фиг. 1).



Фиг. 1

стадии процесса амальгамации, но и дать ей количественную характеристику.

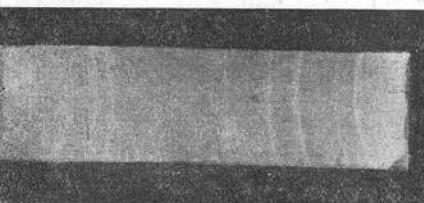


Фиг. 2

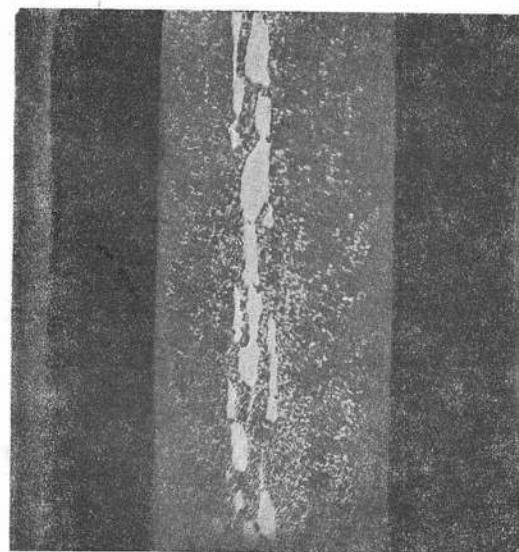
Скорость диффузии ртути в серебре ниже, чем в золоте, и оказывается еще меньшей для платины (4), чем и следует объяснить то, что до последнего времени не изучены сплавы платины со ртутью.

В работе, которая велась нами по изучению системы платина — ртуть, получен сплав платины с 25 атомными процентами ртути, дебайграмма<sup>1</sup> которого указывает как по положению линий, так и по их количеству, на появление новой фазы (фиг. 2 — дебайграмма сплава Pt—Hg, фиг. 3 — дебайграмма чистой Pt), а снимок с поперечного шлифа (фиг. 4) — на характер процесса диффузии ртути в платину.

Все эти данные дают основание рассматривать смачивание благородных металлов ртутью, как первую стадию, за которой следует диффузия ртути, приводящая к образованию новой структурной решетки бинарного сплава.



Фиг. 3



Фиг. 4

Исследование Тамманна и Арнтарда (5) показали, что распространение капли ртути на поверхности золота и серебра проходит две основные стадии: 1) смачивание, в течение которого форма капли изменяется из шарообразной в чечевицеобразную; этот период характеризуется растеканием капли; 2) распространение ртути, происходящее посредством диффузии ее в металл.

Соответственно этому первоначальная чечевицеобразная форма капли изменяется и кроме чечевицеобразной шляпки образуется венец (тонкая кольцевая пленка ртути), который у краев делается матовым.

Последнее матовое кольцо венца представляет тот участок поверхности, под которым происходит диффузия ртути в веерных слоях металла. Соответственно этому в нашем исследовании было обращено особое внимание на изменение краевого угла смачивания в зависимости от времени контакта, представляющее наибольший интерес для определения.

<sup>1</sup> Рентгенограммы получены М. И. Захаровой в рентген. лаборатории Цгинг-цветмета.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### I. Краевой угол смачивания ртутью сплавов в системе золото — серебро

Изучение краевого угла смачивания производилось методом (6) проектирования капли ртути, нанесенной на пластинку золота, помостью параллельного пучка света от вольтовой дуги на экран, на котором очерчивались ее контуры.

Измеренный краевой угол для удобства выражался через  $\cos \theta$  и обозначался как  $\cos \theta$ .

Для изучения влияния состава твердой фазы готовились сплавы из х. ч. золота и серебра путем сплавления под слоем буры. Состав сплавов по золоту был взят следующий: 2—5—10—20—40—60—80—90 %. Полученные корольки прокатывались в полоски толщиной 0.2—0.3 см, которые промывались в 50%-ной соляной кислоте, а затем в спирте и в эфире и отжигались при  $700^\circ$  в течение 3—5 часов.

После этого пластинки шлифовались, полировались и перед опытом подвергались кратковременному прокаливанию на горелке.

Капля ртути весом 0.05 г наносилась на поверхность пластинки, которая находилась в стеклянной кювете с водой. Капля, как описано выше, проектировалась на экран, зарисовывалась и после этого измерялся ее краевой угол.

Краевой угол смачивания

Время контакта ртути со сплавом в мин.	Au x. ч.		98% Au		95% Au		90% Au		80% Au		60% Au	
	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$										
1	35	0.819	40	766	90	0	130	-0.643	130	-0.643	130	0.643
2	25.5	0.903	25	906	83	0.122	127	-0.602	127	-0.602	124	0.602
10	12	0.978	18	951	51	0.629	127	-0.602	122	-0.530	120	0.500
60	5	0.996	4	998	9	0.988	120	-0.500	105	-0.259	100	0.174

В табл. 1 представлены измеренные значения краевого угла для чистого золота и серебра и их сплавов для различной длительности контакта ртути с металлической поверхностью.

На основании этих данных построена диаграмма (фиг. 5), дающая кривые изменения изохронических значений  $\cos \theta$  на протяжении всей системы.

Как можно видеть из приводимой диаграммы, наибольшая смачиваемость наблюдается у чистого золота, которое смачивается весьма быстро. Чистое серебро при мгновенном соприкосновении с ртутью не смачивается. Для смачивания его необходим 2-минутный контакт.

Введение в сплав с серебром нескольких процентов золота значительно повышает смачиваемость.

В случае контакта не более 2 минут краевой угол имеет наименьшее значение для сплавов в пределах 40—90% золота. При удлинении контакта, минимальное значение смачивания сохраняется в более узких пределах, и при часовом контакте минимум представлен точкой, соответствующей 10%-му содержанию серебра в сплаве.

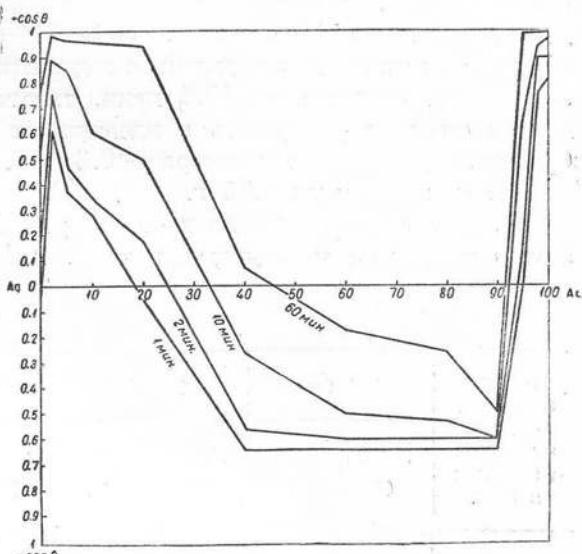
Такого рода изменение вида кривой с увеличением длительности контакта, по-видимому, следует объяснить различной скоростью диффузии ртути в поверхностном слое сплавов данного интервала.

## II. Влияние состава жидкой (или гетерогенно-жидкой) амальгамы на краевой угол смачивания золота

Из экспериментальных работ (7), а также из практики амальгамационных фабрик известно, что

ртутью в системе золото — серебро

Таблица 1



Фиг. 5

ртуть, содержащая небольшие количества меди, цинка, свинца, серебра и золота, лучше смачивает золото, нежели ртуть чистая.

В настоящем разделе работы изучалось влияние меди, цинка, серебра и золота, присутствующих в амальгаме в качестве примесей, на краевой угол смачивания золота.

Изучение краевых углов смачивания на чистом золоте вызвано тем, что, как установлено выше, краевой угол смачивания чистого золота наибольший по сравнению с серебром и золото-серебряными сплавами и что, кроме того, данный случай представляет наибольший практический интерес.

Методика приготовления пластинок и предварительная их обработка была такая же, как и в предыдущем разделе при изучении влияния состава твердой фазы.

### 1. Смачивание золота медными амальгамами

Для изучения влияния присутствия меди в жидкой фазе на краевой угол смачивания золота были приготовлены медные амальгамы с различным содержанием меди: 10—5—1—0.5—0.2—0.1—0.05%.

Для опытов взяты амальгамы с содержанием меди 5% и ниже, так как амальгамы, содержащие 10% меди, твердые.

Все опыты проводились в идентичных условиях: пластинки золота брались одинакового размера — 0.3 см<sup>2</sup>.

Вес капель ртути 0.05 г.

Результаты определения краевого угла, косинуса его и времени полного смачивания приводятся в табл. 2.

Влияние состава жидкой фазы на краевой

Время контакта медных амальгам с золотом в мин.	5% Cu		1% Cu		0.5% Cu		Время полного смачивания в мин.	0.2% Cu	
	Угол	$\cos \theta$	Угол	$\cos \theta$	Угол	$\cos \theta$		Угол	$\cos \theta$
1	130	0.643	130	0.643	79	0.191		47	0.682
2	130	0.643	130	0.643	40	0.766		20	0.940
10	130	0.643	130	0.643	9	0.988		7	0.993
20	130	0.643	130	0.643	9	0.988		5	0.998
60	130	0.643	130	0.643	4	0.998	15	4	0.996

Результаты определения  $\cos \theta$  представлены на диаграмме (фиг. 6).

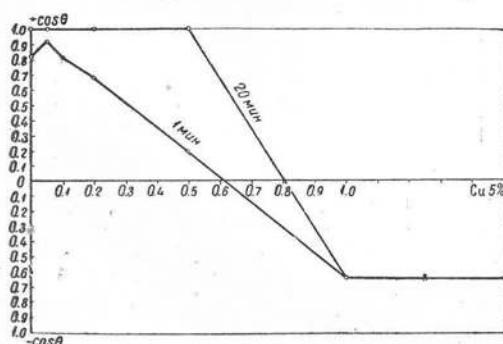
Амальгамы с большим содержанием меди (5—1%) при нанесении их на пластинку золота с течением времени покрываются буроватой пленкой окисла меди, причем форма капли сохраняется в продолжении всего времени наблюдения (24 часа).

Диффузия ртути в золото происходит через нижнюю поверхность капли спустя 2—3 часа после нанесения капли для 5%-ной амальгамы и через 30—60 минут для 1%-ной амальгамы.

По мере уменьшения содержания меди в амальгамах, начиная с 0.5%, пленка окислов

меди на поверхности капли становится менее заметной, капля растекается по пластинке золота, и смачивание последнего происходит быстрее, чем даже смачивание чистой ртутью.

Так, из диаграммы, представленной на фиг. 6, следует, что кривая, полученная для кратковременного контакта, возрастает до 0.1% меди,



Фиг. 6

после чего происходит уменьшение  $\cos \theta$ . В соответствии с этим изменяется и время полного смачивания пластиночек. Так, пластиночка золота смачивается чистой ртутью в течение 10 минут, а с содержанием меди в пределах 0.05—0.1% полное смачивание пластиночки происходит в течение 5 минут, — в 2 раза быстрее, чем чистой ртутью. При содержании 0.2% меди полное смачивание происходит в течение такого же времени, как и чистой ртутью (10 минут).

При содержании 1% меди и выше смачивания почти не происходило, и косинус угла  $\theta$  ( $130^\circ$ ) в продолжение всего времени наблюдения (24 часа) оставался постоянным.

угол смачивания золота (Hg — Cu)

Таблица 2

Время полн. смачив. в мин.	0.1% Cu		Время полн. смачив. в мин.	0.05% Cu		Время полн. смачив. в мин.	Hg x. ч.		Время полн. смачив. в мин.
	Угол	$\cos$		Угол	$\cos$		Угол	$\cos$	
10	36	0.809		23	0.921		35	0.919	
	20	0.940		15	0.966		25.5	0.903	
	4	0.998		4	0.998		12	0.978	
	4	0.998		4	0.998		4	0.998	
	4	0.998	5	4	0.998	5	4	0.998	10

Угол  $130^\circ$  взят условно. Капля сохраняет свою первоначальную форму до конца наблюдения.

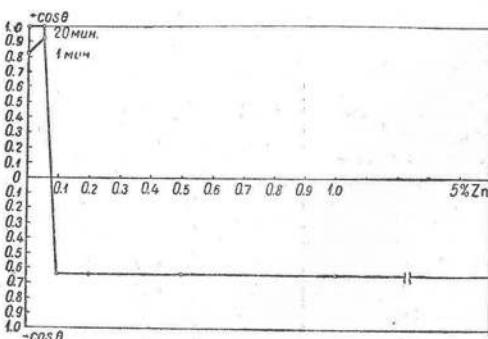
Форма же капли, а следовательно, угол  $\theta$  и  $\cos \theta$ , могут получаться разные вследствие вязкости амальгамы.

## 2. Смачивание золота цинковыми амальгамами

Изучение влияния цинка, содержащегося в жидкой фазе, на краевой угол смачивания золота производилось с цинковыми амальгамами, полученными путем растирания точных навесок цинка марки Кальбаум и х. ч. ртути.

Были приготовлены амальгамы с содержанием цинка 10—5—1—0.5—0.2—0.1—0.05%. Так как 5%-ная цинковая амальгама очень вязкая, а 10%-ная — твердая, то для изучения смачивания были взяты амальгамы с содержанием цинка в пределах 0.05—5%.

Результаты произведенных наблюдений представлены в табл. 3 и на диаграмме (фиг. 7).



Фиг. 7

Влияние состава жидкой фазы на краевой

Время контакта с золотом в мин.	5% Zn		1% Zn		0.5% Zn	
	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$
1	130	-0.643	130	-0.643	130	-0.643
2	130	-0.643	130	-0.643	130	-0.643
10	130	-0.643	130	-0.643	130	-0.643
20	130	-0.643	130	-0.643	130	-0.643
60	130	-0.643	130	-0.643	130	-0.643

Таблица 4

Влияние состава жидкой фазы на краевой угол смачивания золота

Время контакта амальгамы с золотом	0.17% Au		Время полн. смачив. в мин.	0.8% Au		Время полного смачив. в мин.	Hg x. ч.		Время полн. смачив. в мин.
	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$		Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$		Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	
1	10	0.985	3	20	0.940	3	35	0.819	10
2	7	0.993	3	12	0.978	3	25.5	0.903	10
10	4	0.998	3	4	0.998	3	12	0.978	10
20	4	0.998	3	4	0.998	3	4	0.998	10
60	4	0.998	3	4	0.998	3	4	0.998	10

Как легко видеть, содержание цинка в амальгаме в пределах до 0.05% увеличивает краевой угол и ускоряет полное смачивание пластинки. При содержании цинка от 0.1% и выше смачиваемость совсем прекращается. Амальгамы с содержанием 0.1—5% цинка вялые, и при нанесении капли на поверхность пластинки не наблюдается изменения ее формы. С течением времени капля, начиная снизу, покрывается серой пленкой окиси цинка.

Влияние состава жидкой фазы на краевой

Время контакта амальгамы с золотом в мин.	0.17% Au+Ag		Время полного смачивания в мин.	0.8% Au + Ag		Время полн. смачивания в мин.
	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$		Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	
1	21	0.934				26
2	16	0.961				15
10	4	0.998				4
20	4	0.998				4
60	4	0.998	6			0.999

угол смачивания золота (Hg — Zn)

Таблица 3

0.2% Zn		0.1% Zn		0.5% Zn		Время полн. смачив., в мин.	Hg x. ч.		Время полн. смачив., в мин.
Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$		Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	
130	-0.643	130	-0.643	-23	0.921		35	0.819	
130	-0.643	130	-0.643	18	0.951		25.5	0.903	
130	-0.643	130	-0.643	4	0.998		12	0.978	
130	-0.643	130	-0.643	4	0.998		4	0.998	
130	-0.643	130	-0.643	4	0.998	7	4	0.998	10

В верхней части капли остается кружок чистой поверхности амальгамы, который, впрочем, с течением времени также покрывается пленкой.

В отличие от медных амальгам диффузии ртути в золотую пластинку через нижнюю поверхность капли с течением времени не наблюдается.

### 3. Смачивание золота амальгамами золота

Для изучения влияния золота, содержащегося в амальгаме, были приготовлены амальгамы золота двух видов:

- 1) амальгамы, содержащие золото в форме раствора (0.17%);
- 2) амальгамы, содержащие одновременно растворенное и диспергированное золото (выше 0.17%).

Амальгамы готовились растиранием тонкого порошка золота, полученного восстановлением щавелевой кислотой из раствора хлорного золота.

Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что содержание золота в амальгамах в форме раствора увеличивает смачиваемость золота и уменьшает время полного смачивания пластинок в 3 раза.

Амальгамы, в которых золото находится, как в форме растворенного, так и в форме диспергированного димеркурида, не дают дальнейшего изменения смачиваемости.

угол смачивания золота (Hg — Au — Ag)

Таблица 5

2% Au+Ag		Время полного смачивания в мин.	5% Au+Ag		Время полного смачивания в мин.	Hg x. ч.		Время полн. смачивания в мин.
Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$		Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$		Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	
17	0.956		17	0.956		35	0.819	
12	0.978		15	0.966		25.5	0.903	
4	0.998		4	0.998		12	0.978	
4	0.998		4	0.998		4	0.998	
4	0.998	3	4	0.998	3	4	0.998	10

Изменение краевого угла смачивания ртутью в системе

Время контакта с ртутью в мин.	Au x. ч.		98% Au		95% Au		90% Au		80% Au	
	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$								
1	21	0.934	12	0.978	35	0.819	85	0.087	73	0.292
2	7	0.993	10	0.935	35	0.819	83	0.122	63	0.454
10	4	0.998	4	0.998	33	0.839	71	0.326	38	0.788
60	4	0.998	4	0.998	20	0.940	18	0.951	17	0.956

#### 4. Смачивание золота амальгамами золота и серебра

Для установления влияния совместного присутствия золота и серебра в жидкой фазе на краевой угол смачивания золота готовились золото-серебряные амальгамы: 1) из золота, полученного, как указывалось выше, в виде тонкого порошка восстановлением щавелевой кислотой из раствора хлорного золота, и 2) из серебра, восстановленного из раствора сернокислого серебра муравьиной кислотой.

Для опытов были взяты 4 золото-серебряные амальгамы, с содержанием в них золота и серебра 0.17—0.8—2—5%.

Результаты измерений краевого угла приведены в табл. 5. Изменение  $\cos \theta$  в зависимости от времени и количества введенных в амальгаму золота и серебра изображено на диаграмме фиг. 8.

Как следует из этой диаграммы, смачиваемость золота увеличивается при введении в амальгаму золота и серебра в количестве 0.17%, и полное смачивание пластинки ускоряется при этом в 3 раза.

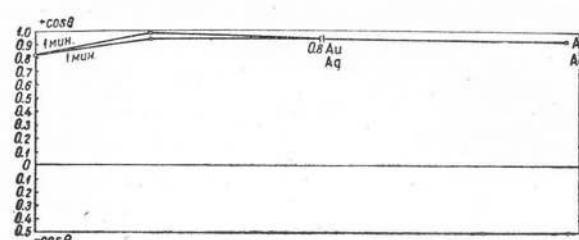
Дальнейшее увеличение содержания золота и серебра в амальгаме не влияет на изменение краевого угла смачивания.

### III. Влияние состояния поверхности твердой и жидкой фазы на изменение краевого угла смачивания

#### 1. Изменение краевого угла смачивания ртутью в системе золото — серебро при подогреве поверхности сплавов под бензолом

Изменение краевого угла смачивания в системе золото — серебро, изображенное на диаграмме (фиг. 5), представляет результат измерений, произведенных в обычновенных для практики условиях.

На поверхности металлов и сплавов, как известно, под действием кислорода воздуха образуется пассивирующий слой, который может замед-



Фиг. 8

Таблица 6

золото — серебро при подготовке поверхности сплавов под бензолом

60% Au		40% Au		10% Au		5% Au		2% Au		Ag x. ч.	
Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$										
65	0.423	48	0.669	39	0.777	30	0.866	14	0.970	27	0.891
58	0.530	35	0.819	34	0.829	28	0.883	11	0.982	19	0.946
32	0.848	27	0.891	27	0.891	26	0.899	7	0.993	17	0.956
20	0.940	21	0.934	21	0.934	21	0.934	4	0.998	4	0.998

лять смачивание ртутью, а в некоторых случаях совершенно прекращает последнее.

Согласно этому представлению о состоянии поверхности сплавов, нами было изучено изменение краевого угла смачивания в системе золото — серебро при подготовке поверхности сплавов под бензолом, т. е. при частичном устранении действия кислорода на их поверхность.

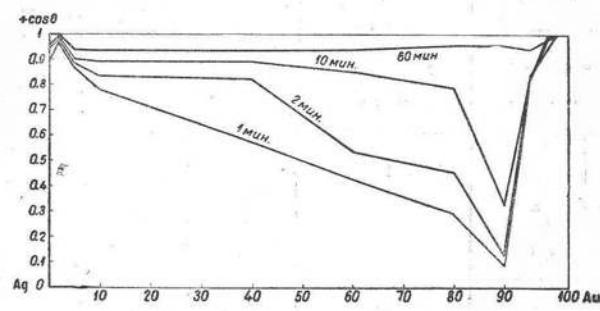
Аналогично разделу 1 настоящей статьи были получены сплавы золота с серебром различного количественного состава. Сплавы шлифовались под бензолом и после 15-минутного пребывания в бензole переносились в кювету с водой, причем были соблюдены все предосторожности во избежание соприкосновения с кислородом воздуха. На поверхность шлифа наносилась ртуть, и краевой угол измерялся обычным методом.

Результаты полученных значений для краевых углов смачивания и соответствующие им косинусы приведены в табл. 6 и представлены на фиг. 9.

Из этой таблицы прежде всего следует, что по сравнению с табл. 1 краевые углы смачивания имеют соответственно гораздо меньшие численные значения. В данном случае смачивание происходит быстрее, нежели в предыдущем, что доказывает применимость вышеизложенных взглядов к данному случаю.

Отрицательные значения для косинусов, полученные в первом случае при смачивании ртутью сплавов с содержанием золота 60—80 и 90%, в настоящем случае переходят в положительные, и та часть диаграммы 1 (фиг. 5), которая лежит в области несмачивания, в данном случае переходит в область смачивания.

Порядок расположения сплавов по изменению величин краевых углов соответствует расположению в табл. 1, т. е. зависимость величины краевого угла от состава сплава остается прежней.



Фиг. 9

## 2. Удаление пассивирующего слоя с поверхности сплавов посредством активации водородом

В связи с предыдущим разделом, в котором установлено пассивирующее действие, оказываемое кислородом воздуха на поверхность золота, серебра и их сплавов, было сделано предположение о возможности удаления этого слоя посредством активации водородом при выделении последнего при электролизе.

Были поставлены опыты в следующих условиях.

Отшлифованные пластинки сплавов золота с серебром подвешивались в качестве электродов в электролитическую ванну, в которую наливался 1%-ный раствор серной кислоты.

В течение 10 минут пропускался ток силой в 0.5 ампера, после чего пластинка, служившая катодом, снималась и переносилась в кювету.

Капля ртути, помещенная на пластинку, быстро растекалась.

В табл. 7 помещены краевые углы смачивания ртутью некоторых сплавов золота с серебром после активирования их поверхности указанным методом.

Из приведенных результатов видно, что капля ртути почти вся растекается по пластинке в течение 10 минут. Здесь также, хотя и в очень уже слабой степени, сохраняется зависимость величин краевых углов смачивания от состава сплавов.

На основании полученных результатов снятия пассивирующей пленки было предположено, что действие основано на восстановлении слоя окислов при выделении водорода.

Таблица 7

### Удаление пассивирующего слоя с поверхности сплавов Au — Ag водородом

Время контакта с ртутью в мин.	Содержание Au в сплаве в %	Смачивание в обычных условиях		Смачивание после отжига в атмосфере водорода		Смачивание после активации посредством электролиза	
		Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	Угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$
1	20	103	-0.225	100	-0.174	22	0.927
		90	0.000	92	-0.0135	13	0.974
		62	0.469	65	0.0423	10	0.935
		17	0.956	16	0.961	4	0.998
2	40	125	-0.574	125	-0.574	22	0.927
		120	-0.500	120	0.500	17	0.956
		100	-0.174	107	-0.292	13	0.974
		96	-0.105	100	0.174	4	0.998
10	80	130	-0.643	135	-0.707	28	0.883
		127	-0.602	125	-0.574	23	0.921
		122	-0.530	120	-0.500	15	0.966
		105	-0.259	106	-0.276	11	0.982
60							

Поэтому дальнейшие опыты были видоизменены. Шлифы запаивались в ампулки, наполненные водородом из аппарата Кипца, и отжигались при  $100^{\circ}$  в течение 5 часов. Затем на них наносилась капля ртути и измерялся краевой угол.

Оказалось, что активирования поверхности подобным методом не происходит. Краевые углы имеют те же значения, как и при смачивании в обычных условиях (табл. 1).

Данные по этим опытам приведены в табл. 7.

Таким образом, возможность предположенного активирования поверхности при непосредственном восстановлении водородом не подтвердилась, и объяснить этот факт оставалось только непосредственным активирующими действием водорода в момент выделения. Для подтверждения этого предположения был сделан микронализ шлифа, подверженного действию водорода, выделяющегося при электролизе. При этом половина шлифа перед электролизом заливалась парафином. Для опыта был взят шлиф сплава, содержащего 90% Au. Ток пропускался в течение 30 минут.

На снимке (фиг. 10) видны два поля; одно более темное, не подвергнутое действию восстанавливавшегося на нем водорода, и другое более светлое, освобожденное от слоя окислов.



Фиг. 10

Таким образом непосредственное наблюдение поверхности сплава показывает очищение поверхности, приводящее к снятию пассивирующей пленки и подготавливающее ее к смачиванию ртутью. Отсутствие поверхностной пленки дает возможность ртути несравненно быстрее дифундировать как в направлении нормальном к поверхности, так и в плоскостях, параллельных последней.

### [3. Удаление пассивирующего слоя с поверхности жидкой и твердой фазы серной кислотой]

Для изучения удаления пленки окислов были взяты медные амальгамы с содержанием меди 2—0.05% и 0.5% серная кислота.

Наблюдения производились через промежутки времени, принятые во всех предыдущих опытах.

Все полученные результаты приведены в табл. 8.

Наряду с наблюдениями над смачиванием золота медными амальгамами в растворе серной кислоты, были сделаны непосредственные наблюдения над действием серной кислоты на поверхность чистой ртути и чистого золота, что также приведено в табл. 8.

Таблица 8

## Удаление пассивирующего слоя серной кислотой

Продолжит. контакта волота с амаль- гамой в минутах	0.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
	В о д а					0.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
	Угол $\theta^\circ$	cos $\theta$	Угол $\theta^\circ$	cos $\theta$	Угол $\theta^\circ$	cos $\theta$	Угол $\theta^\circ$	cos $\theta$	Угол $\theta^\circ$	cos $\theta$
1	55	0.574	20	0.940	52	0.616	45	0.707	34	0.829
2	40	0.766	10	0.985	47	0.682	13	0.731	23	0.924
1)	4	0.998	4	0.998	26	0.899	8	0.990	4	0.998
60	—	—	—	—	4	0.998	—	—	—	—

Здесь же для сравнения приведены результаты смачивания золота ртутью в нейтральной среде и в 0.5% -ном растворе  $H_2SO_4$ .

Приведенные результаты показывают, что применение серной кислоты устраниет пленку окислов на поверхности медных амальгам и вследствие этого ускоряет во много раз смачивание золота амальгамами и чистой ртутью по сравнению со смачиванием в нейтральной среде (особенно эта разница заметна в случае амальгам с большим содержанием меди).

Улучшение смачивания ртутью также происходит в случае смачивания золота ртутью в 0.5% -ном растворе  $H_2SO_4$ . Это улучшение смачивания должно быть объяснено удалением с поверхности золота пассивирующего фильма, что в качестве одного из факторов влияет также и на улучшение смачивания медными амальгамами.

## ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Образование амальгам состоят в смачивании поверхности амальгамируемого металла и в последующей диффузии ртути, образующей твердый сплав с данным металлом. При этом небольшое количество металла растворяется в ртути. Наличие на поверхности металла пленки окислов или адсорбированных газов мешает смачиванию ртутью.

2. При нанесении капли ртути на поверхность золотой или серебряной пластинки (Тамман и Арнти) капля в течение первых минут имеет шарообразную форму и затем переходит в чечевицеобразную; после этого вокруг чечевицеобразной пленки распространяется тонкая ртутная пленка (венец) при медленном изменении формы чечевицы в более плоскую.

3. Краевой угол смачивания ртутью сплавов, как это показано (Плаксин и Кожухова) для бинарных сплавов золота и серебра зависит от состава твердой и жидкой фазы. Соответственно этому может быть построена диаграмма состав — свойство.

4. При изучении влияния состава твердой фазы в системе золото — серебро на краевой угол смачивания ртутью установлено, что:

1) наибольшее значение  $\cos \theta$  имеет чистое золото (0.996), т. е. чистое золото обладает наибольшей смачиваемостью;

2)  $\cos \theta$  для чистого серебра, при контакте до 1 минуты, имеет отрицательный знак (-0.17), т. е. чистое серебро при таких условиях не смачивается. При более продолжительном контакте, начиная с 2 минут,  $\cos \theta$  для чистого серебра приобретает положительное значение, т. е. серебро при более длительном контакте смачивается ртутью;

3) из взятых для изучения сплавов золота с серебром с содержанием золота 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 90% наибольшее значение для  $\cos \theta$  имеют сплавы с содержанием золота 2, 5, 10, 20 (40)%.  $\cos \theta$  для сплавов с содержанием золота (40), 60, 80, 90% имеет отрицательное значение, т. е. эти сплавы не смачиваются ртутью в продолжение всего времени наблюдения (60 минут).

5. При изучении влияния состава жидкой фазы на краевой угол смачивания золота в дистиллированной воде (нейтральная среда!) установлено, что:

1) При смачивании золота медными амальгамами медь в количестве 5—0.6% затрудняет смачивание; при этом в продолжение часа  $\cos \theta = -0.643$ , т. е. золото не смачивается. Диффузия ртути в золото начинается через 2—3 часа при содержании меди в амальгаме 5% и через 30—60 минут—при содержании меди 1%.

Содержание меди в амальгаме меньше, чем 0.5%, улучшает смачиваемость золота.

При этом в случае содержания меди 0.5—0.2% в амальгаме и при контакте до 5 минут, смачивание золота происходит в несколько меньшей степени, чем чистой ртутью; при более продолжительном контакте смачивание происходит так же, как чистой ртутью.

Медные амальгамы с содержанием меди в 0.2% при контакте больше, чем 5 минут, смачивают золото в той же степени, как и чистая ртуть; медные амальгамы с содержанием в 0.1—0.05% смачивают золото в 2 раза быстрее, нежели чистая ртуть.

Так, полное смачивание пластинки чистой ртутью происходит в течение 10 минут; при содержании 0.1% и 0.05% меди в амальгаме — в течение 5 минут.

2) При смачивании золота цинковыми амальгамами, в случае присутствия цинка в 5—0.1%, смачивания золота не происходит в течение 60 минут ( $\cos \theta = -0.643$ ), и в отличие от медных амальгам диффузии ртути в золото не замечено в течение 24 часов.

Цинковые амальгамы с содержанием цинка 0.05% смачивают золото в 1.4 раза быстрее, чем чистая ртуть.

3) При смачивании золота амальгамой, содержащей золото как в растворе, так и в диспергированном состоянии, смачивание ускоряется в 3 раза.

4) Смачивание ускоряется также золото-серебряными амальгамами при концентрации золота и серебра 0.17% — в 1.7 раза, а при более высоких концентрациях (до 5%) — в 3 раза.

6. Изучение смачивания сплавов, поверхность которых подготовлена полированием под бензолом, показывает более интенсивное смачивание ртутью и сокращение области сплавов, не подвергающихся смачиванию. Это показывает на пассивирование поверхности золото-серебряных сплавов по отношению к смачиванию ртутью, а также х. ч. золота и серебра при действии кислорода воздуха и воды.

7. При действии водорода в момент выделения происходит удаление пассивирующей пленки с поверхности золото-серебряного сплава, и поверхность активируется по отношению к смачиванию ртутью.

Изменение поверхности сплава, происходящее при выделении водорода во время электролиза, установлено фотографическим путем.

8. Понижение смачивания золота медными амальгамами в щелочной и нейтральной среде объясняется в значительной мере образованием пленки окислов на поверхности амальгамы, содержащей медь.

В растворе серной кислоты происходит удаление слоя окислов с поверхности медной амальгамы, вследствие чего в случае амальгамации в кислом растворе присутствие неблагородных металлов в амальгаме не вызывает того понижения смачивания, которое наблюдается в аналогичных случаях при амальгамации в нейтральной и щелочной среде.

Кроме того в растворе серной кислоты (0.5%) происходит удаление с поверхности золота пассивирующего (оксидного) фильма, вследствие чего увеличивается косинус краевого угла смачивания ртутью.

9. Изучение краевого угла смачивания дает возможность сопоставить ряд факторов, определяющих величину процента извлечения металла амальгамацией с величиной краевого угла. Это определяет в ряде случаев количественную физико-химическую характеристику ряда условий извлечения амальгамацией золота и других металлов.<sup>1</sup>

Поступило в редакцию 15 ноября 1935 г.

Москва

Лаборатория Нисзолото

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И. Н., Штамова С. М. Амальгам. проба на платину. Изв. Плат. инст. АН, вып. 11 (1933 г.); Плаксин И. Н. Металл. зол., сер. и плат.; ч. I, М., 1935, стр. 86.
2. Плаксин И. Н. Система золото — ртуть. ЖРФХО, № 4, 1929.
3. Migrny A. J. Journ. of the Inst. of Met., 46 (1931), 2, 507.
4. Плаксин И. Н. и Кожухова М. А. Предв. отчет по сист. платина — ртуть. Нисзолото, 1934 г.
5. Tammann G. u. Agpelt F. Ztschr. anorg. Chem., 192, 45 (1930).
6. Ребиндер П. А. Физико-химия флотационных процессов, М., 1933.
7. Aueg C. J. Thesis, No. 206, Min. Depart. Massach. Inst. of Technol., 1901.

<sup>1</sup> В настоящее время ведется вторая часть работы в следующих направлениях:  
а) изучение влияния на смачивание золота концентрации водородных ионов и температуры;

б) изменение краевого угла смачивания золота в зависимости от потенциала поверхности ртути.