

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ АМАЛЬГАМ ИНДИЯ

*Н. С. Поляновская, А. Н. Фрумкин**Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова*

Исследовано электрокапиллярное поведение амальгам индия с содержанием от 0,1 до 57,5 вес. % In и адсорбция на поверхности амальгам неорганических анионов и поверхностноактивных органических веществ. Введение индия в ртуть сдвигает максимум электрокапиллярных кривых в сторону отрицательных потенциалов. Зависимость максимального пограничного натяжения от концентрации индия проходит через минимум. Показано, что при увеличении отрицательных потенциалов имеет место переход от положительной адсорбции индия к отрицательной. Электрокапиллярное поведение амальгам индия сопоставлено с поведением амальгам таллия.

Электрокапиллярные свойства амальгам исследовались многими авторами. В ранних работах, посвященных изучению разбавленных амальгам [1], указывалось на совпадение потенциалов максимального пограничного натяжения на электрокапиллярных (э.к.) кривых амальгам и ртути, что приводило к предположению о независимости положения э.к. максимума от состава металлической фазы. В то же время для амальгам с содержанием 40 % сплава $Bi + Pb + Sn$ Гуи в цитированной работе были найдены сдвиг и понижение э.к. максимума. В работе Фрумкина и Городецкой, исследовавших э. к. явления на концентрированных амальгамах таллия, было показано, что введение Tl в Hg вызывает сдвиг максимума э.к. кривой в сторону более отрицательных потенциалов [2, 3]. На сдвиг э.к. максимума в отрицательную сторону в случае амальгам кадмия указывается в [4].

Целью настоящей работы является изучение э.к. свойств амальгам индия, выбранных в качестве объекта исследования вследствие высокой растворимости In в Hg (57,5 % при 25° С по [5]).

Экспериментальная часть. Для получения амальгам использовался металлический индий чистоты 99,99 % и дважды перегнанная ртуть. Амальгамы готовились растворением In в Hg под подкисленной водой. Содержание In в амальгаме определялось комплексометрическим титрованием солянокислого раствора In [6], полученного при растворении навески амальгамы в концентрированной HCl.

Измерение э.к. кривых производилось с капиллярным электрометром Гуи, описанным в [7], с барометрической трубкой диаметра 2 мм и коническим капилляром, имевшим на срезе диаметр около 30 мк. Во избежание окисления амальгамы в боковом резервуаре электрометра ее поверхность покрывалась подкисленным бидистиллатом и находилась под катодной поляризацией при силе тока $\approx 0,1$ а. Определение константы электрометра k и капиллярной депрессии амальгам описано в [8]. Плот-

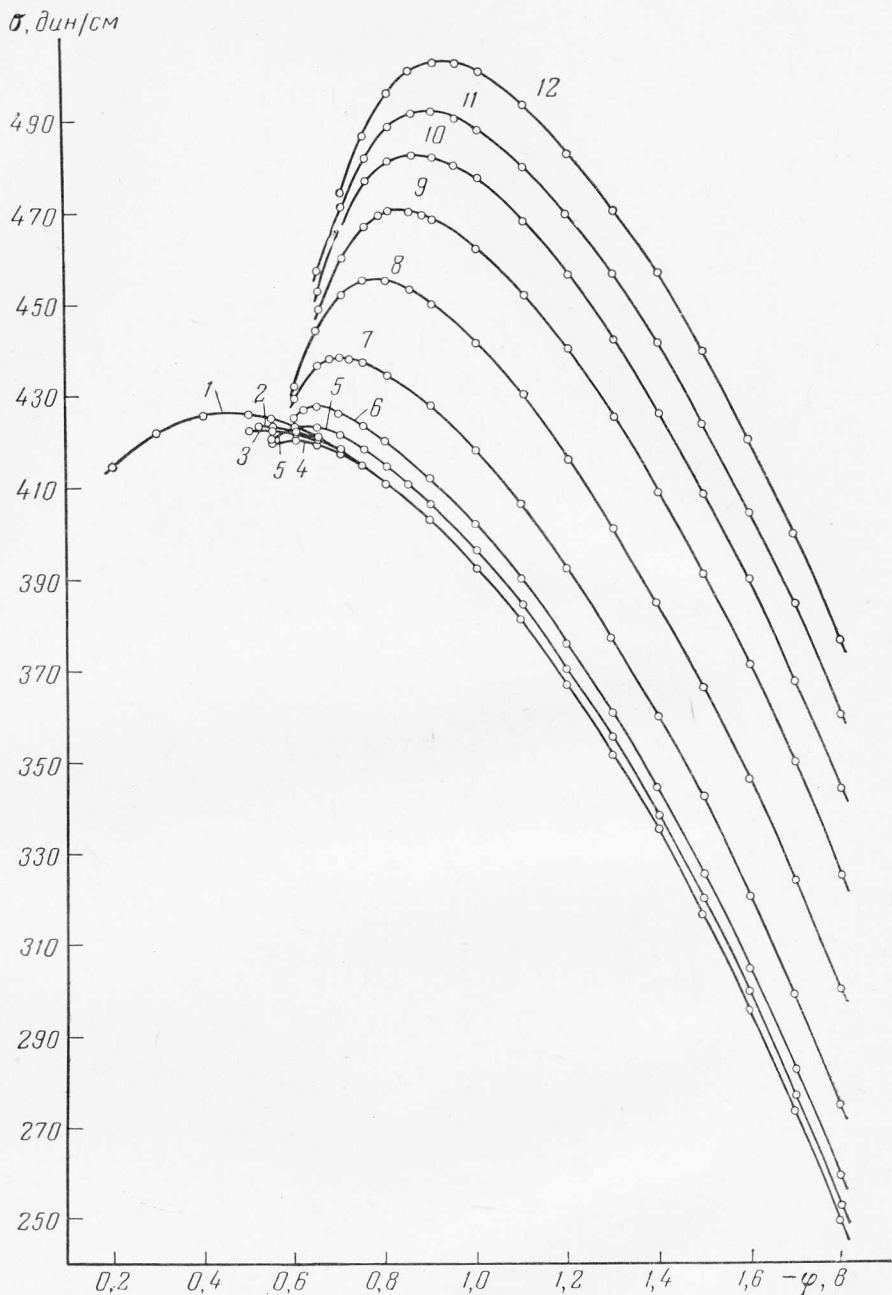


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые амальгам In (%) в 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01$ N H_2SO_4 (KOH) и 1,01 N H_2SO_4 : 1—0; 2—0,11; 3—0,49; 4—1,14; 5—2,04; 6—4,6; 7—10,3; 8—20,0; 9—30,2; 10—38,9; 11—48,5; 12—57,5

ности амальгам, значения которых необходимы для вычисления k , определялись с помощью пикнометра. Измерения проводились при 21—22° С.

На рис. 1 приведены э.к. кривые амальгам с содержанием от 0,1 до 57,5% In в растворе 1N Na_2SO_4 . Потенциалы даны по н.к.э. Чтобы продолжить измерения как можно дальше в анодную и катодную области, чему мешают, соответственно, образование поверхностных окислов и выделение водорода, каждая кривая снималась последовательно в трех растворах различной кислотности: несколько крайних анодных точек в 1,01N H_2SO_4 , от более катодных потенциалов до $-1,5$ в в 1N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01$ N

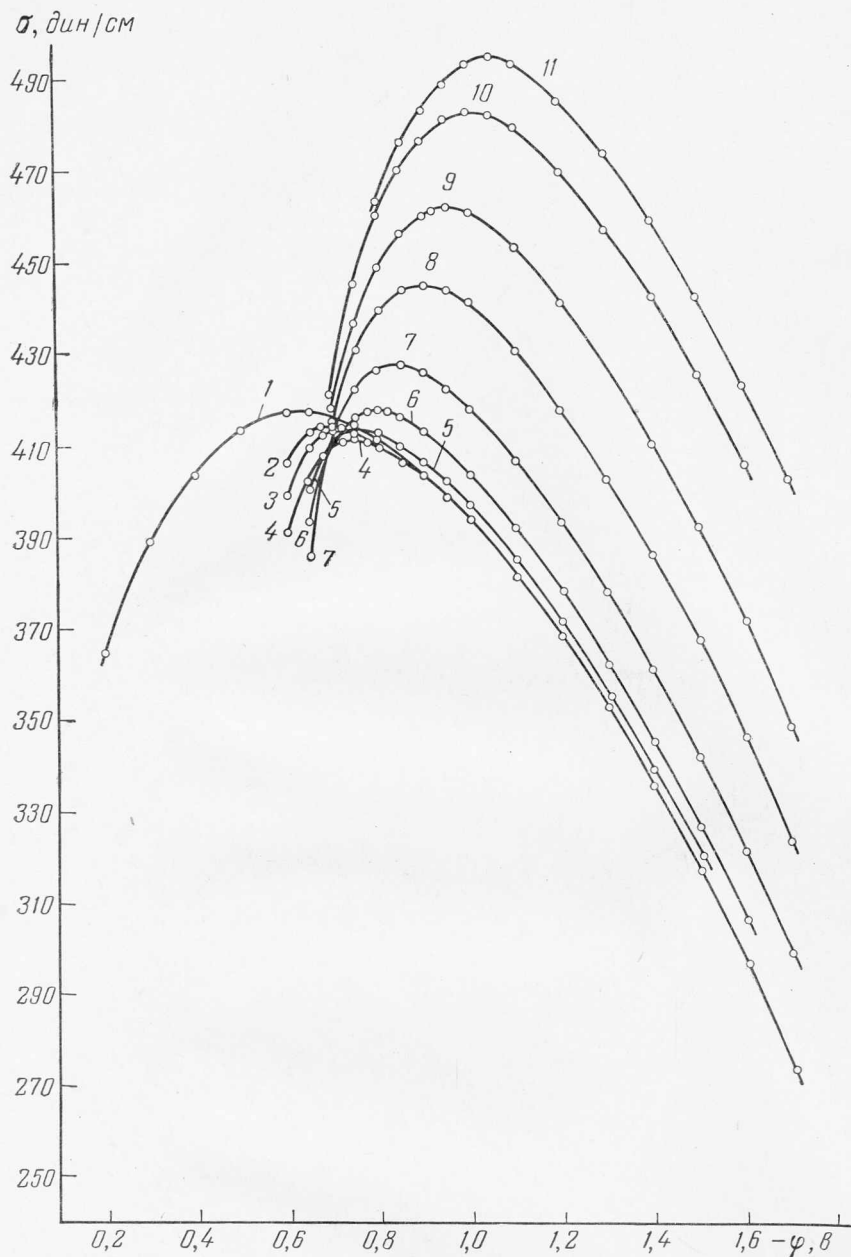


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые амальгам In (%) в 1N KBr + 0,01N H₂SO₄:
1 — 0; 2 — 0,11; 3 — 0,49; 4 — 1,14; 5 — 2,04; 6 — 4,6; 7 — 10,3; 8 — 20,0; 9 — 30,2;
10 — 48,5; 11 — 57,5

H₂SO₄ и от $-1,3$ в до $-1,9$ в в 1N Na₂SO₄ + 0,01 N КОН. В перекрывающихся интервалах потенциалов φ значения пограничного натяжения σ полностью совпадают, что говорит об отсутствии зависимости σ амальгам от pH раствора.

Как видно из рис. 1, э.к. кривые концентрированных амальгам в 1 N Na₂SO₄ не могут быть продолжены в анодной области до пересечения с кривой Hg из-за потери подвижности мениска в капилляре вследствие потери подвижности мениска в капилляре из-за образования окисной пленки на поверхности амальгамы. В разбавленной амальгаме (0,11%) измерения в растворе 1 N Na₂SO₄ оказалось возможным продолжить до более положительных потенциалов, так как окисная пленка при этих concentra-

циях In, по-видимому, не образуется. Вследствие растворения In в этой области кривая амальгамы приближается к нормальной э.к. кривой Hg в растворе неактивного электролита. Чтобы продолжить восходящую ветвь э.к. кривых, были сняты кривые всех амальгам в растворе $1\text{ N KBr} + 0,01\text{ N H}_2\text{SO}_4$ (рис. 2).

Как видно из рис. 1 и 2, введение In понижает σ амальгам по сравнению с σ ртути при малых отрицательных φ и повышает при более высоких $-\varphi$. Э.к. кривые амальгам более разбавленных, чем 2,04%, при увеличении $-\varphi$ практически сливаются с кривой Hg, не пересекаясь с ней. Э.к. кривые более концентрированных амальгам пересекаются с кривой Hg в узком интервале значений φ ($-0,69 \div -0,76$ в 1 N KBr). Точка слияния кривых разбавленных амальгам с ртутной кривой лежит катоднее точки пересечения. Положение точки пересечения зависит от состава раствора.

Максимальное пограничное натяжение $\sigma_{\max}$ при введении In сначала понижается, а затем, пройдя через минимум при концентрации In в амальгаме $c_{\text{In}} = 1,14\%$, постепенно повышается. Зависимость $\sigma_{\max}$ от c_{In} в растворе $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ приведена на рис. 3 (кривая 2). Для сравнения на этом же рисунке графически представлены зависимости измеренного в вакууме поверхностного натяжения индиевых амальгам от c_{In} , приведенная в [9] (кривая 1), и зависимость $\sigma_{\max}$ от концентрации Tl в таллиевых амальгамах по данным работы [2] (кривая 3). Кривые 1 и 2 в значительном интервале концентрации почти параллельны; к сожалению, для границы с вакуумом отсутствуют данные, относящиеся к амальгамам с более низкой концентрацией индия, которые позволили бы сравнить ход кривых 1 и 2 в области минимума на кривой 2.

Потенциал максимума э.к. кривой $\varphi_{\max}$ с возрастанием c_{In} сдвигается в сторону более отрицательных потенциалов, достигая в растворе $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ значения $-0,93\text{ в}^*$. Нисходящие ветви амальгамных э.к. кривых для амальгам до 20%-ной включительно, начиная с $-0,7 \div (-0,9)$ в, идут параллельно кривой ртути. При более высоких c_{In} (30,2 и 38,9%) участок параллельности сужается, а для 48,5 и 57,5% амальгам в исследованном нами интервале потенциалов наблюдается постоянное возрастание отрицательной величины $\Delta\sigma = (\sigma_{\text{Hg}} - \sigma_{\text{ам}})_{\varphi}$ с ростом $-\varphi$.

На рис. 4 приведены э.к. кривые 57,5% амальгамы в растворах, содержащих ряд поверхностноактивных веществ. При сопоставлении этих кривых с э.к. кривыми в таких же растворах, полученными на Hg, видно, что влияние поверхностноактивных неорганических анионов и нейтраль-

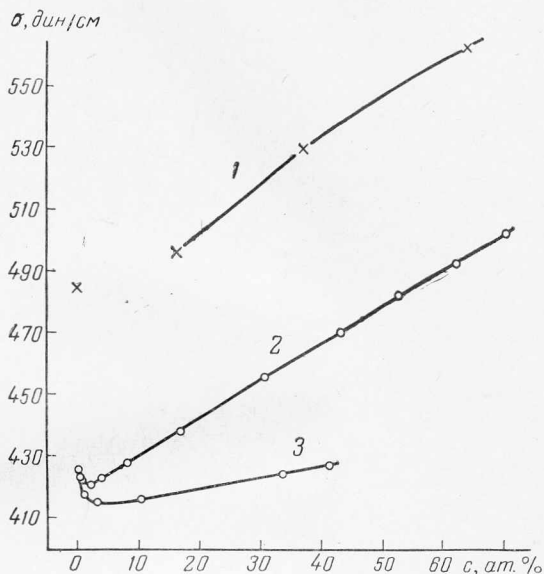


Рис. 3. σ , c -кривые амальгам In и Tl: 1 — амальгама In / вакуум; 2 — амальгама In / $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ (в максимуме э.к. кривой); 3 — амальгама Tl / $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ (в максимуме э.к. кривой, по данным [2])

* Значения $\varphi_{\max}$ в $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ для амальгам различных концентраций, полученные нами, удовлетворительно совпадают с данными работы [10], в которой т.н.з. индиевых амальгам определялись как потенциалы, при которых отсутствует ток между капельным и покоящимся амальгамными электродами в растворе $0,1\text{ M HClO}_4$.

ных органических молекул имеет тот же характер, что и на Hg, но слабее выражено. Так, сдвиг $\Phi_{\max}$, вызванный ионом J^- , от $\Phi_{\max}$ в растворе Na_2SO_4 составляет на Hg $-0,35$ в, а на 57,5% амальгаме In $-0,21$ в. В соответствии с этим имеет место некоторая зависимость величины адсорбционного эффекта от концентрации амальгамы: при переходе от 1,14% к 57,5% амальгаме в растворе KJ сдвиг $\sigma_{\max}$ и $\Phi_{\max}$ от $\sigma_{\max}$ и $\Phi_{\max}$ в 1N Na_2SO_4 уменьшается соответственно от 24 дин/см и $-0,25$ в до 20,8 дин/см и $-0,21$ в.

Обсуждение результатов. Указанные зависимости σ , $\sigma_{\max}$ и $\Phi_{\max}$ от c_{In} , Φ электрода и состава раствора аналогичны найденным для таллиевых амальгам [2].

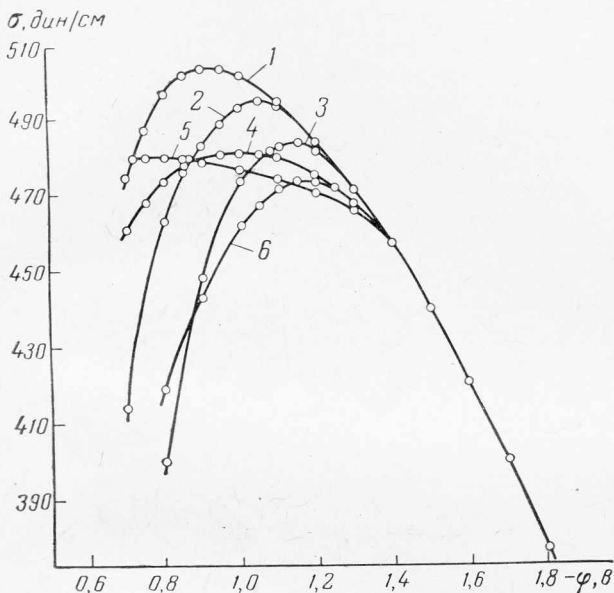


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые 57,5% амальгамы In в растворах: 1 — 1N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{N}$ H_2SO_4 (KOH); 2 — 1N KBr + 0,01N H_2SO_4 ; 3 — 1N KJ + 0,01N H_2SO_4 ; 4 — 1N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,4\text{M}$ гидрохинон; 5 — 1N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{N}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,14\text{M}$ изоамиловый спирт; 6 — 1N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M}$ тиомочевина

В работе [2] показано, что к амальгамным системам, содержащим Hg, Hg_2^{2+} , Tl, Tl^+ и другие компоненты, применима термодинамическая теория поверхностных явлений Гиббса. В случае систем, содержащих In, адсорбционное уравнение Гиббса имеет вид:

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}}d\mu_{\text{Hg}} - \Gamma_{\text{In}}d\mu_{\text{In}} - \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}d\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \varepsilon d\phi - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1)$$

где Γ_{Hg} и Γ_{In} — суммарные адсорбции соответственно Hg и In на границе раздела в виде атомов и, возможно, ионов; $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ и Γ_i — адсорбция молекул воды и других компонентов, находящихся в системе; $d\mu$ — изменения химических потенциалов, соответствующих компонентов; ε — суммарный заряд потенциалопределяющих ионов, исчезающих из раствора при увеличении поверхности раздела амальгама/раствор на 1 см^2 .

В случае достаточно разбавленных растворов и постоянства концентраций компонентов i имеем: $d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ и $d\mu_i = 0$, и уравнение (1) превращается в

$$d\sigma = \varepsilon d\phi - \Gamma_{\text{In}}d\mu_{\text{In}} - \Gamma_{\text{Hg}}d\mu_{\text{Hg}}. \quad (2)$$

Выбирая положение поверхности раздела, можно положить $\Gamma_{\text{In}} = 0$ или $\Gamma_{\text{Hg}} = 0$.

В первом случае:

$$d\sigma = \varepsilon d\varphi - \Gamma_{\text{Hg}} d\mu_{\text{Hg}}, \quad (2a)$$

во втором:

$$d\sigma = \varepsilon d\varphi - \Gamma_{\text{In}} d\mu_{\text{In}}. \quad (2б)$$

Из (2б) вытекает

$$\Gamma_{\text{In}} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{\text{In}}} \right)_{\varphi}. \quad (3)$$

Взаимное положение амальгамных и ртутной кривых указывает на адсорбцию индия на границе раздела амальгама — раствор, являющуюся функцией потенциала. Из уравнения (3) при учете взаимного расположения кривых следует, что при переходе к более отрицательным φ имеет место переход положительной адсорбции индия в отрицательную. Точка пересечения кривых соответствует нулевой адсорбции индия. Из термодинамической теории э.к. явлений на амальгамах, изложенной в [2], следует, что в случае разбавленных амальгам потенциал пересечения э.к. кривых φ_1 , связан с потенциалом нулевого заряда ртути φ_0 соотношением

$$\varphi_1 = \varphi_0 + W_0 / [C(\varphi_N - \varphi_0)S].$$

Здесь W_0 — работа адсорбции при адсорбции растворенного металла на незаряженной поверхности ртути; C — емкость двойного слоя; φ_N — потенциал нулевого заряда поверхности, заполненной адсорбированным индием; S — площадь, приходящаяся в поверхностном слое на моль адсорбированного индия. Снижение величины $|\varphi_1 - \varphi_0|$ при росте c_{In} может быть частично объяснено возрастанием емкости двойного слоя по мере передвижения точки пересечения по э.к. кривой амальгамы от нисходящей ее ветви к восходящей. Возможно, однако, что предположение о постоянстве величин W_0 и $\varphi_N - \varphi_0$ в рассматриваемом интервале концентраций амальгам не оправдывается. Смещение φ_1 от более отрицательных значений к более положительным по мере роста концентрации амальгамы наблюдается и в случае амальгам таллия, но оно сильнее выражено в случае индия.

Пользуясь уравнением (2a) можно вычислить положительную адсорбцию Hg или, что то же самое, отрицательную адсорбцию In при больших отрицательных φ , подобно тому, как это было сделано в [2] для амальгам Tl. Так как $\mu = \mu_0 + RT \ln a$, то из уравнения (2a) следует

$$\bar{\Gamma}_{\text{Hg}} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta \sigma}{2.303 \lg a_1}, \quad (4a)$$

где a_1 — активность Hg в амальгаме In, $\bar{\Gamma}_{\text{Hg}}$ среднее значение Γ_{Hg} в интервале активностей ртути от 1 до a_1 , а $\Delta \sigma$, как указано выше, является постоянной величиной для каждой из амальгам до 20% включительно, начиная с потенциалов $-0,7 \div (-0,9)$ в, и имеет значения, приведенные в таблице.

Величины $\lg a_1$ вычислялись с помощью значений активности In в индиевых амальгамах a_2 при 20°, взятых из работы [11], способом Льюиса и Рендалла [12], по которому $-\lg a_1 / N_1$ находится из площади N_2 / N_1 , $\lg a_2 / N_2$ -кривой, где N_1 и N_2 — молярные доли Hg и In. Кроме того, был произведен расчет величин $\lg a_1$ с помощью значений a_2 , полученных Батлером при выборе другого стандартного состояния металла в ртути [13]. Значения $\lg a_1$, рассчитанные по данным обеих работ, хорошо совпадают.

Данные, необходимые для расчета по уравнению (4) значений Γ_{Hg} и вычисленные $\bar{\Gamma}_{\text{Hg}}$, приведены в таблице.

% In	N_2	N_1	a_2	$\lg a_1$	$\Delta\sigma$	$\bar{\Gamma}_{\text{Hg}}$
2,04	0,0351	0,9649	0,0026	-0,017	-3,7	$3,85 \cdot 10^{-9}$
4,6	0,078	0,922	0,0074	-0,043	-9,3	$3,84 \cdot 10^{-9}$
10,3	0,167	0,833	0,026	-0,118	-25,5	$3,84 \cdot 10^{-9}$
20,0	0,304	0,696	0,1255	-0,330	-50,4	$2,71 \cdot 10^{-9}$
30,2	0,431	0,569	0,310	-0,562	-76,2 *	$2,39 \cdot 10^{-9}$
38,9	0,527	0,473	0,501	-0,755	-95,0 *	$2,23 \cdot 10^{-9}$
48,5	0,622	0,378	0,772	-1,012	-111,7 *	$1,96 \cdot 10^{-9}$
57,5	0,703	0,297	0,995	-1,231	-127,7 *	$1,84 \cdot 10^{-9}$

* $\varphi = -1,8$ в.

Для первых трех из приведенных в таблице амальгам получаем среднее значение $\bar{\Gamma}_{\text{Hg}}$, равное $3,84 \cdot 10^{-9}$ моль/см². Эта величина указывает на существование на поверхности амальгам с c_{In} от 2,04 до 10,3% включительно при больших отрицательных φ слоя толщиной $3,84 \cdot 10^{-9} \cdot 200,6/13,55 = 5,68 \cdot 10^{-8}$ см, концентрация индия в котором мала по сравнению с объемной. В случае таллиевых амальгам толщина подобного слоя равна $6,1 \cdot 10^{-8}$ см, т. е. очень близка к величине, рассчитанной для In.

Для 20% и более концентрированных амальгам величина отрицательной адсорбции In в поверхностном слое, как следует из таблицы, снижается. Это еще более резко проявляется, если вычислять из $\Delta\sigma$, $\lg a_1$ кривой не средние значения $\bar{\Gamma}_{\text{Hg}}$, а величины Γ_{Hg} , соответствующие определенному значению a_1 . Для амальгам с 50% In $\Gamma_{\text{Hg}} \approx 1,2 \cdot 10^{-9}$, т. е. уменьшается примерно в три раза по сравнению со значением в разбавленных растворах. Отрицательная работа адсорбции индия, по-видимому, недостаточно велика, чтобы полностью предотвратить проникновение индия в поверхностный слой амальгамы при возрастающей активности индия в объеме амальгамы. Возможно, что более высокие значения Γ_{Hg} можно было бы наблюдать, если бы измерения можно было продолжить до более отрицательных потенциалов. Следует также иметь в виду, что в концентрированных амальгамах большая часть ртути находится в виде интерметаллических соединений с индием. На образование интерметаллического соединения состава InHg_3 при содержании In в амальгаме 16,8% (26 ат.%) указывается в [14].

В целом э.к. поведение амальгам индия сходно с поведением амальгам таллия и, как и в последнем случае, может быть истолковано на основе предположения о дипольном характере связи Hg-In в поверхностном слое амальгамы [15, 3]. Существование такого диполя, обращенного положительным концом к объему раствора, приводит к зависимости работы адсорбции от потенциала и к переходу от положительной адсорбции индия к отрицательной по мере сдвига потенциала в сторону более отрицательных значений.

Между э.к. свойствами амальгам индия и таллия имеются, однако, количественные различия (ср. рис. 3). Таким отличием амальгам In от амальгам Tl является меньшая поверхностная активность In в амальгаме, что сказывается на величине сдвига φ_{max} в отрицательную сторону от φ_{max} на Hg. Для 33,9% амальгамы Tl сдвиг φ_{max} равен $-0,44$ в, а для равной ей по концентрации в атомных процентах 20% амальгамы In эта величина достигает лишь $-0,29$ в. Одинаковый по величине сдвиг φ_{max} , равный $-0,45$ в, наблюдается для амальгам In и Tl, имеющих концентрации, соответственно, 70,27 и 41,04 ат.%.

Другим отличием является гораздо более высокие значения σ_{max} концентрированных амальгам In по сравнению с σ_{max} для тех же концентраций амальгам Tl (рис. 3, кривые 2 и 3), что указывает на более высокое

пограничное натяжение металлического In на границе с раствором по сравнению с пограничным натяжением Tl. По данным [16], величина $\sigma_{\max}$ металлического In, определенная в расплаве электролита при 450° С, равна 523 *дин/см*.

Поступила
28 ноября 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Rothmund, Z. phys. Chem., **15**, 1 (1894); G. Gouy, Ann. phys. (9), **6**, 25 (1916); Christiansen, Drud. Ann., **16**, 382 (1905).
2. A. Frumkin, A. Gorodetskaja, Z. phys. Chem., **136**, 451 (1928).
3. A. Frumkin, Surface Phenomena in Chemistry and Biology, Pergamon Press, 1958, p. 189.
4. А. Фрумкин, Н. Поляновская. Ж. физ. химии, **32**, 157 (1958).
5. Л. Козин. Тр. Ин-та Хим. наук КазССР, **9**, 101 (1962).
6. Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, М., 1960, стр. 130.
7. Б. Дамаскин, Н. Николаева-Федорович. Руководство к задачам спец-практикума по электрохимии, Изд. МГУ, 1963, стр. 47.
8. А. Фрумкин, Н. Поляновская, Н. Григорьев. Докл. АН СССР, **157**, 1455 (1964).
9. D. Olsen, D. Johnson, J. Phys. Chem., **67**, 2529 (1963).
10. J. Butler, A. Makrides, Trans. Faraday Soc., **60**, 1664, (1964).
11. Л. Козин, Тр. Ин-та Хим. наук АН КазССР, **9**, 81 (1962).
12. Г. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, 1936, стр. 211.
13. J. Butler, J. Phys. Chem., **68**, 1828 (1964).
14. Л. Козин, Тр. Ин-та Хим. наук АН КазССР, **9**, 71 (1962).
15. А. Фрумкин, А. Титиевская, Ж. физ. химии, **31**, 485 (1957).
16. В. Кузнецов, Л. Загайнова, Ж. физ. химии, **35**, 1640 (1961).