

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. ШТИФМАН

**ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ РТУТИ В ПРИСУТСТВИИ  
ПОЛИВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 X 1948)

Электрохимическому исследованию влияния поливалентных ионов на электрические свойства фазовых границ раздела и на структуру двойных электрических слоев посвящено сравнительно небольшое число работ. Из коллоидной химии известно, какое исключительное влияние оказывают такие ионы на электрические свойства фазовых границ в дисперсных системах (влияние на  $\zeta$ -потенциал, перезарядка поверхности и т. д.). Можно предположить, что в некоторых случаях сказывается специфическая адсорбция поливалентных ионов, приводящая к накоплению во внешней части двойного слоя избытка положительных зарядов (например, при адсорбции поливалентных катионов на отрицательно заряженной поверхности). Иногда могут даже возникнуть поверхностные соединения определенного типа (например, гидроокиси, комплексные соединения и др.). В других случаях возможно предположить, что действие поливалентных ионов обусловлено только величиной их заряда, но не действием специфических химических сил в поверхностном слое. Такое представление нашло, например, свое выражение в предложенной Мюллером (<sup>1</sup>) интерпретации правила Шульце — Гарди.

Характер действия поливалентных ионов на структуру двойного электрического слоя на поверхности ртутного электрода можно исследовать с помощью электрокапиллярных измерений. С целью такого исследования в настоящей работе снимались электрокапиллярные кривые в растворах солей лантана, алюминия и тория различных концентраций. Изучалось также действие этих катионов в растворах в присутствии поверхностно-активных, т. е. хорошо адсорбирующихся на ртутной поверхности ионов иода.

Измерения проводились с помощью капиллярного электрометра Гуи при комнатной температуре.

На рис. 1 и 2 представлены результаты измерений в растворах  $\text{AlCl}_3$  (концентрации от 0,005 до 0,1 экв/л) и в растворах  $\text{ThCl}_4$  (от 0,005 до 0,1 экв/л). По оси ординат отложено значение поверхностного натяжения ртути в данном растворе (в дин/см), по оси абсцисс — потенциал ртути по отношению к потенциалу нормального каломельного электрода.

С целью изучения поливалентных катионов в присутствии поверхностно-активных анионов снимались электрокапиллярные кривые в растворах: 1 — 1,1 N KCl; 2 — 1,0 N KCl + 0,1 N  $\text{AlCl}_3$ ; 3 — 1,0 N KJ + 0,1 N KCl; 4 — 1,0 N KJ + 0,1 N  $\text{AlCl}_3$  (рис. 3).

Рассмотрение электрокапиллярных кривых, приведенных на рис. 1—3, приводит к выводу, что в исследованных нами системах отсутствует заметная тенденция к специфической (не зависящей от потенциала) адсорбции polyvalentного катиона на поверхности ртутного электрода.

Сдвиг кривых, происходящий при увеличении концентрации соли polyvalentного металла, незначителен. Заметное снижение поверхностного натяжения на восходящей (положительной) ветви электрокапиллярной кривой в случае  $AlCl_3$  и  $ThCl_4$  объясняется действием иона хлора. Это вытекает из сравнения электрокапиллярных кривых в 1 N растворе  $AlCl_3$  с кривой в 1,1 N растворе  $KCl$  которое показывает, что, в первом приближении, в растворах с одинаковой концентрацией ионов хлора положительная ветвь электрокапиллярной кривой не зависит от природы катиона.

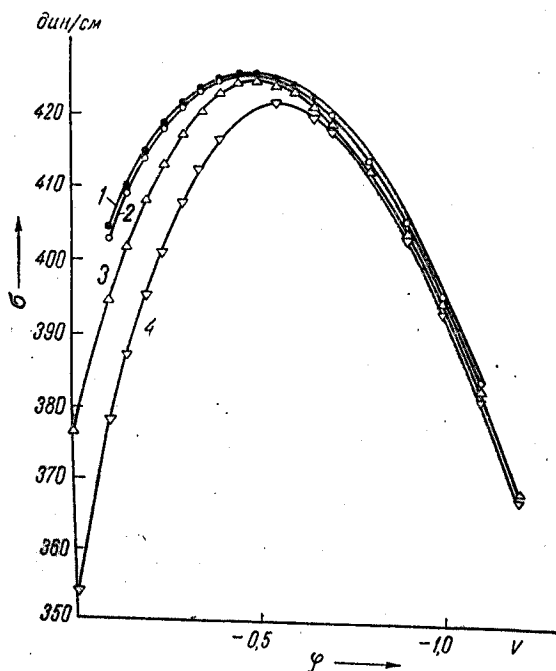


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые в растворах  $AlCl_3$ , концентрация в экв/л: 1—0,005, 2—0,01, 3—0,05, 4—0,1

сорбции ионов сдвигает нисходящую ветвь в сторону более положительных потенциалов на величину

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{n_k F} \ln \frac{c_2}{c_1},$$

где  $n_k$  — валентность катиона. В табл. 1 сопоставлен сдвиг потенциала, наблюдаемый опытно в растворах  $ThCl_4$  разной концентрации, с величиной сдвига, вычисленной по этой формуле.

Таблица 1

$c$ , экв/л	$\sigma$ , дин/см	$\varphi$ , V	$\Delta\varphi_{\text{оп.}}$ V	$\Delta\varphi_{\text{выч.}}$ V
0,1	416	-0,759		
0,01	416	-0,775	0,016	0,0145
0,05	415	-0,767		
0,005	416	-0,782	0,015	0,0145

Результаты измерений хорошо согласуются с приведенным термодинамическим соотношением и тем самым указывают на отсутствие значительной адсорбции катионов.

Более внимательное рассмотрение электрокапиллярных кривых в присутствии поверхностно-активных анионов обнаруживает, однако, некоторые особенности, которых нельзя не принять во внимание.

Нисходящая ветвь электрокапиллярной кривой в растворе  $1,0 N KJ + 0,1 N AlCl_3$  сдвинута на  $7 mV$  в положительную сторону по сравнению с кривой в растворе  $1,0 N KCl + 0,1 N AlCl_3$ , а также по сравнению с кривой в растворе  $1,0 N KJ + 0,1 N KCl$ . Совершенно аналогичный сдвиг наблюдается в присутствии соли  $ThCl_4$ . Это явление указывает на некоторое влияние природы аниона на электрокапиллярные

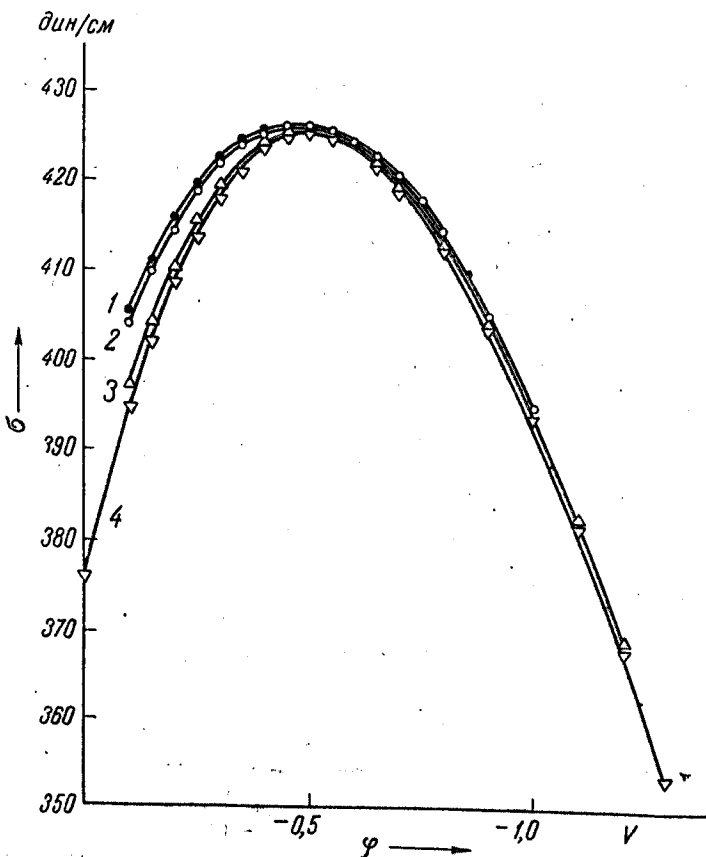


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые в растворах  $ThCl_4$ , концентрация в экв/л: 1—0,005, 2—0,01, 3—0,05, 4—0,1

свойства ртути в области значительных катодных поляризаций, при которых, при обычных условиях, анионы полностью десорбируются с поверхности и отталкиваются на некоторое расстояние в глубь раствора. Вхождение поливалентных катионов во внешнюю обкладку двойного электрического слоя на поверхности отрицательно заряженного ртутного электрода сопровождается тем самым адсорбцией аниона.

Это явление можно объяснить, если предположить, что электрическое поле вблизи каждого многозарядного положительного иона  $Al^{+++}$  или  $Th^{++++}$  достаточно интенсивно, чтобы, вопреки силам отталкивания со стороны поверхности электрода, притягивать и удерживать анионы в отдельных точках двойного электрического слоя.

К аналогичным выводам пришли М. Ворсина и А. Фрумкин<sup>(2)</sup> в работе, посвященной измерению емкости ртутного электрода в при-

сутствии поливалентных катионов. На основании своих измерений М. Ворсина и А. Фрумкин рассчитали электрокапиллярную кривую в растворе 0,01 N  $\text{LaCl}_3$ , которая количественно совпадает с результатами наших измерений в растворах  $\text{AlCl}_3$  той же концентрации.

Описанная выше картина адсорбции анионов в отдельных точках двойного слоя вблизи поливалентных катионов при отрицательном

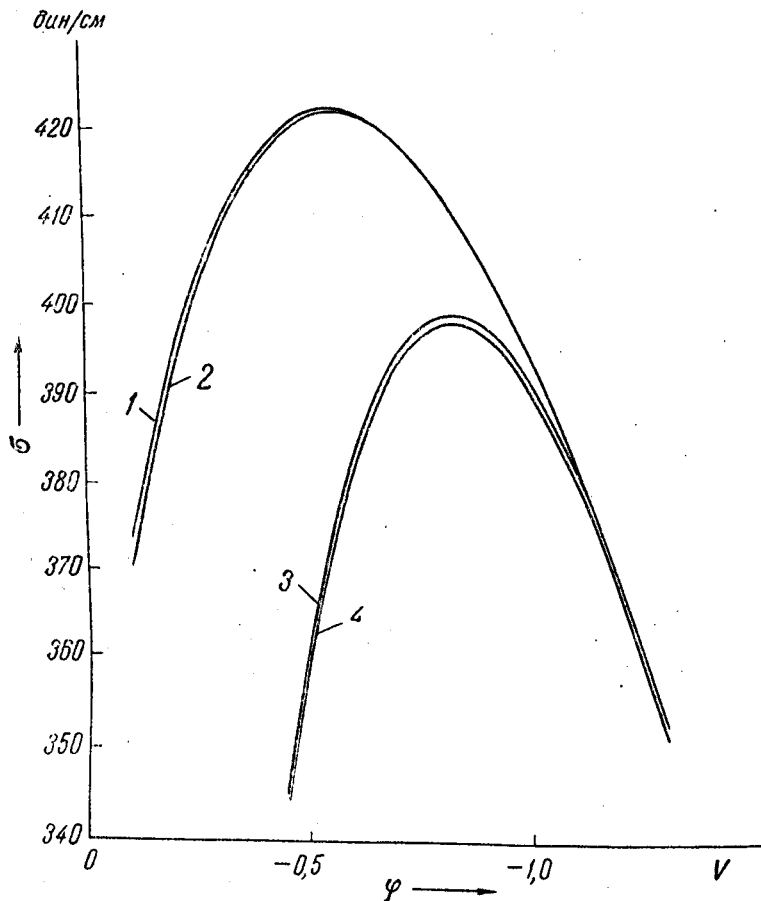


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые в растворах: 1—1,1 N KCl, 2—1,0 N KCl + 0,1 N  $\text{AlCl}_3$ , 3—1,0 N KJ + 0,1 N KCl, 4—1,0 N KJ + 0,1 N  $\text{AlCl}_3$ .

заряде поверхности была также использована Гейровским<sup>(3)</sup> для объяснения явления восстановления ионов  $\text{NO}_3^-$  на ртутном электроде при катодной поляризации, которое значительно облегчается в присутствии ионов лантана или тория.

Выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложенную тему и за постоянное внимание при выполнении этой работы.

Лаборатория электрохимии  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
17 VIII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. Müller, *Kolloidchem. Beih.*, 24, 274 (1928). <sup>2</sup> М. Ворсина и А. Фрумкин, *ЖФХ*, 17, 293 (1943). <sup>3</sup> J. Heyrovsky, *Act. Scientif. et Industr.*, No. 90, Paris (1934).