

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ
ТАЛЛИЯ И КАДМИЯ. II

А. Н. Фрумкин и Н. С. Поляновская

Аномальные электрокапиллярные кривые в растворах солей таллия. В предыдущей нашей статье были приведены результаты измерения электрокапиллярных кривых ртути в растворах, содержащих соли таллия. Измерения эти были продолжены до потенциала $\varphi = -0,45$ по нормальному каломельному электроду, при котором делалось заметным прохождение тока через раствор в капилляре капиллярного электрометра. При проверочном измерении, выполненном со слегка подкисленным раствором $0,2N \text{TiNO}_3 + 0,8N \text{KNO}_3$ по методике, описанной в [1], оказалось, что измерения эти могут быть продолжены и до более отрицательных потенциалов. При этом получилась электрокапиллярная кривая необычной формы (рис. 1, кривая 2) с двумя максимумами. Можно показать, однако, что в данном случае в одном опыте в действительности измеряются две относящиеся к различным системам электрокапиллярные кривые, разделенные на рисунке пунктирным переходом. Кривую, расположенную слева (кривая 2а), как это было показано в первой части работы, правильно рассматривать как электрокапиллярную кривую ртути в растворе солей таллия*.

Мы покажем в дальнейшем, что правая часть суммарной двугорбой кривой (кривая 2б) выражает электрокапиллярную кривую амальгамы Тl постоянного состава в растворе $\sim 0,9 N \text{KNO}_3$.

Как было разобрано в первой части, при потенциалах, при которых производится измерение электрокапиллярной кривой Hg в растворе соли таллия, находящейся в равновесии с раствором ртути, должен содержаться таллий в некоторой концентрации, возрастающей по мере роста отрицательного потенциала поляризованного мениска — φ , согласно экспоненциальному закону.

Потенциал 0,1% амальгамы таллия в растворе $0,2 N \text{TiNO}_3 + 0,8N \text{KNO}_3 + 0,077 N \text{HNO}_3$, измеренный против нормального каломельного электрода, оказался равным $-0,489$. Отсюда следует, что при потенциале $-0,45$, при котором обрывались измерения в первой части работы, концентрация таллия в Hg была равна $0,014 M$, т. е. составляла 0,07 от концентрации таллия в растворе.

Так как таллий, растворенный в находящейся в соприкосновении с электролитом ртути, диффундирует в глубь ртутной фазы, то для поддержания его концентрации постоянной необходимо, чтобы через систему

* В первой части отмечено, что восходящая ветвь электрокапиллярной кривой растворов, содержащих таллий, и при значительных положительных зарядах понижена по сравнению с восходящей ветвью раствора фона. Это объяснялось участием в адсорбционном процессе содержащих таллий комплексных анионов. Этот же эффект наблюдается и на кривых рис. 1, однако он несколько менее выражен. Различие это зависит от того, что в первой части сравнивались кривые $N \text{KNO}_3$ и $N \text{KNO}_3 + 0,2 N \text{TiNO}_3$, вследствие чего на адсорбционный эффект солей таллия в области положительных потенциалов накладывалось понижение, вызванное увеличением суммарной концентрации, в то время как в настоящей работе сопоставлялось поведение растворов $N \text{KNO}_3$ и $0,8N \text{KNO}_3 + 0,2 N \text{TiNO}_3$, т. е. соблюдалось условие постоянства общей концентрации.

шел некоторый ток, и, следовательно, чтобы существовал перепад концентраций ионов Tl^+ в растворе. Для того чтобы оценить величину этого перепада, необходимо рассмотреть условия диффузии в капиллярном электрометре. В последнем относительно широкий капилляр диаметром $\sim 0,35$ мм через коническое сужение переходил в почти цилиндрическую часть с диаметром, равным $0,036$ мм, в которой на расстоянии $0,4$ мм от конца капилляра находился мениск во время измерений. Длина узкой части капилляра ~ 5 мм. Концентрацию таллия в широкой части капилляра можно принять равной нулю. Обозначим исходную концентрацию ионов Tl^+ в растворе через $c_{Tl^+}^0$, концентрацию у границы со ртутью через $c_{Tl^+}^s$ и концентрацию таллия в амальгаме на границе с раствором через c_{Tl}^s . Тогда условие равновесия, предполагая применимость законов идеальных растворов к раствору и амальгаме, гласит:

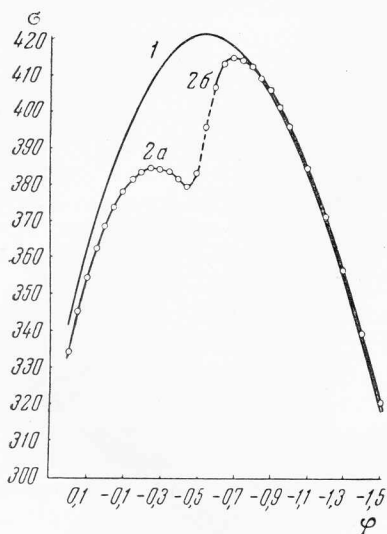
$$c_{Tl}^s = c_{Tl^+}^s e^{(\varphi_0 - \varphi)F/RT}, \quad (1)$$

где φ_0 — потенциал амальгамы в исследуемом растворе при $c_{Tl^+}^s = c_{Tl^+}^0$; из вышеприведенных данных следует, что $\varphi_0 = -0,517$. Далее, в стационарных условиях

$$D_{Tl^+} \frac{c_{Tl^+}^0 - c_{Tl^+}^s}{l_1} = D_{Tl} \frac{c_{Tl}^s}{l_2}, \quad (2)$$

где D_{Tl^+} и D_{Tl} — коэффициенты диффузии ионов Tl^+ в растворе и атомов таллия в амальгаме, l_1 — длина узкой части капилляра, заполненной раствором, и l_2 — некоторая эффективная длина его части, заполненной ртутью. Мы предполагали первоначально, что величину l_2 следует приблизительно

Рис. 1. Зависимость пограничного натяжения от потенциала (по н. к. э.): 1 — ртуть — $1N KNO_3$ и 2 — ртуть — $0,2 N KNO_3 + 0,8 N KNO_3$ $t = 19^\circ C$



приравнять длине узкой части капилляра от мениска до перехода к более широкой части. Однако при длине диффузионного пути порядка 5 мм стационарный режим диффузии после наложения определенной поляризации мог бы установиться только через промежуток времени порядка $(l_2)^2/D_{Tl}$, т. е. через несколько часов. В течение этого времени концентрация c_{Tl}^s возрастала бы, и пограничное напряжение должно было изменяться. В действительности медленных изменений пограничного натяжения σ , которые затруднили бы измерения, не наблюдалось, откуда можно сделать вывод, что эффективная величина l_2 , по крайней мере, на порядок меньше геометрической и одного порядка с l_1 . Как будет показано ниже, вывод этот может быть подтвержден независимым путем. Сокращение диффузионного пути в заполненной ртутью части капилляра вызвано, вероятно, тем, что образующаяся на границе ртуть — раствор амальгама легче ртуть, и поднимаясь вверх, вызывает некоторое размешивание столба ртути. Из (2) следует, что

$$c_{Tl^+}^s = c_{Tl^+}^0 - \frac{D_{Tl}}{D_{Tl^+}} \frac{l_1}{l_2} c_{Tl}^s. \quad (3)$$

Так как D_{Tl} и D_{Tl^+} — величины одного порядка, то из (3) вытекает, что $c_{Tl^+}^s \sim c_{Tl^+}^0$ до тех пор, пока c_{Tl}^s мало по сравнению с $c_{Tl^+}^0$. Это условие, согласно приведенному выше расчету концентрации амальгамы, образующейся при $\varphi = -0,45$, выполнялось в пределах потенциалов, в которых

производились измерения в первой части работы, что подтверждает законность применявшейся в этой части трактовки.

При $c_{\text{Tl}^+}^s \sim c_{\text{Tl}^+}^0$ согласно (1) $c_{\text{Tl}^+}^s = c_{\text{Tl}^+}^0 e^{(\varphi_0 - \varphi) F/RT}$, как это и принималось при выполнении вышеприведенного расчета.

Другой предельный случай определяется условием $c_{\text{Tl}^+}^s \sim 0$, и, следовательно,

$$c_{\text{Tl}^+}^s = \frac{D_{\text{Tl}^+} l_2}{D_{\text{Tl}^+} l_1} c_{\text{Tl}^+}^0. \quad (4)$$

Предельное значение $c_{\text{Tl}^+}^s$, которое достигается при $c_{\text{Tl}^+}^s = 0$, мы обозначим через $(c_{\text{Tl}^+}^s)_l$. Эта величина может быть найдена из следующих соображений. Максимум кривой 2б на рис. 1 смещен относительно максимума в $N \text{KNO}_3$ на $-0,155 \text{ В}$ и понижен по сравнению с ним на $6,75 \text{ дин/см}$. В работах [2,3] приведены данные по зависимости положения электрокапиллярного максимума амальгам Tl от концентрации * Tl, из которых вытекает, что указанному положению максимума должна соответствовать $\sim 0,45\%$ или $0,3 \text{ М}$ концентрация Tl в амальгаме; таким образом $(c_{\text{Tl}^+}^s)_l = 0,3 \text{ М}$. Отсюда следует согласно [4], так как $c_{\text{Tl}^+}^0$ в наших опытах равнялось $0,2 \text{ М}$, что величина $D_{\text{Tl}^+} l_2 / D_{\text{Tl}^+} l_1 = 1,5$, т. е. l_2 / l_1 — действительно порядка единицы. При помощи найденной величины можно определить, в какой области потенциалов условие постоянства $c_{\text{Tl}^+}^s$ выполняется с определенной степенью точности. Предположим, например, что $c_{\text{Tl}^+}^s = 0,9 (c_{\text{Tl}^+}^s)_l = 0,27 \text{ М}$, тогда, согласно [3], $c_{\text{Tl}^+}^s = 0,2 - \frac{0,27}{1,5} = 0,02$; соответствующее значение φ равно $\varphi_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{0,27}{0,02} = -0,517 - 0,065 = -0,582$. Таким образом, при $\varphi \leq -0,582$ с точностью до 10% состав образующейся в капилляре электрометра амальгамы оказывается постоянным, а концентрация ионов Tl^+ пониженной, по крайней мере, в 10 раз, т. е. до $0,02 \text{ Н}$; в этом приближении кривую 2б в указанной области потенциалов следует рассматривать как электрокапиллярную кривую амальгамы Tl в растворе KNO_3 . При $\varphi = -0,642$ предельное значение $c_{\text{Tl}^+}^s$ достигается с точностью до 1% , а величина $c_{\text{Tl}^+}^s$ падает до $0,002 \text{ Н}$ и т. д.

Нисходящая ветвь электрокапиллярной кривой амальгамы Tl на рис. 1 близка к нисходящей ветви электрокапиллярной кривой $N \text{KNO}_3$, но несколько смещена в отрицательную сторону. Как это следует из данных Фрумкина и Городецкой [2], пограничное натяжение в растворе того же состава при потенциалах, более отрицательных чем $\varphi = -1,1$, должно возрастать при переходе от ртути к $0,45\%$ амальгаме на $\sim 0,5 \text{ дин/см}$, что соответствует сдвигу нисходящей ветви в среднем на $3,5 \text{ мВ}$ в сторону более отрицательных потенциалов. На этот сдвиг накладываются еще два эффекта, условия возникновения которых делаются ясными, если определить падение потенциала и величину концентрационных изменений, возникающих при прохождении тока через капилляр.

Обозначим концентрации ионов K^+ и NO_3^- в объеме раствора через $c_{\text{K}^+}^0$ и $c_{\text{NO}_3^-}^0$, концентрации у поверхности образующейся амальгамы через $c_{\text{K}^+}^s$ и $c_{\text{NO}_3^-}^s$ и падение потенциала в столбе раствора в капилляре через $\Delta\varphi$. Так как в стационарных условиях ионы K^+ и NO_3^- неподвижны, то

$$c_{\text{K}^+}^s = c_{\text{K}^+}^0 e^{\Delta\varphi F/RT}; \quad (5)$$

$$c_{\text{NO}_3^-}^s = c_{\text{NO}_3^-}^0 e^{-\Delta\varphi F/RT}. \quad (6)$$

* Фоном в этих измерениях служил подкисленный раствор $N \text{Na}_2\text{SO}_4$ а не KNO_3 , как в настоящей работе; однако, как это видно из [2], различие в относительных положениях максимума амальгамы и ртути для этих двух растворов должно быть мало.

При достижении предельного тока по иону Tl^+

$$c_{K^+}^s = c_{NO_3^-}^s = c_{KNO_3}^s, \quad (7)$$

где $c_{KNO_3}^s$ — концентрация фона, устанавливающаяся у поверхности амальгамы при прохождении тока. Из (5), (6) и (7) следует

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{NO_3^-}^0}{c_{K^+}^0} \quad (8)$$

и

$$c_{KNO_3}^s = (c_{K^+}^0 c_{NO_3^-}^0)^{1/2}. \quad (9)$$

Подставляя в (8) и (9) $c_{K^+}^0 = 0,8$ и $c_{NO_3^-}^0 = 1,0$, находим $\Delta\varphi \equiv 2,7$ мВ и $c_{KNO_3}^s = 0,895$ N $\sim 0,9$ N. Наличие омического падения потенциала $\Delta\varphi$ должно вызвать соответствующий сдвиг нисходящей ветви в сторону отрицательных потенциалов на такую же величину. Измерение пограничного натяжения при достаточно отрицательных φ , если исходный раствор содержал ионы Tl^+ согласно уравнению (9), производится фактически в растворе концентрации $(c_{K^+}^0 c_{NO_3^-}^0)^{1/2} \sim 0,9$ N, и результаты измерения сравниваются с результатами измерения в растворе концентрации $c_{NO_3^-}^0 = 1,0$ N. Это обстоятельство должно вызвать дополнительный сдвиг нисходящей ветви на величину

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{c_{NO_3^-}^0}{(c_{NO_3^-}^0)^{1/2} (c_{K^+}^0)^{1/2}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{NO_3^-}^0}{c_{K^+}^0} = 2,7 \text{ мВ.}$$

Суммируя все перечисленные эффекты, мы находим таким образом, что нисходящая ветвь электрокапиллярной кривой $0,2$ N $TlNO_3 + 0,8$ N KNO_3 должна быть смещена по сравнению с той же ветвью раствора N KNO_3 на $\sim 2,7 + 2,7 + 3,5 = 9$ мВ в отрицательную сторону; смещение, наблюдаемое на опыте, составляет около 10 мВ.

Рис. 1 наглядно иллюстрирует тот факт, что в системе, содержащей Hg и Tl, имеются две точки нулевого заряда, разделенные интервалом потенциалов в 0,44В. В связи с этим следует сделать следующие замечания.

Необходимо, во-первых, отметить, что переход от установленного на опыте факта наличия двух максимумов на кривой, выражающей зависимость пограничного натяжения металл — электролит σ от потенциала φ к утверждению о существовании двух нулевых точек содержат в себе некоторый элемент условности, будучи связан с различной интерпретацией представления о точке нулевого заряда при трактовке обоих максимумов. А именно, в пограничном слое на границе металл — раствор в обоих случаях имеется адсорбированный таллий. Истолковывая максимум кривой 2а, как точку нулевого заряда ртути в растворе соли таллия, мы принимаем, что таллий находится в этом случае в пограничном слое в виде специфически адсорбированных ионов Tl^+ , заряд которых мы относим целиком к водной, а не к металлической фазе. Только при этом допущении левый максимум на кривой 2 определяет собой положение точки нулевого заряда ртути в растворе соли таллия. Если бы мы принимали, что адсорбированный таллий присутствует в пограничном слое в виде адсорбированных на металле атомов, то положительные заряды ионов Tl^+ следовало бы включить в заряд поверхности металла, и последний не обращался бы в нуль в электрокапиллярном максимуме.

При рассмотрении правого максимума мы принимаем, что таллий находится в пограничном слое в виде связанных с ртутью атомов. Связь эта

имеет дипольный характер, как это видно из смещения максимума по сравнению с максимумом в случае чистой ртути. Однако сумма зарядов диполей, образованных атомами Hg и Tl, равна нулю, и мы их не учитываем при определении заряда поверхности. Если бы мы приняли в этом случае, что таллий находится в пограничном слое в виде ионов Tl^+ , мы должны были бы включить в величину заряда поверхности отрицательные заряды ртути в количестве, эквивалентном количеству положительных зарядов ионов Tl^+ , и заряд поверхности уже не обращался бы в нуль в максимуме кривой 2б.

Укажем далее, что к выводу об изменении знака смещения точки нулевого заряда при адсорбции поверхностно-активного вещества в зависимо-

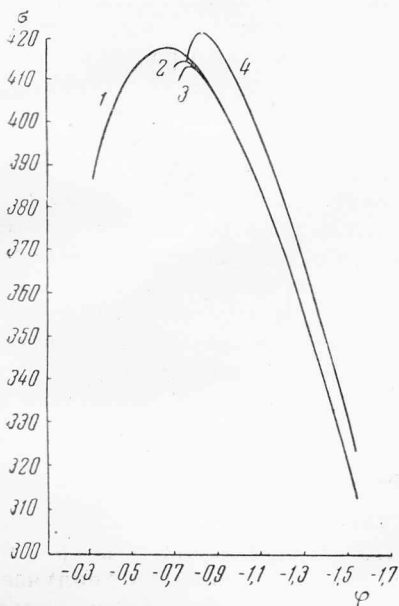


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые амальгам кадмия в 1N KBr. 1 — Hg; 2 — 0,01% Cd; 3 — 0,1 % Cd; 4 — 4,86 % Cd

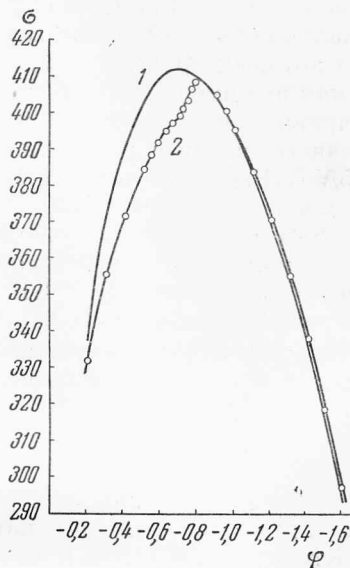


Рис. 3. Зависимость пограничного натяжения от потенциала. 1 — ртуть — 2,5N KBr; 2 — ртуть — 0,5N $CdBr_2$ + 2,0 N KBr

сти от того, адсорбируется ли оно в виде иона или атома, в последнее время привели независимым путем исследования явлений, наблюдаемых при адсорбции анионов на твердых металлах. Как хорошо известно, адсорбция анионов хлора, брома, йода вызывает сдвиг точки нулевого заряда ртути и других металлов в сторону более отрицательных потенциалов. При исследовании электрохимических процессов и явлений адсорбции органических ионов в присутствии в растворе ионов галоидов на железе [4], свинце и кадмии [5] оказалось, однако, что наблюдаемые явления легче всего объяснить, если предположить, что галоиды в этом случае необратимо адсорбируются в виде атомов и присутствие такого хемосорбированного слоя, например, брома или йода приводит к сдвигу точки нулевого заряда в положительную сторону, в соответствии с тем, что было предположено в более ранних работах [6] о влиянии окисных слоев на точку нулевого заряда платины.

Электрокапиллярные явления в растворах солей кадмия. Как было показано А. Н. Фрумкиным и Ф. Сервисом [3], точка нулевого заряда амальгам кадмия в растворах KCl, KBr и KJ, как и в случае солей таллия, смещены в сторону более отрицательных потенциалов. Этот вывод был подтвержден измерениями электрокапиллярных кривых амальгам Cd, проведенными А. В. Городецкой. По данным А. В. Городецкой поверхностная активность растворенного

в ртути Cd хорошо проявляется, если использовать в качестве электролита раствор KBr. На рис. 2 приведены электрокапиллярные кривые амальгам Cd в растворе N KBr*.

Как было упомянуто в первой части этой работы [1], положение максимума электрокапиллярной кривой ртути в растворах $CdSO_4$ указывает на значительно более слабую поверхностную активность ионов Cd^{2+} по сравнению с ионами Tl^+ ; в этих растворах наблюдается лишь небольшое смещение максимума в положительную сторону. В растворах $CdCl_2$ в основном проявляется поверхностная активность содержащих Cd комплексных анионов, адсорбция которых вызывает значительное понижение пограничного натяжения на восходящей ветви электрокапиллярной кривой и сдвиг максимума в отрицательную сторону. При измерении пограничного натяжения между ртутью и растворами солей Cd в широком интервале потенциалов нельзя поэтому ожидать такого четкого разделения областей, в которых происходит адсорбция кадмия в ионной и атомной формах, как это имело место в случае Tl. Однако, как это видно из рис. 3, суммарная кривая, которая получается при измерении зависимости пограничного натяжения ртути от поляризации в растворе $2,0 N$ KBr + $0,5 N$ $CdBr_2$, явно состоит из двух электрокапиллярных кривых, из коих левую следует трактовать как обычную электрокапиллярную кривую ртути в указанном растворе, а правую как электрокапиллярную кривую амальгамы Cd в растворе KBr. Аналогичные результаты были получены с раствором $0,8 N$ KBr + $0,2 N$ $CdBr_2$, между тем как в случае раствора $0,8 N Na_2SO_4$ + $0,2 N$ $CdSO_4$ излома на суммарной σ , φ кривой не удается обнаружить. По-видимому, в этой системе поверхностные активности, как иона Cd^{2+} в растворе, так и Cd растворенного в ртути, слишком малы.

Выводы

1. Показано, что при измерении пограничного натяжения σ ртуть — электролит при помощи капиллярного электрометра в растворе $0,8 N$ KNO_3 + $0,2 N$ $TlNO_3$ в широком интервале потенциалов φ получается кривая с двумя максимумами (рис. 1), которую следует рассматривать, как состоящую из электрокапиллярной кривой ртути в указанном растворе и электрокапиллярной кривой приблизительно $0,3 M$ амальгамы Tl в $0,9 N$ KNO_3 , сдвинутой в сторону более отрицательных потенциалов на 9 — 10 mV. Разобрано значение появления двух максимумов σ в системе Hg — Tl.

2. Показано, что аналогичные явления, хотя и слабее выраженные, наблюдаются и при катодной поляризации ртути в растворах KBr + $CdBr_2$.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
5.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская Журн. физ. химии, **31**, 485, 1956.
2. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Zs. phys. Chem., **136**, 451, 1928.
3. А. Н. Фрумкин и Ф. Сервис, Журн. физ. химии, **1**, 52, 1930; Journ. Phys. Chem., **34**, 74, 1930.
4. З. А. Иофа, Э. Ляховецкая и К. Шарифов, ДАН, **84**, 543, 1952; З. А. Иофа и Т. Рождественская, ДАН, **91**, 1159, 1953; Э. О. Аязян, ДАН, **100**, 473, 1955.
5. Н. Я. Бунз и Я. М. Колотыркин, ДАН, **100**, 295, 1955; Я. М. Колотыркин и Н. А. Бунз, Журн. физ. химии, **29**, 435, 1955.
6. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Acta phys. chim. URSS, **4**, 911, 1936.

* Мы выражаем благодарность А. В. Городецкой за разрешение использовать ее экспериментальные данные.

ELECTROCAPILLARY PHENOMENA IN SOLUTIONS OF THALLIUM
AND CADMIUM SALTS. II*A. N. Frumkin and N. S. Polyanskaya (Moscow)*

S u m m a r y

On measuring the mercury-electrolyte interfacial tension in an $0,8\text{ N KNO}_3 + 0,2\text{ N TlNO}_3$ solution over a sufficiently wide range of potentials a curve with two maxima is obtained (Fig. 1). This curve should be considered as comprising the usual electrocapillary curve of Hg in the given solution and the electrocapillary curve of a ca. 0,3 molar Tl amalgam in a ca. 0,9 N KNO_3 solution, the latter curve being shifted a few millivolts towards more negative potentials. The significance of the appearance of the two electrocapillary maxima in the Hg + Tl system is discussed.

Similar although less pronounced effects are observed on the cathodic polarization of mercury in $\text{KBr} + \text{CdBr}_2$ solutions (Fig. 3).

