

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГАЛЛИЙ — РТУТЬ

Н. С. Поляновская, А. Н. Фрумкин

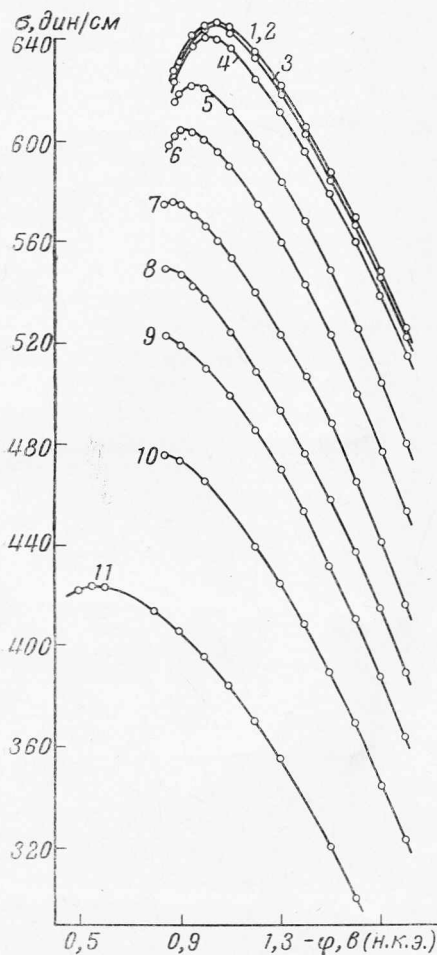
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

В настоящее время имеется ряд работ, посвященных изучению электрокапиллярного поведения жидкого галлия [1-4]. Значительный интерес представляет также изучение электрокапиллярных свойств бинарных систем, содержащих галлий, в результате которого могут быть получены сведения о поверхностном составе жидких электронов подобного рода. Сведения о структуре поверхностного слоя амальгам галлия и индия содержатся в [5, 6]. С другой стороны, электрокапиллярное изучение галлия, содержащего примеси других металлов, представляет интерес связи с обнаруженным в [3] явлением значительной зависимости электрокапиллярных свойств галлия от степени его чистоты.

В качестве объекта исследования нами выбрана система галлий — ртуть. Согласно литературным данным [7], растворимость ртути в галлии при 35°С составляет 6,1 весовых (соответственно 2,27 атомных) процентов. В работе использовался металлический галлий чистоты 99,9998% и дважды перегнанная ртуть. Ртуть растворялась в

галлия под обескислороженным раствором 0,1 N KOH; полученная смесь оставлялась в атмосфере водорода на ночь для гомогенизации.

Измерение электрокапиллярных (ЭК) кривых производилось с помощью капиллярного электрометра Гуи уменьшенных размеров, сконструированного ранее [3] для снятия ЭК кривых на чистом галлии. Внутренний диаметр конического капилляра на срезе составлял около 60 мк. Заполнение электрометра галлием производилось по методу, исключавшему попадание окисленного металла в рабочую часть капилляра. Измерения проводились при 36° С. Константа электрометра К, с помощью которой



Электрокапиллярные кривые галлия с добавками ртути (ат. %): 1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,004; 4 — 0,03; 5 — 0,18; 6 — 0,36; 7 — 0,70; 8 — 1,06; 9 — 1,43; 10 — 2,18; 11 — 100,0

наблюдается понижение σ , а, начиная с добавки в 0,18%, также и сдвиг электрокапиллярного максимума в сторону более положительных значений. Понижение максимального пограничного натяжения $\sigma_{\max}$ на галлии, содержащем 2,18% Hg, по сравнению с $\sigma_{\max}$ чистого галлия достигает 170 дин/см. Сдвиг потенциала нулевого заряда φ_0 системы Ga + 1,06% Hg от φ_0 чистого Ga составляет 0,2 в. Последняя величина является приближенной, так как измерения в анодной области не удалось продолжить до потенциалов, более положительных, чем φ_0 .

Наши данные по потенциалам нулевого заряда систем Ga + Hg не согласуются с данными Батлера [11], получившего методом измерения тока, текущего на каплю, в растворе 0,1 N HClO₄ для системы Ga + 1,64% Hg (I) значение $\varphi_0 = -0,87$ в. Как видно из рисунка, в растворе 1 N KCl

производился пересчет измеряемых эффективных высот столба галлия на значения пограничного натяжения σ , определялась аналогично описанному в [3]. Плотность галлия с добавками ртути d рассчитывалась в предположении аддитивности. Для галлия значение плотности при 36° С, равное 6,090, взято из работ [8-10]. Плотность ртути при 36° С, согласно табличным данным, составляет 13,51. Полученное значение d для Ga + 2,09 ат. % Hg хорошо совпадает с приведенной в [11] величиной, определенной для этой системы с помощью пикнометра (соответственно 6,289 и 6,283). Чтобы продолжить измерения как можно дальше в анодную и катодную стороны, чему мешают соответственно образование окисной пленки на галлии и выделение водорода, так же, как и в работе [3], разные участки каждой ЭК кривой снимались в растворах различной кислотности: от -1,8 до -1,5 в в 1 N KCl, подщелоченном раствором KOH до 0,01 N; от -1,6 до -1,05 в в 1 N KCl, подкисленным соляной кислотой до 0,001 N, и от -1,2 до -0,84 в в KCl, подкисленном до 0,1 N. Продолжить измерения в область более положительных потенциалов с помощью дальнейшего увеличения кислотности не удалось из-за значительного выделения газовых пузырьков в капилляре.

На рисунке приведены ЭК кривые галлия с добавками ртути в концентрации от 0,001 до 2,18 ат. % в подкисленном и подщелоченном растворах 1 N KCl (потенциалы даны по нормальному каломельному электроду). Как видно из рисунка, примесь ртути в концентрации 0,001% не влияет на величину пограничного натяжения галлия. При дальнейшем увеличении концентрации ртути в галлии на-

на $\text{Ga} + 1,43\% \text{ Hg}$ (II) φ_0 лежит при более положительном потенциале, тогда как, исходя из большей адсорбируемости Cl^- по сравнению с ClO_4^- на галлии и учитывая смещение φ_0 в положительную сторону по мере увеличения концентрации Hg в Ga , φ_0 системы I должно было бы лежать положительнее, чем φ_0 системы II. Снижение ЭК кривых по мере увеличения содержания ртути в галлии говорит о положительной адсорбции Hg на поверхности сплава в исследованной области потенциалов. ЭК кривые галлия и галлия с добавками ртути обрываются в анодной области слишком рано для того, чтобы можно было говорить о точке их пересечения. Такое пересечение ЭК кривых наблюдалось на сплавах $\text{Cd} - \text{Sn}$ [12] и $\text{Te} - \text{Bi}$ [13] и указывало на переход положительной адсорбции соответственно Sn и Bi в поверхностном слое сплава в отрицательную при сдвиге потенциала в сторону более положительных значений. Возможно, что в случае $\text{Ga} + \text{Hg}$ точка пересечения лежит в области потенциалов более положительных, чем те, при которых возможны электрокапиллярные измерения в данной системе.

Из данных зависимости пограничного натяжения от концентрации ртути в галлии при постоянном потенциале можно вычислить величину положительной адсорбции Hg на поверхности сплава, применив уравнение адсорбционной изотермы Гиббса $\Gamma_{\text{Hg}} = -\frac{1}{RT}(\partial\sigma / \partial \ln a_{\text{Hg}})_{\varphi}$, где Γ_{Hg} — поверхностный избыток Hg по отношению к галлию, a_{Hg} — активность ртути в галлии. В известной нам литературе нет сведений о величинах a_{Hg} . Результаты определений активности ртути в галлии и расчет величины Γ_{Hg} в системе $\text{Ga} + \text{Hg}$ будут опубликованы в следующем сообщении.

Поступила
7 февраля 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, A. Gorodetskaja, Z. phys. Chem., **136**, 215 (1928).
2. A. Murtazajew, A. Gorodetskaja, Acta physicochim. URSS, **4**, 75 (1936).
3. А. Фрумкин, Н. Поляновская, Н. Григорьев, Докл. АН СССР, **157**, 1455 (1964).
4. А. Морозов, Н. Григорьев, И. Багоцкая, Электрохимия, **2**, 1235 (1966).
5. J. Butler, J. Electroanal. Chem., **9**, 149 (1965).
6. J. Butler, J. Phys. Chem., **69**, 3817 (1965).
7. С. Яценко, Е. Дружинина, Ж. неорган. химии, **6**, 1902 (1961).
8. G. Mack, J. Davis, F. Bartell, J. Phys. Chem., **45**, 846 (1941).
9. W. Hoather, Proc. phys. Soc., **48**, 70 (1936).
10. K. Spells, Pr. phys. Soc., **48**, 308 (1936).
11. J. Butler, J. Phys. Chem., **70**, 4051 (1966).
12. В. Кузнецов, В. Кочергин, М. Тищенко, Е. Позднышева, Докл. АН СССР, **92**, 1197 (1953).
13. В. Кузнецов, И. Попова, Л. Дуплина, Ж. физ. химии, **36**, 880 (1962).