

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ
ТАЛЛИЯ

А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская

В современной теории электрокапиллярности обычно предполагается, что простые неорганические катионы не обладают специфической адсорбируемостью; иначе говоря, что концентрация их в поверхностном слое может быть определена из значения потенциала на данном расстоянии от поверхности раздела по формуле Больцмана без введения предположения о каких-либо дополнительных силах взаимодействия иона с поверхностью металла. Необходимо отметить, что это определение не является вполне однозначным*, так как на близких расстояниях от поверхности электрода при всех условиях необходимо учитывать изменения гидратации катиона и диэлектрической постоянной воды, которые не могут не оказывать влияния на распределение иона между объемом раствора и поверхностью электрода. Весьма вероятно также, что явления, наблюдаемые в присутствии многозарядных катионов [3], не могут быть истолкованы на основе столь упрощенных представлений. С этими оговорками следует признать, что до сих пор не было описано явлений адсорбции неорганических катионов на границе раствор — ртуть, которые можно было бы сравнить с явлениями, наблюдаемыми в присутствии типичных поверхностно-активных анионов, как, например, Br^- . Целью настоящей работы является восполнить этот пробел и показать, что явления специфической адсорбируемости в полной мере выступают в случае ионов таллия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Измерения электрокапиллярных кривых производились по обычной методике при помощи капиллярного электрометра Гуи [4]; диаметр капилляра составлял около 20 μ . В качестве электрода сравнения служил нормальный каломельный, который соединялся с исследуемым раствором при помощи промежуточного сосуда, наполненного насыщенным раствором NH_4NO_3 . Для вычисления значений пограничного натяжения ртуть — раствор, σ , из определенных на опыте высот столба ртути перед каждым опытом проводились измерения с $N \text{ Na}_2\text{SO}_4$, для которого, согласно Гуи, $\sigma = 426,7 - 0,47(t - 18^\circ)$ [5]. Измерения в присутствии солей таллия могли быть доведены до потенциала $\varphi = -0,45$; при более отрицательных потенциалах измерения не проводились из-за наступающего электролиза. Для проверки найденных значений потенциала максимума $\varphi_{\text{макс}}$ были также измерены потенциалы капельного электрода в тех же растворах. Ртуть капельного электрода вытекала из капилляра диаметром в 20—50 μ под давлением 20 см рт. ст. Потенциал капельного электрода определялся при помощи бивантного электрометра.

На рис. 1 даны электрокапиллярные кривые для растворов $N \text{ H}_2\text{SO}_4 +$

* Так, например, Грэм [1] отмечает, что интерпретация понятия специфической адсорбции у него и у Девапахана [2] существенно различны.

** Приведенные в настоящей статье опытные данные взяты из дипломной работы А. С. Титиевской, выполненной на химическом факультете Московского университета еще до войны. Краткое упоминание о результатах этой работы имеется в добавлениях Б. Н. Кабанова к русскому переводу книги М. Дола, «Основы теоретической и экспериментальной электрохимии», стр. 404.

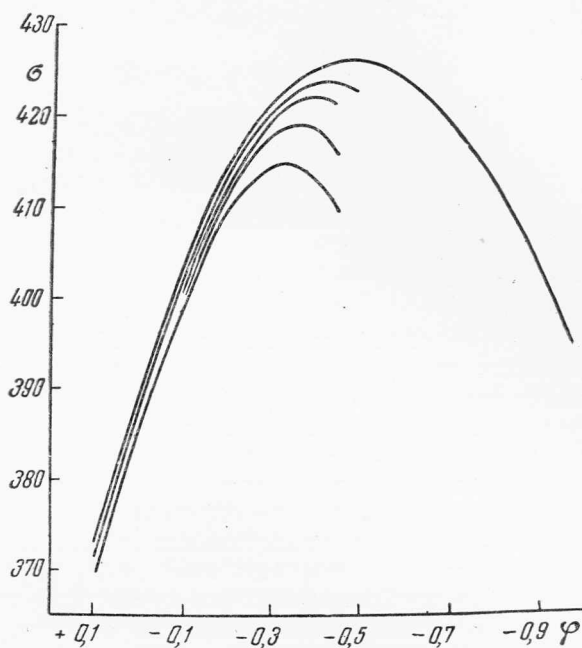


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые ртути в растворах $\text{NH}_2\text{SO}_4 + x \text{Tl}_2\text{SO}_4$. Сверху вниз: $x = 0$; 0,01 N; 0,025 N; 0,05 N; 0,1 N

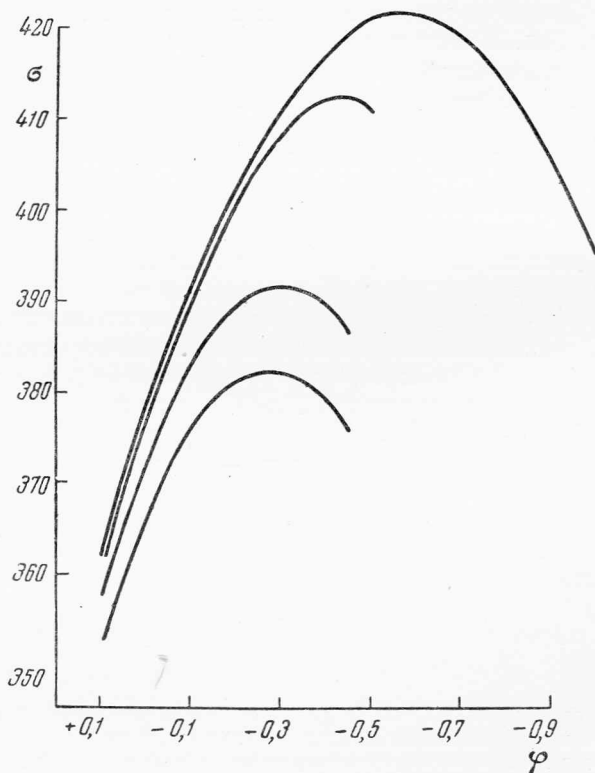


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые ртути в растворах $\text{N KNO}_3 + 0,01 \text{N HNO}_3 + x \text{TlNO}_3$. Сверху вниз: $x = 0$; 0,01 N; 0,1 N; 0,2 N

+ $x\text{Ti}_2\text{SO}_4$ ($x = 0,01; 0,05; 0,1 N$); на рис. 2 такие же кривые для растворов $N \text{KNO}_3 + 0,01 N \text{HNO}_3 + x\text{TiNO}_3$ ($x = 0,01; 0,1; 0,2 N$). Как видно, кривые эти расположены подобно кривым типичных поверхностно-активных органических катионов, как, например, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$; значения пограничного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой $\sigma_{\text{макс}}$ снижены, и максимумы смещены в сторону более положительных потенциалов. Величины снижения $\sigma_{\text{макс}}$ и сдвига $\varphi_{\text{макс}}$, вызванные добавкой соли таллия к исходному раствору, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация таллия	Исходный раствор	$\Delta\sigma_{\text{макс}}$ (дин/см)	$\Delta\varphi_{\text{макс}}$ (вольты)
0,01 $N \text{Ti}_2\text{SO}_4$	$N_2\text{H}_2\text{SO}_4$	— 2,2	0,060
0,025 $N \text{Ti}_2\text{SO}_4$	$N \text{H}_2\text{SO}_4$	— 3,7	0,095
0,050 $N \text{Ti}_2\text{SO}_4$	$N \text{H}_2\text{SO}_4$	— 6,9	0,120
0,100 $N \text{Ti}_2\text{SO}_4$	$N \text{H}_2\text{SO}_4$	—10,9	0,160
0,01 $N \text{TiNO}_3$	$N \text{KNO}_3 + 0,01 N \text{HNO}_3$	— 9,1	0,130
0,1 $N \text{TiNO}_3$	$N \text{KNO}_3 + 0,01 N \text{HNO}_3$	—29,8	0,265
0,2 $N \text{TiNO}_3$	$N \text{KNO}_3 + 0,01 N \text{HNO}_3$	—39,2	0,290

Значения $\varphi_{\text{макс}}$ хорошо сходятся со значениями потенциалов капельного электрода в тех же растворах, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Раствор	$\varphi_{\text{макс}}$ (вольты)	Потенциал капельного электрода (вольты)
$N \text{KNO}_3 + 0,01 N \text{HNO}_3$	—0,560	—0,556
$N \text{KNO}_3 + 0,01 N + 0,01 N \text{TiNO}_3$	—0,430	—0,425
$N \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01 N \text{Ti}_2\text{SO}_4$	—0,430	—0,416
$N \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05 N \text{Ti}_2\text{SO}_4$	—0,370	—0,364
$N \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 N \text{Ti}_2\text{SO}_4$	—0,330	—0,330

Как видно из рис. 1 и 2, поверхностная активность соли таллия проявляется и на восходящей ветви электрокапиллярной кривой, т. е. при положительном заряде поверхности, особенно в случае растворов на фоне KNO_3 . Такое явление наблюдается и в присутствии поверхностно-активных органических катионов [6], однако только в том случае, если раствор содержит достаточно сильно поверхностно-активные анионы, как, например, Br^- .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных можно сделать вывод о поверхностной активности катиона Ti^+ (или каких-либо комплексных содержащих таллий катионов); необходимо, однако, прежде рассмотреть степень однозначности такого истолкования полученных результатов. Дело в том, что при катодной поляризации ртути в растворах, содержащих соли таллия, таллий в некотором количестве переходит в ртутную фазу; иначе говоря, образуется амальгама таллия, концентрация которой зависит от потенциала ртути в капилляре капиллярного электрометра. Поскольку потенциалы амальгам таллия известны, то концентрации эти могут быть вычислены. Так, разность потенциалов на концах цепи:

1% амальгама Tl, $0,94 \cdot 10^{-3} N Tl^+ + N Na_2SO_4 \parallel$ н. к. э. равна — 0,668 [7]. Отсюда следует, пренебрегая различием в коэффициентах активности иона Tl^+ в $N H_2SO_4$ и $N Na_2SO_4$, что при потенциале максимума в растворе $NH_2SO_4 + 0,1 N Tl_2SO_4$ $\varphi_{\text{макс}} = -0,330 V$, конденсация Tl в ртути $[Tl] \sim 10^{-3,7}\%$. Наблюдаемое в этих условиях изменение σ по сравнению с фоном $N H_2SO_4$ при том же φ , $\Delta\sigma$, равное $-7,5 \text{ дин/см}$, можно приписать адсорбции растворенного в ртути Tl. Основанием для этого могут служить данные А. Н. Фрумкина и А. В. Городетской [8], исследовавших электрокапиллярное поведение амальгам таллия в растворах $N Na_2SO_4$ при потенциалах, равных или более отрицательных, чем $\varphi = -0,6$, и пришедших к выводу, что наблюдаемое в этих системах при $\varphi > -0,75$ снижение σ по сравнению с чистой ртутью связано с адсорбцией Tl на границе раздела ртуть — раствор в виде атомов, быть может, соединенных со ртутью, но не в виде ионов Tl^+ .

Вывод указанной работы, на первый взгляд, представляется противоречащим выводу, к которому мы пришли в настоящем исследовании на основании рассмотрения электрокапиллярных кривых ртути в растворах солей таллия. Для того чтобы разъяснить это расхождение, необходимо сначала, следуя указанной работе, несколько остановиться на термодинамической теории электрокапиллярности подобного рода систем.

Применим адсорбционное уравнение Гиббса к системе, содержащей Hg, Hg_2^{2+} , Tl, Tl^+ , H_2O и другие компоненты, которые мы обозначим индексом i . Тогда

$$d\sigma = -\Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O} - \Gamma_{Hg}d\mu_{Hg} - \Gamma_{Hg_2^{2+}}d\mu_{Hg_2^{2+}} - \Gamma_{Tl}d\mu_{Tl} - \Gamma_{Tl^+}d\mu_{Tl^+} - \Sigma \Gamma_i d\mu_i, \quad (1)$$

где Γ — поверхностные плотности по Гиббсу, т. е. количества каждого компонента, которые нужно вести в систему, чтобы содержание его в объемных фазах осталось неизменным при увеличении поверхности раздела на 1 см^2 , а μ — химические потенциалы соответствующих компонентов. Уравнение (1) может быть упрощено, если учесть, что

$$\frac{1}{2}(d\mu_{Hg_2^{2+}} + d\mu_{Hg}) = d\mu_{Tl^+} - d\mu_{Tl} = Fd\varphi. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует

$$d\sigma = -\Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O} - (\Gamma_{Hg} + \Gamma_{Hg_2^{2+}})d\mu_{Hg} - (\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl^+})d\mu_{Tl} - (2\Gamma_{Hg_2^{2+}} + \Gamma_{Tl^+})Fd\varphi - \Sigma \Gamma_i d\mu_i. \quad (3)$$

Величина $F(2\Gamma_{Hg_2^{2+}} + \Gamma_{Tl^+}) = E$ выражает суммарный заряд потенциалопределяющих ионов, исчезающих из раствора при увеличении поверхности раздела на 1 см^2 . Очевидно, что E равно плотности заряда металлической обкладки двойного слоя ε , увеличенной на заряд ионов Tl^+ , находящихся во внешней обкладке двойного слоя. Предполагая, что в исследуемом растворе содержится избыток других катионов, можно считать, что во внешней обкладке двойного слоя находятся лишь специфически адсорбированные ионы Tl^+ , количество которых на 1 см^2 мы обозначим через A_{Tl^+} . Таким образом

$$E = \varepsilon + A_{Tl^+} + F. \quad (4)$$

Рассмотрим теперь величину $\Gamma_{Tl^+} + \Gamma_{Tl}$. При образовании 1 см^2 поверхности раздела количества Tl в амальгаме и ионов Tl^+ в растворе могут изменяться по двум причинам. Атомы таллия могут ионизироваться или ионы Tl^+ разряжаться, переходя в атомы, участвуя таким образом в процессе зарядки поверхности раздела. Обусловленные этим процессом величины Γ_{Tl} и Γ_{Tl^+} , очевидно, компенсируют друг друга; так, при от-

рицательном ε ионы таллия переходят в раствор при увеличении поверхности, Γ_{Tl} отрицательно, а Γ_{Tl^+} положительно, сумма же этих величин, очевидно, равна нулю. Напротив, если атомы или ионы таллия исчезают из объема амальгамы или раствора вследствие адсорбции на поверхности раздела, величины Γ_{Tl} и Γ_{Tl^+} приобретают определенные положительные значения. Таким образом величина $\Gamma_{\text{Tl}} + \Gamma_{\text{Tl}^+}$ выражает собою суммарную адсорбцию таллия на границе раздела в виде атомов или ионов, которую мы обозначим через $A_{\text{Tl}}^s = A_{\text{Tl}} + A_{\text{Tl}^+} = \Gamma_{\text{Tl}} + \Gamma_{\text{Tl}^+}$. Аналогично получаем $\Gamma_{\text{Hg}} + \Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = \Gamma_{\text{Hg}}^s$. Выберем положение границы раздела так, чтобы $\Gamma_{\text{Hg}}^s = 0$, и ограничимся рассмотрением растворов, достаточно разбавленных для того, чтобы можно было положить $d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Кроме того, мы предположим, что концентрации компонентов, обозначенных индексами i , остаются постоянными. Тогда уравнение (3) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} d\sigma &= -(\varepsilon + FA_{\text{Tl}^+})d\varphi - (A_{\text{Tl}} + A_{\text{Tl}^+})d\mu_{\text{Tl}} = \\ &= -(\varepsilon + FA_{\text{Tl}^+})d\varphi - A_{\text{Tl}}^s d\mu_{\text{Tl}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Если в качестве независимых переменных в уравнении (5) выбрать не φ и μ_{Tl} , а φ и μ_{Tl^+} , то, согласно (3) и (5)

$$d\sigma = -(\varepsilon - FA_{\text{Tl}})d\varphi - A_{\text{Tl}}^s d\mu_{\text{Tl}^+}. \quad (6)$$

В работе А. Н. Фрумкина и А. В. Городецкой было использовано уравнение (5) и сделано, кроме того, предположение, согласно которому Тl адсорбируется на поверхности амальгамы в виде атомов. В этих условиях $A_{\text{Tl}^+} = 0$, и уравнение (5) превращается в

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - A_{\text{Tl}}^s d\mu_{\text{Tl}}. \quad (7)$$

Из рассмотрения электрокапиллярных кривых амальгам таллия следует, что величина A_{Tl}^s , которую можно вычислить независимо от предположений о механизме адсорбции согласно (5) по уравнению:

$$A_{\text{Tl}}^s = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{\text{Tl}}}\right)_{\varphi}, \quad (8)$$

падает по мере перехода к более отрицательным φ . При $\varphi > -0,75$, $A_{\text{Tl}}^s > 0$; при $\varphi < -0,75$, $A_{\text{Tl}}^s < 0$, т. е. адсорбция таллия делается отрицательной. Из уравнения (7) при некоторых упрощающих допущениях можно вывести соотношение

$$\Delta\sigma' = \Phi(\mu_{\text{Tl}} + BF\varphi) = \Phi(RT \ln a_{\text{Tl}} + BF\varphi), \quad (9)$$

где $\Delta\sigma'$ — изменение σ вследствие адсорбции Тl при постоянном φ по сравнению с тем значением σ , которое соответствовало бы максимальной отрицательной адсорбции Тl на границе амальгама — раствор. При малых концентрациях Тl, $\Delta\sigma'$, очевидно, совпадает с найденными непосредственно на опыте значениями $\Delta\sigma$; B — постоянная, пропорциональная емкости двойного слоя C , Φ — некоторая функция; a_{Tl} — активность Тl в амальгаме. Как видно из цитированной работы (табл. 5), постоянство B приближенно выполняется при потенциалах, более отрицательных, чем $-0,7$ по н. к. э., причем среднее значение B в интервале φ от $-0,7$ до $-1,1$ равно $0,22^*$. Если бы связь $\text{Hg} - \text{Tl}$ была аполярной, адсорбция Тl

* В интервале потенциалов от $-0,7$ до $-1,1$ увеличение $-\varphi$ на $0,1$ вызывает уменьшение поверхностной активности Тl в среднем в $2,4$ раза, т. е. для получения того же значения $\Delta\sigma'$ нужно увеличить a_{Tl} в $2,4$ раза, откуда и получается приведенное значение B .

не зависела бы от потенциала и $B = 0$. Положительное значение B означает падение адсорбируемости Тl при росте $-\varphi$, что возможно, если связь Hg — Тl в поверхностном слое имеет дипольный момент, обращенный положительным концом к раствору в соответствии с наблюдаемым смещением максимума электрокапиллярных кривых при переходе от Hg к амальгамам Тl в сторону более отрицательных φ . При $-\varphi < 0,7$ А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая наблюдали возрастание B , что означает усиление полярности связи Hg — Тl или переход адсорбированного Тl к состоянию, более близкому к ионному; некоторый рост B возможен также в связи с ростом при переходе к более положительным потенциалам емкости двойного слоя C , которой B пропорционально. Если истолковать явления в растворах солей Тl, как вызванные адсорбцией атома Тl, можно найти значения B для более положительных потенциалов. Так, в максимуме электрокапиллярной кривой в $0,1 N \text{ Tl}_2\text{SO}_4 + N \text{ H}_2\text{SO}_4$ при $\varphi = -0,33$, $\Delta\sigma$ равно $-10,9$, а $[\text{Tl}] = 10^{-3,7} \%$, как было выше рассчитано. Концентрации $10^{-3,7} \%$ соответствует значение мольного содержания Тl, равное $10^{-5,4}$, и такое же значение активности a_{Tl} , поскольку коэффициент активности Тl при таких разбавлениях равен единице.

По данным А. Н. Фрумкина и А. В. Городецкой значению $\Delta\sigma' = -10,9$ при $\varphi = -0,7$ соответствует $a_{\text{Tl}} = 0,054$; таким образом

$$B = \frac{0,058}{0,7 - 0,33} \lg \frac{5,4 \cdot 10^{-2}}{10^{-5,7}} = 0,7$$

Этот же расчет можно провести в обратном порядке и вычислить, чему должна равняться концентрация таллия $[\text{Tl}]$ в амальгаме при потенциале $\varphi = -0,33$, для того, чтобы можно было объяснить наблюдаемое в присутствии ионов таллия снижение σ адсорбцией атомов таллия. При этом предполагается, что в интервале потенциалов от $\varphi = -0,7$ до $\varphi = -0,33$ сохраняется та же, характеризующаяся значением $B = 0,22$, зависимость адсорбируемости таллия от потенциала, которая наблюдается при наиболее отрицательных потенциалах. Очевидно, что искомое значение, которое мы обозначим через x , может быть найдено из соотношения

$$0,22 (0,7 - 0,33) = 0,058 \lg \frac{5,4 \cdot 10^{-2}}{x},$$

откуда $\lg x = -2,7$. Таким образом для получения наблюдаемого снижения σ при сделанных допущениях необходима была бы концентрация Тl в амальгаме, на три порядка превышающая фактически существующую.

Еще более высокие значения B , чем $B = 0,7$, получаются при вычислении их по величинам снижения σ , наблюдаемым в растворах солей таллия. Различием между $\Delta\sigma$ и $\Delta\sigma'$ в этом случае можно пренебречь (см. выше). Для этого расчета уравнение (9) удобно преобразовать, используя соотношение:

$$\mu_{\text{Tl}} = \mu_{\text{Tl}^+} - F\varphi + \text{const} = RT \ln a_{\text{Tl}^+} - F\varphi + \text{const}, \quad (10)$$

где a_{Tl^+} — активность ионов Tl^+ в растворе, откуда

$$\Delta\sigma = \Phi [RT \ln a_{\text{Tl}^+} + (B - 1) F\varphi] = \Phi [RT \ln a_{\text{Tl}^+} - B' F\varphi], \quad (11)$$

причем $B' = 1 - B$. На рис. 3 приведены кривые, выражающие зависимость величины $\Delta\sigma$ в растворах $N \text{ KNO}_3 + 0,01 N \text{ HNO}_3 + x \text{ TlNO}_3$ от концентрации TlNO_3 при $\varphi = -0,25$; $-0,36$ и $-0,45$. Из сравнения абсцисс, соответствующих тем же ординатам, не трудно найти величину B' , принимая, что в присутствии избытка KNO_3 концентрация Tl^+ пропорциональна его активности. Оказывается, что в этом интервале при увеличении φ на 0,1 в среднем нужно увеличить $[\text{Tl}^+]$ в 1,9 раза, чтобы получить то же значение $\Delta\sigma$. Отсюда следует, что

$$B' = 0,058 \lg \frac{1,9}{0,1} = 0,16 \text{ и } B = 0,84.$$

Наблюдаемое повышение B при переходе от области потенциалов, в которой было исследовано электрокапиллярное поведение амальгам Tl , к области, в которой измерялись электрокапиллярные кривые ртути в растворах солей таллия, лишь в небольшой части может быть отнесено за счет увеличения емкости двойного слоя, а в основном указывает на переход адсорбции в виде атомов к адсорбции в виде ионов. В этом легко убедиться, если рассмотреть, какие значения B следовало бы ожидать в последнем случае. Обозначим через ψ_{Tl^+} значение потенциала в двойном электрическом слое, создаваемое зарядами поверхности и ионами двойного слоя в той точке, в которой происходит адсорбция иона Tl^+ . Очевидно, что

$$\Delta\sigma = \Phi_1 (RT \ln a_{Tl^+} - F\psi_{Tl^+}), \quad (12)$$

где Φ_1 — некоторая неизвестная функция.

Из сопоставления уравнений (12) и (11) следует, что при ионной адсорбции таллия и ψ_{Tl^+} постоянном $B' = 0$ и $B = 1$. Наблюдаемое значение B таким образом весьма близко к значению, которое может быть получено в случае ионной адсорбции, если ψ_{Tl^+} относительно мало изменяется с ϕ . Значение $B' = 0,16$ obviously, если предположить, что ψ_{Tl^+} возрастает на 0,016 при увеличении ϕ на 0,1. Такой масштаб изменений потенциала ψ_{Tl^+} при изменении ϕ представляется правдоподобным. Это подтверждает справедливость предположения об ионном характере адсорбции таллия на поверхности ртути в растворах солей таллия.

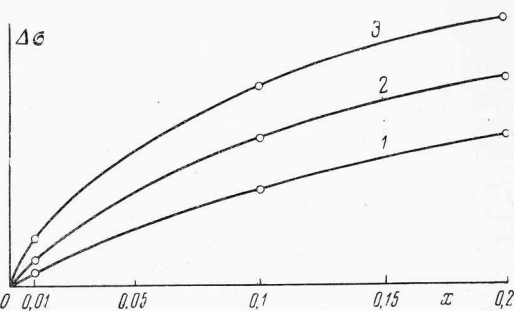


Рис. 3. Зависимость снижения пограничного напряжения $\Delta\sigma$ от концентрации $TlNO_3$ в растворах $N KNO_3 + 0,01 N HNO_3 + x TlNO_3 = 1 - \phi = -0,25$; $2 - \phi = -0,35$ $3 - \phi = -0,45$

Из вышеизложенного вытекает также, что в уравнении (6) при рассмотрении электрокапиллярных кривых ртути в растворах солей таллия можно опустить член FA_{Tl} . При постоянном μ_{Tl^+} это уравнение сводится таким образом к обычному уравнению Липпмана — Гельмгольца, что дает обоснование для трактовки наблюдаемых значений $\phi_{\max}$, как потенциалов нулевого заряда. Этот вывод подтверждается также величиной $d\phi_{\max}/d\lg c_{Tl^+}$. Последняя равна 0,133 в случае фона $N Na_2SO_4$ и 0,124 в случае фона $N KNO_3$, что близко по величине к значениям, которые наблюдаются в растворах, содержащих типичные поверхностно-активные анионы и обратно им по знаку [9].

Значительно более высокая поверхностная активность $TlNO_3$ по сравнению с Tl_2SO_4 заставляет предположить, что адсорбируются на поверхности ртути не только простые ионы Tl^+ , но и комплексные, содержащие таллий катионы. Снижение σ в растворах солей таллия, особенно в случае растворов на фоне KNO_3 , сохраняется и при наиболее положительных значениях ϕ , обнаруживая в этой области потенциалов лишь медленное убывание при росте ϕ . Этот эффект, вероятно, связан с адсорбцией комплексных анионов.

Некоторые ориентировочные опыты были проведены с солями кадмия. В растворе $N CdSO_4$ наблюдается небольшой сдвиг максимума в положительную сторону (на 0,015), указывающий на слабую поверхностную активность катиона Cd^{2+} ; в растворах $CdCl_2$ наблюдается, однако, небольшой эффект обратного знака, вызванный, по-видимому, адсорбцией комплексных анионов.

ВЫВОДЫ

1. Измерены электрокапиллярные кривые ртути в растворах Tl_2SO_4 и $TlNO_3$. Показано, что ион таллия ведет себя как типичный поверхностно-активный катион, адсорбция которого вызывает смещение электрокапиллярного максимума в сторону более положительных потенциалов на величину, достигающую до 0,29 В в $1N KNO_3 + 0,2 N TlNO_3$.

2. Показано, что вывод об адсорбции ионов таллия из растворов солей таллия на поверхности ртути не противоречит выводу об адсорбции таллия в атомарной форме на границе между амальгамами таллия и растворами, не содержащими в заметной концентрации ионы таллия, к которому пришли А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая.

3. Высказано предположение, что в адсорбционном процессе участвуют не только простые, но и комплексные ионы таллия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
11.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Grahame, Ann. Rev. Phys. Chem., **6**, 337, 1955.
2. M. Devanathan, Trans. Farad. Soc., **50**, 373, 1954.
3. А. Н. Фрумкин и М. А. Ворсина, Журн. физ. химии, **17**, 295, 1943; Acta phys.-chim. URSS, **18**, 242, 1943.
4. G. Gouy, Ann. chim. phys., (7) **29**, 145, 1903.
5. G. Gouy, Ann. phys., (9), **6**, 5, 1916.
6. G. Gouy, Ann. chim. phys., (8) **9**, 75, 1906.
7. А. Н. Фрумкин и Ф. Сервис, Журн. физ. химии, **1**, 52, 1930, Journ. Phys. Chem., **34**, 74, 1930.
8. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Zs. phys. Chem., **136**, 451, 1928.
9. О. А. Есин и В. Шихов, Журн. физ. химии, **17**, 236, 1943; Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, **20**, 679, 1946; Б. С. Гуренков, Журн. физ. химии, **30**, 1830, 1956; А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **30**, 2066, 1956.

ELECTROCAPILLARY PHENOMENA IN SOLUTIONS OF Tl SALTS

A. Frumkin and A. Tit'evskaya (Moscow)

Summary

1. Electrocapillary curves of Hg were obtained in solutions containing $TlNO_3$ and Tl_2SO_4 . It was shown that the thallium ion behaves like a typical surface active cation. The adsorption of Tl^+ ions causes a shift of the electrocapillary maximum towards more positive values, attaining in the case of acidulated $1N KNO_3 + 0.2 N TlNO_3$ 0.29 V.

2. In an earlier paper Frumkin and Gorodetskaya had come to the conclusion that thallium is adsorbed in an atomic form on the interface between thallium amalgams and solutions free of Tl^+ ions. It is shown by thermodynamic analysis that there is no contradiction between this conclusion and the present findings.

3. It is very probable that not only simple Tl^+ ions but also complex ions containing Tl take part in the adsorption process.