

УДК 541.13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧЕК НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

Измерена дифференциальная емкость на капельном галлиевом электроде (чистота галлия 99,9998%) в разбавленных растворах $\text{HCl} + \text{KCl}$, $\text{HCl} + \text{KBr}$, $\text{HCl} + \text{KJ}$, $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ при частотах от 300 гц до 30 кгц.

На кривых дифференциальной емкости галлия имеется минимум, глубина которого зависит от концентрации электролита. В растворах анионов галоидов минимум появляется в более крепких растворах, чем на ртути, что объясняется меньшей адсорбируемостью их на галлии и более высокими значениями емкости плотного слоя.

Положение минимума в разбавленных растворах анионов галоидов и ClO_4^- совпадает и соответствует потенциалу нулевого заряда галлия в воде. Полученное значение потенциала нулевого заряда совпадает с величиной, определенной из электрокапиллярных кривых.

Проведен расчет емкости плотного слоя в растворах HClO_4 разной концентрации. Показано, что при малых зарядах поверхности галлия емкость плотного слоя существенно меняется с концентрацией ClO_4^- в растворе.

Как следует из теории двойного электрического слоя потенциал нулевого заряда (п.н.з.) может быть найден по положению минимума на кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах неадсорбирующихся или слабо адсорбирующихся электролитов [1-4]. Количественное сравнение теории двойного электрического слоя с экспериментом проводилось только для ртутного электрода и электрода из амальгамы таллия [5, 6].

П.н.з. на галлии в 1 *N* растворах был измерен ранее методом электрокапиллярных кривых [7, 8]. Нами [9] п.н.з. на галлии был определен по методу Грэма [10] путем интегрирования емкостных кривых; п.н.з., найденные этими двумя термодинамическими методами, совпадают. Полученные значения п.н.з. было интересно сравнить со значениями, определенными по положению минимума емкости в разбавленных растворах, т. е. методом, основанным на не термодинамических представлениях. Данные, полученные различными методами, должны, очевидно, относиться к растворам одинакового состава и концентрации.

Кривые дифференциальной емкости были измерены в настоящей работе на капельном галлиевом электроде в разбавленных растворах состава: $x \text{HCl} + y \text{KCl}$, $x \text{HCl} + y \text{KBr}$, $x \text{HCl} + y \text{KJ}$ и $x \text{HClO}_4 + y \text{NaClO}_4$. Измерения в разбавленных растворах анионов галоидов нам представлялись интересными также и потому, что адсорбция их на галлии меньше, чем на ртути [8, 9], и можно было предполагать, что на кривых дифференциальной емкости на галлии минимум появится в более концентрированных растворах, чем это имеет место на ртути. Измерения в растворах, содер-

жащих ClO_4^- , представляли интерес и в связи с тем, что по данным электрокапиллярных измерений ClO_4^- адсорбируется на галлии отрицательно, в то время как на ртути адсорбция его положительна.

Методика измерения дифференциальной емкости существенно не отличалась от описанной в [9]. Как было показано в [11], в случае разбавленных растворов, вследствие большого омического сопротивления, особое значение имеет симметричное расположение рабочего электрода относительно вспомогательного. Этому вопросу было уделено специальное внимание. С целью устранения экранировки капли краями капилляра, поверхность последнего шлифовалась на конус; внешний диаметр

конца капилляра составлял 1 мм. Доказательством того, что вышеуказанные причины дисперсии емкости были исключены, служила независимость емкости в 0,008 N HClO_4 от частоты переменного тока. Максимальные сопротивления в наших

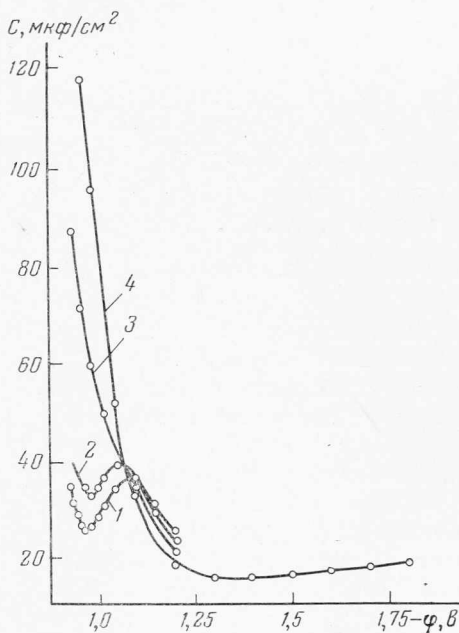


Рис. 1

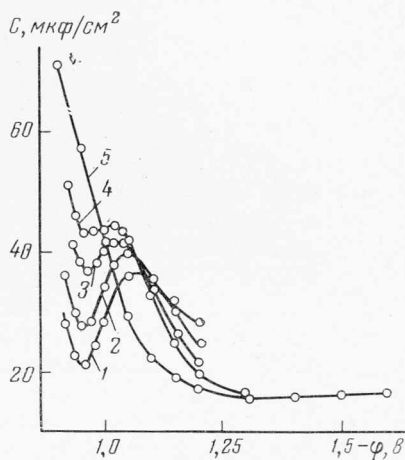


Рис. 2

Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости в растворах $x\text{HCl} + y\text{KCl}$ в зависимости от потенциала электрода: 1 — $x = 0,006$ N, $y = 0$; 2 — $x = 0,01$ N, $y = 0$; 3 — $x = 0,008$ N, $y = 0,042$ N; 4 — $x = 0,008$ N, $y = 0,092$ N

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в растворах $x\text{HClO}_4 + y\text{NaClO}_4$ в зависимости от потенциала электрода: 1 — $x = 0,01$ N, $y = 0$; 2 — $x = 0,008$ N, $y = 0,012$ N; 3 — $x = 0,008$ N, $y = 0,042$ N; 4 — $x = 0,008$ N, $y = 0,092$ N; 5 — $x = 0,01$ N, $y = 1$ N

измерениях не превышали 400 ом. Реактивы готовились так же, как и в [9]. Чистота галлия соответствовала 99,9998%. Опыты проводились при 32° С. Электродом сравнения служил нормальный каломельный электрод. Измерения в области минимума проводились в подкисленных растворах в связи с необходимостью снятия окисной пленки с поверхности галлия, с одной стороны, и уменьшения скорости анодного растворения его — с другой.

При концентрации кислоты ниже 0,006 N емкость в минимуме повышалась и начинала зависеть от частоты переменного тока. Сам минимум сдвигался при этом в отрицательную сторону. Кривые дифференциальной емкости на галлии в растворах $x\text{HCl} + y\text{KCl}$ разной концентрации приведены на рис. 1, в растворах $x\text{HClO}_4 + y\text{NaClO}_4$ — на рис. 2. На рис. 3 сопоставлены кривые дифференциальной емкости в растворах, содержащих Cl^- , Br^- и I^- в одной и той же концентрации 10^{-3} N.

Как видно из рис. 1, минимум на кривой дифференциальной емкости в растворах $x\text{HCl} + y\text{KCl}$ наиболее ярко выражен в 0,006 N HCl ($C_{\min} \approx 26$ мкФ/см²), постепенно исчезает с увеличением концентрации и в 0,1 N растворе полностью отсутствует. Зависимость глубины минимума от концентрации указывает на его связь с диффузностью двойного слоя вблизи точки нулевого заряда. Смещение потенциала минимума в сторону отрицательных значений с ростом концентрации указывает на адсорбцию аниона Cl^- в этих растворах.

Как упоминалось выше, адсорбция анионов галоидов на галлии слабее выражена, чем на ртути. Измерения емкости в разбавленных растворах Cl^- , Br^- и I^- ионов подтверждают этот вывод. Как было показано [12], специфическая адсорбция снижает диффузность двойного слоя и увеличивает тем самым емкость в минимуме. В результате на ртути в присутствии анионов Br^- и I^- минимум наблюдается только в очень разбавленных растворах — 10^{-3} N KBr и 10^{-5} N KI ; по [12] исчезает в растворах 10^{-2} N и, соответственно, 10^{-4} N . На галлии из-за меньшей адсорбируемости анионов галоидов емкость диффузной части двойного слоя должна возрастать слабее, чем на ртути, и минимум появляться, соответственно, при более высоких концентрациях. Этому, кроме того, должно способствовать более высокое значение емкости плотной части двойного слоя на галлии. Действительно, как видно из рис. 3, на галлии в 10^{-3} N растворе KI наблюдается минимум. При переходе от I^- к Cl^- той же концентрации емкость в минимуме из-за уменьшения адсорбируемости анионов в том же ряду падает, а сам минимум сдвигается в сторону положительных значений потенциала.

Кривая дифференциальной емкости в растворе $0,09 \text{ N} + 0,01 \text{ N HClO}_4$ (рис. 2) имеет слабо выраженный минимум вблизи п.н.з., тогда как в случае ртути в растворе той же концентрации специфически неактивного аниона F^- минимум отсутствует. В $0,1 \text{ N}$ растворе NaF минимум вблизи п.н.з. наблюдается также на 40% амальгаме таллия, и в этом случае емкость плотной части двойного слоя выше, чем на ртути.

Значение емкости в минимуме в растворах $x\text{HCl} + y\text{KCl}$ и $x\text{HClO}_4 + y\text{NaClO}_4$ разной концентрации

C , мкф/см ²	0,006 N	0,01 N	0,05 N	0,1 N
Cl^-	26,0	33,0	—	—
ClO_4^-	19,0	20,9	37	43,4

минимума в разбавленном растворе Cl^- ($-0,98 \text{ в}$) и может быть принят за нулевую точку галлия в воде, не искаженную специфической адсорбцией анионов.

Следует отметить, что найденный нами потенциал минимума дифференциальной емкости в разбавленных растворах Cl^- и ClO_4^- близок к значению п.н.з. $\phi_0 \approx 0,98 \text{ в}$, полученному методом электрокапиллярных кривых А. М. Морозовым в Институте электрохимии АН СССР.

Грэмом [11] было показано, что при отсутствии специфической адсорбции анионов емкость плотного слоя C_T является функцией заряда поверхности электрода ϵ , не зависящей от концентрации электролита c в растворе. В этих условиях дифференциальная емкость электрода может быть представлена как результат последовательного соединения двух конденсаторов, эквивалентных плотной и диффузной частям двойного слоя.

$$1/C = (1/C_T) + (1/C_D),$$

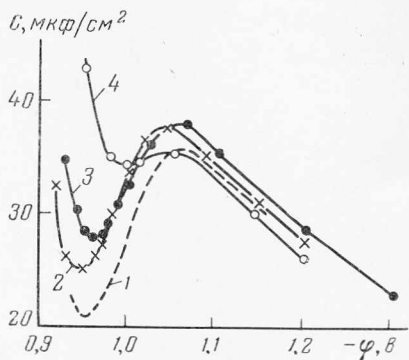


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости в зависимости от потенциала электрода в растворах: 1 — $0,008 \text{ N HClO}_4$; 2 — $0,008 \text{ N HClO}_4 + 0,001 \text{ N KCl}$; 3 — $0,008 \text{ N HClO}_4 + 0,001 \text{ N KBr}$; 4 — $0,008 \text{ N HClO}_4 + 0,001 \text{ N KI}$

В растворах $x \text{ HClO}_4 + y \text{ NaClO}_4$ той же концентрации, что и в $x \text{ HCl} + y \text{ KCl}$, емкость в минимуме меньше, а потенциал минимума несколько сдвинут в сторону положительных значений (рис. 1 и 2, таблица). Однако в сильно разбавленных растворах потенциал $-0,97 \text{ в}$, при котором находится минимум, близок к потенциалу

где C — общая измеряемая емкость и C_D — емкость диффузного слоя, которую для 1 — 1-валентного электролита нетрудно рассчитать по уравнению (2) (см. [13])

$$C_D = 19,49/\sqrt{137,8 c + \varepsilon^2} \quad (2)$$

Нами была предпринята попытка проверить применимость представления Грэма о независимости C_T от концентрации раствора, хорошо подтвержденного для ртути, к галлиевому электроду в растворах $x \text{ HClO}_4 + y \text{ NaClO}_4$ путем расчета C_T для разных концентраций ClO_4^- . По измерению пограничного натяжения в концентрированных растворах А. М. Морозовым было показано, что ClO_4^- повышает пограничное натяжение при п.н.з. и, следовательно, не адсорбируется специфически. Для проведения расчета экспериментальные кривые дифференциальной емкости выражались в зависимости от заряда поверхности, причем заряд, соответствующий данному потенциалу, находился графическим интегрированием по формуле:

$$\varepsilon = \int_0^{\psi} C d\varphi. \quad (3)$$

Рис. 4. Зависимость емкости плотного слоя C_T от заряда поверхности ε в растворах: 1 — 0,09 N $\text{NaClO}_4 + 0,01 \text{ N HClO}_4$, 2 — 0,01 N $\text{HClO}_4 + 0,025 \text{ N NaClO}_4$, 3 — 0,02 N HClO_4 , 4 — 0,01 N HClO_4

емкости и рассчитанных для данных концентраций C_D определялась емкость плотного слоя C_T . Результаты расчета приведены на рис. 4. Как видно, на галлии при малых зарядах C_T существенно меняется с концентрацией ClO_4^- в растворе.

Однако изменение емкости плотного слоя на галлии в растворах ClO_4^- существенно отличается от аналогичного изменения на ртути в случае специфической адсорбции анионов. Действительно, в этом случае сама эквивалентная схема двух последовательно соединенных конденсаторов (уравнение (1)) становится неверной и должна быть заменена схемой Деванатхана [13]. Формальный расчет по уравнению (1) приводит либо к возрастанию емкости плотного слоя с увеличением концентрации аниона, либо даже к $C_T < 0$. В случае галлия C_T с увеличением концентрации ClO_4^- падает. Такой эффект можно объяснить нарушением структуры адсорбированного слоя молекул воды анионами ClO_4^- [9].

На рассчитанных кривых $C_T - \varepsilon$ имеются минимумы, которые совпадают с потенциалом нулевого заряда. Это указывает, что исправление на диффузность двойного слоя в использованном нами методе расчета, проведено не полностью, и ставит под сомнение количественную применимость уравнения (2) к диффузному слою в случае галлия, возможно, вследствие распространения нарушения структуры воды на большее расстояние от поверхности металла, чем в случае ртути. Возможно также, что эквивалентная схема, лежащая в основе уравнения (1), требует поправок в случае галлия. Этот вопрос должен быть исследован в дальнейшем.

Поступила
29 июня 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Лейкис, Б. Н. Кабанов, Тр. ин-та физ. химии АН СССР, вып. 6, 5 (1957).
2. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **22**, 925 (1948); **24**, 337 (1950).
3. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, Докл. АН СССР, **109**, 586 (1956); Ж. физ. химии, **31**, 1992 (1957); Докл. АН СССР, **114**, 826 (1954).
4. Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, Докл. АН СССР, **99**, 805 (1954).
5. D. C. Grahame, Chem. Rev., **41**, 441 (1947).
6. Л. И. Богуславский, Б. Б. Дамаскин, Ж. физ. химии, **34**, 2099 (1960).
7. Ш. З. Муртазаев, А. В. Городецкая, Acta physicochimica URSS, **4**, 75 (1936).
8. А. Н. Фрумкин, Н. С. Поляновская, Н. Б. Григорьев, Докл. АН СССР, **157**, 145 (1964).
9. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, **157**, 1957 (1964).
10. D. C. Grahame, E. M. Coffin, I. J. Cummings, M. A. Poth, J. Chem. Phys., **74**, 1207 (1952).
11. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 301 (1946).
12. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **17**, 295 (1943).
13. M. A. Devanathan, Trans. Faraday Soc., **50**, 373 (1954).