

Академик А. Н. ФРУМКИН, Н. С. ПОЛЯНОВСКАЯ, Н. Б. ГРИГОРЬЕВ

## ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ ЖИДКОГО ГАЛЛИЯ

Имеющиеся в литературе данные по электрокапиллярному поведению галлия крайне немногочисленны <sup>(1,2)</sup>. В цитированных работах измерения проводились с упрощенными капиллярными электрометрами, так как количество применявшегося галлия было слишком мало для использования более точных методов. Чистота галлия составляла 99,7%. Целью настоящей работы было изучение электрокапиллярных (э.к.) явлений и адсорбции поверхностноактивных веществ на возможно чистом галлии, а также выяснение влияния степени чистоты металла на его э.к. свойства. Измерения, где иное не оговорено, проводились с галлием чистоты 99,9998%, очищенным по методу Института редких металлов\*.

Измерения э.к. кривых производились с капиллярным электрометром Туи, описанным в <sup>(3)</sup>, уменьшенных размеров, с барометрической трубкой диаметром 2 мм и коническим капилляром, имевшим на срезе диаметр около 60 мк. Устройство прибора позволяло проводить измерения с 40 г металла. Заполнение электрометра жидким галлием производилось по методу, исключавшему попадание окисленного металла в рабочую часть капилляра. Капиллярная депрессия галлия определялась в отдельном U-образном сосуде, имевшем два колена тех же диаметров, что и обе трубки электрометра. Вся установка находилась в воздушном термостате; измерения проводились при 36°. Константа электрометра  $K$ , с помощью которой производился пересчет измеряемых эффективных высот столба галлия на значения пограничного натяжения  $\sigma$ , определялась по формуле

$$K_{\text{Ga}} = K_{\text{Hg}} \frac{d_{\text{Ga}}}{d_{\text{Hg}}},$$

где  $K_{\text{Hg}}$  — константа электрометра, прокалиброванного по ртути, определяемая известным путем из измерений эффективных высот ртутного столба в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $d_{\text{Ga}}$  и  $d_{\text{Hg}}$  — плотности Ga и Hg при 36°, равные соответственно 6,09 и 13,51. Перед началом работы электрометр каждый раз проверялся снятием кривой в 1  $N$  растворе  $\text{KCl} + \text{HCl}$ , в котором получались наиболее полные и хорошо воспроизводимые данные.

На рис. 1 приведен ряд э.к. кривых (потенциалы по н.к.э.). Чтобы избежать помех проведению измерений вследствие образования пленок окисла, наблюдающегося при тем более отрицательных потенциалах, чем щелочнее раствор <sup>(1)</sup>, и выделения водорода при катодных поляризациях, кривые с каждым анионом снимались последовательно в трех или четырех растворах различной кислотности: от —0,80 в до —0,95 в — в 1  $N$  кислоте (только кривые 1 и 2, рис. 1); от —0,86 в до —1,1 в — в растворе соли в присутствии 0,1  $N$  кислоты; от —1,0 в до —1,6 в — в растворе соли в присутствии 0,001  $N$  кислоты; от —1,5 в до —1,8 в — в растворе соли в присутствии 0,01  $N$  щелочи. Значения  $\sigma$ , полученные в перекрывающихся интервалах потенциалов, хорошо совпадали, что указывает на отсутствие влияния адсорбции гидроксидов и водорода соответственно на анодном и катодном концах каждого участка кривой, которое должно было бы привести к зависимости  $\sigma$  от pH раствора. Однако сомкнуть участки кривой, снятые в 1  $N$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1  $N$   $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 N$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (кривая 1), не удалось; между кривыми этих двух растворов при —0,95 в наблюдалась разница 4 дн/см; промежуточный участок на кривой поэтому обозначен пунктиром.

\* Мы выражаем свою благодарность чл.-корр. АН СССР Н. П. Сажину за содействие в получении образцов этого галлия.

Измерения при потенциалах положительнее, например  $-0,95$  в в растворе  $1N\text{ KCl} + 0,1\text{ N HCl}$ , производились при анодной поляризации мениска в капилляре (нормальный потенциал галлиевого электрода лежит при  $-0,81$  в), что, однако, по-видимому, не приводило к каким-либо затруднениям.

Нами было проведено сравнение экспериментальных э.к. кривых с  $\sigma$ ,  $\varphi$ -кривыми, рассчитанными методом двойного интегрирования из данных

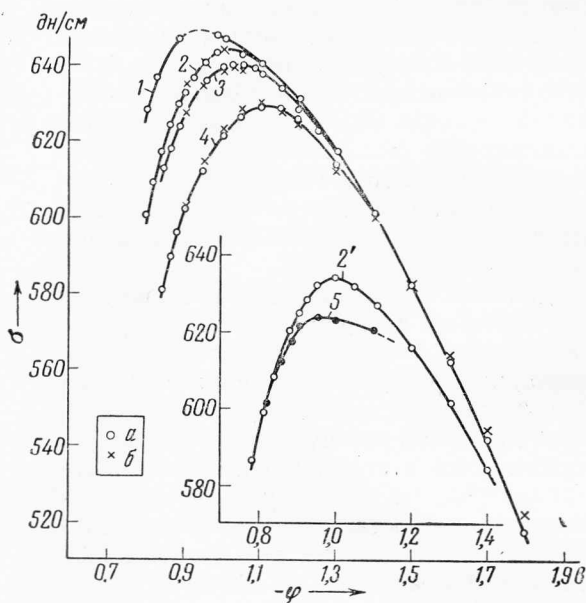


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые Ga (99,9998%) в растворах: 1 —  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  и  $1\text{ N K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 —  $1\text{ N HCl}$  и  $1\text{ N KCl} + \text{HCl}$ ; 3 —  $1\text{ N KBr} + \text{HCl}$ ; 4 —  $1\text{ N KI} + \text{HCl}$ ; 5 —  $1\text{ N HCl} + 0,1\text{ M}$  изоамиловый спирт. Кривая изоамилового спирта и соответствующая ей кривая фона  $\text{KCl} + \text{HCl}$  (2') выделены в отдельный график, так как получены с образцом Ga несколько меньшей чистоты. а — экспериментальные данные, б — данные, рассчитанные из емкостных измерений

считаны на основании измерений с анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ , которые были выполнены с обоими образцами. При сопоставлении э.к. кривых, полученных на галлии, с кривыми в растворах, содержащих те же анионы, снятыми на ртути (рис. 2), видно, что поверхностная активность анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (или  $\text{HSO}_4^-$ ),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  изменяется в той же последовательности, что и на ртути, но слабее выражена. Особенно это сказывается на величине смещения  $\varphi_0$ . Так, при переходе от сульфатных растворов к йодидным снижение  $\sigma_{\text{макс}}$  и сдвиг  $\varphi_0$  составляют соответственно  $20\text{ дн/см}$  и  $-0,18$  в в случае галлия,  $26,5\text{ дн/см}$  и  $-0,37$  в в случае ртути. Другими характерными отличиями поведения анионов на границе с галлием

зависимости дифференциальной емкости  $C$  от потенциала, полученных на галлиевом капельном электроде с той же степенью чистоты металла (4). Константы интегрирования для  $\text{KCl} + \text{HCl}$  были выбраны так, чтобы обеспечить совпадение наблюдаемой и вычисленной кривых в э.к. максимуме; для остальных растворов — на основе предположения о совпадении нисходящих ветвей э.к. кривых различных анионов при достаточно отрицательных  $\varphi$ . Как видно из рис. 1, во всех случаях результаты, полученные двумя различными методами, хорошо совпадают, что является подтверждением надежности э.к. измерений. Напротив, значения емкости, приведенные в (5), находятся в резком противоречии с э.к. измерениями.

В табл. 1 приведены потенциалы нулевого заряда галлия  $\varphi_0$  в различных растворах, определенные из э.к. кривых (I) и из зависимости плотности заряда от потенциала (4) (II), а также величины максимального пограничного натяжения  $\sigma_{\text{макс}}$ . Значения  $\varphi_0$  (I) и  $\sigma_{\text{макс}}$  для  $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$  были определены только для галлия несколько меньшей степени чистоты и пере-

Таблица 1

| Электролит             | $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ | $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | $\text{KCl} + \text{HCl}$ | $\text{KBr} + \text{HCl}$ | $\text{KI} + \text{HCl}$ |
|------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| $\varphi_0$ (I)        | $-0,90$                          | $-0,93$                                          | $-1,01$                   | $-1,04$                   | $-1,11$                  |
| $\varphi_0$ (II)       | $-0,89$                          | $-0,925$                                         | $-1,00$                   | $-1,03$                   | $-1,10$                  |
| $\sigma_{\text{макс}}$ | $653,9$                          | $648,9$                                          | $644,0$                   | $640,3$                   | $628,9$                  |

по сравнению с границей со ртутью являются близость адсорбируемостей ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ , отсутствие поверхностной активности у иона  $\text{ClO}_4^-$  и более ясно выраженная поверхностная активность у иона  $\text{SO}_4^{2-}$  (или  $\text{HSO}_4^-$ ).

Значительное снижение активности адсорбирующегося вещества на галлии наблюдается в случае изоамилового спирта (рис. 1 и 2). При этом, однако, форма э. к. кривой, характерная для алифатических спиртов на ртути, сохраняется и на галлии.

Как это следует из прямых измерений <sup>(4)</sup> и формы э. к. кривых, емкость двойного электрического слоя на галлии при не слишком отрицательных потенциалах очень велика. Резкая асимметрия э.к. кривых, которая на ртути наблюдается только в случае наиболее поверхностноактивных анионов, как, например,  $\text{J}^-$ , — общее явление в случае галлия. Уже было указано, что эти высокие значения  $C$  не могут быть также объяснены адсорбцией гидроксила или окислением поверхности. Мы предполагаем, что особенности э. к. поведения галлия определяются хемосорбцией молекул воды.

Фрумкин указывал, что выигрыш свободной энергии при смачивании незаряженной поверхности галлия водой (180—190 эрг/см<sup>2</sup>) значительно больше, чем при смачивании ртути (125 эрг/см<sup>2</sup>) <sup>(6)</sup>. К сожалению, точный расчет первой величины затрудняется тем, что измерения натяжения на границе галлий — вода в э.к. максимуме и галлий — вакуум выполнены с препаратами различной степени чистоты (см. ниже) \*.

По мере сдвига потенциала в сторону менее отрицательных значений диполи воды поворачиваются своими отрицательными, т. е. кислородными, концами к поверхности галлия. Более прочная связь галлия с водой объясняет снижение адсорбируемости иона  $\text{ClO}_4^-$  и алифатических спиртов при переходе от Hg к Ga. Адсорбируемость иона  $\text{ClO}_4^-$  и алифатических соединений определяется в первую очередь вытеснением их из объема раствора вследствие взаимодействия между молекулами воды <sup>(5, 8)</sup>; присутствие у границы раздела слоя прочно связанной воды должно препятствовать процессу адсорбции.

Ориентировка диполей воды отрицательными концами к металлу должна неблагоприятно сказываться на адсорбируемости анионов вследствие электростатического взаимодействия. Этим взаимодействием, возможно, объясняется тот факт, что на анодном конце э.к. кривой емкость галлия в растворах йодидов не больше, а даже несколько меньше, чем в растворах других анионов <sup>(4)</sup>. Изменение ориентировки воды с поляризацией подтверждается также тем, что разность значений  $\Phi_0$  для ртути и галлия в отсутствие адсорбции анионов (0,42 в) значительно превышает разность между значениями потенциала, соответствующими равным значениям заряда  $\sigma$

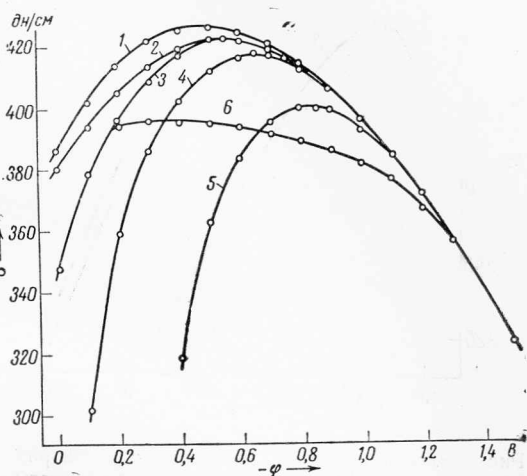


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые Hg в растворах: 1 — 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 — 1 N  $\text{NaClO}_4$  + 0,1 N  $\text{HClO}_4$ , 3 — 1 N  $\text{KCl}$  + 0,1 N  $\text{HCl}$ , 4 — 1 N  $\text{KBr}$  + 0,1 N  $\text{HCl}$ , 5 — 1 N  $\text{KJ}$  + 0,1 N  $\text{HCl}$ , 6 — 1 N  $\text{KCl}$  + 0,1 N  $\text{HCl}$  + 0,1 M изоамиловый спирт

\* Данные работы <sup>(7)</sup>, в которой измерения проводились в  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ , с одной стороны, и в 0,1—0,2 N  $\text{HCl}$ , с другой (без наложения поляризации), указывают на величину  $\sim 170$  эрг/см<sup>2</sup>.

при отрицательных зарядах поверхности (0,17 в) (4), хотя последнему явлению можно дать и другое объяснение.

Ряд перечисленных выше особенностей адсорбции анионов на галлии требует, однако, еще дополнительного рассмотрения. Следует, наконец,

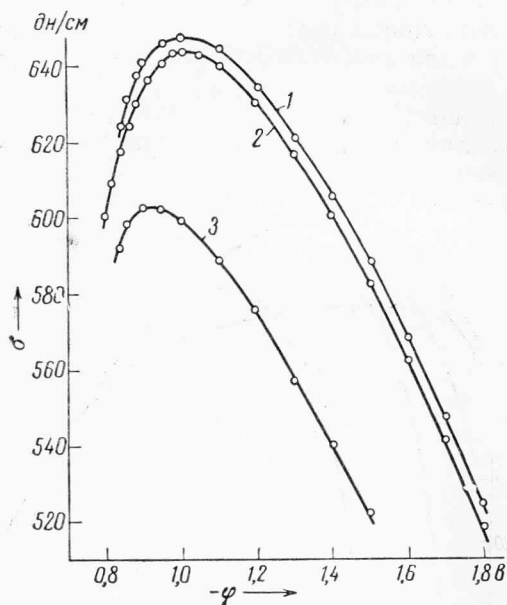


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые в растворах 1N HCl и 1N KCl + HCl на Ga чистоты 99,99999% (1), 99,99998% (2), 99,9996% (3)

отметить, что представление о переориентировке адсорбированных диполей воды при изменении потенциала уже привлекалось в последнее время для объяснения э. к. поведения воды на ртути (9-11). Явления эти, по-видимому, сильнее выражены в случае галлия; результаты, полученные с галлием, быть может, приведут и к некоторому пересмотру выводов, относящихся ко ртути.

Нами обнаружено сильное влияние степени чистоты галлия на э.к. кривую. На рис. 3 видно, что в случае галлия чистоты 99,9996% максимум пограничного натяжения лежит в KCl при  $-0,92$  в, что совпадает с данными, приведенными в старых работах. Величина  $\sigma_{\text{макс}}$  снижена по сравнению с кривой 2 на 41 дн/см. Кривая 1 рис. 3 получена с галлием чистоты 99,99999% (фирмы

Игл Пайчер, США), образец которого мы получили к моменту завершения настоящей работы благодаря любезности проф. Дж. О'М. Бокриса. В этом случае  $\sigma$  еще несколько выше (на 4—6 ед.), чем на кривой 2; значение  $\phi_0$  то же. Сопоставление значений  $\sigma$ , полученных при различных рН, указывает на несколько более легкую пассивируемость галлия самой высокой чистоты на положительном конце кривой.

Зависимость э. к. свойств галлия от его чистоты указывает на возможность контроля чистоты галлия по э. к. данным.

Выражаем признательность Б. Б. Дамаскину за участие в обсуждении результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 III 1964

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Frumkin, A. Gorodetzkaia, Zs. phys. Chem., 136, 215 (1928).
- <sup>2</sup> A. Murtazajew, A. Gorodetzkaia, Acta Physicochim. URSS, 4, 75 (1936).
- <sup>3</sup> Б. Дамаскин, Н. Николаева-Федорович, Руководство к задачам спецпрактикума по электрохимии, М., 1963, стр. 47.
- <sup>4</sup> А. Фрумкин, Н. Григорьев, И. Багоцкая, ДАН, 157, №4 (1964).
- <sup>5</sup> Д. Грэм, Тр. IV совещ. по электрохимии, 1956, Изд. АН СССР, 1959, стр. 27; D. Graham, Anal. Chem., 30, 1736 (1958).
- <sup>6</sup> А. Фрумкин, Доклад на XIV совещ. Международн. комит. по электрохимии, термодинамике и кинетике, М., 1963; A. Frumkin, Electrochim. acta, 9, 465 (1964).
- <sup>7</sup> G. Mack, J. Davis, F. Bartell, J. Phys. Chem., 45, 846 (1941).
- <sup>8</sup> A. Frumkin, Coll. Symp. Ann., 7, 89 (1930).
- <sup>9</sup> R. Watts-Tobin, Phil. Mag., 6, 133 (1961).
- <sup>10</sup> Е. Шварц, Б. Дамаскин, А. Фрумкин, ЖФХ, 36, 2419 (1962).
- <sup>11</sup> J. O'M. Bockris, M. Devanathan, K. Müller, Proc. Roy. Soc., A 274, 55 (1963).