

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ГАЛЛИЙ — ИНДИЙ

Н. С. Поляновская, А. Н. Фрумкин

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

В продолжение работы по изучению электрокапиллярного поведения двойных систем, содержащих галлий [1], исследован сплав галлия с индием эвтектического состава (содержание индия 16,7 ат.%, температура плавления $15,73^\circ$ [2]). В работе использовали галлий и индий чистоты соответственно 99,9998% и 99,999%. Смесь готовили растворением индия в галлии при незначительном нагревании под обескислороженным раствором $\sim 0,1$ N KOH и хранили в отдельном резервуаре в атмосфере водорода. Измерение электрокапиллярных (ЭК) кривых производили с помощью капиллярного электрометра Гуи, применявшегося в [1]. Заполнение электрометра сплавом производили по методу, исключавшему попадание окисленного металла в рабочую часть капилляра. Удельный вес сплава определяли с помощью пикнометра. Измерения проводились при 36° , что соответствовало условиям выполненных ранее [3] измерений на чистом галлии. В качестве электрода сравнения применяли нормальный каломельный электрод. Концентрации сплавов даны в атомных процентах. Разные участки ЭК кривой, как и в [3] и [1], снимали в растворах различной кислотности: от $-0,8$ до $-1,2$ в в растворах солей, подкисленных до $0,1$ N; от $-1,05$ до $-1,6$ в в растворах солей, подкисленных до $0,001$ N и от $-1,5$ до $-1,8$ в в растворах, подщелоченных KOH до $0,01$ N. Подкисление производили кислотой с тем же анионом за исключением раствора KI, который подкислялся соляной кислотой.

На рис. 1 приведены ЭК кривые сплава галлий — индий в 1 N растворах KCl, KI, K_2SO_4 , $NaClO_4$, а также в растворах 1 N KCl с добавками изоамилового спирта, фенола и гидрохинона. Для сравнения на рис. 2 приведены кривые в аналогичных растворах, полученные на галлии [3]*. Как видно из рис. 1 и 2, при добавлении индия к галлию максимальное пограничное натяжение $\sigma_{\max}$ последнего сильно понижается, приближаясь для исследованного сплава к $\sigma_{\max}$ чистого индия**. Этот эффект указыва-

* ЭК-кривые в растворах, содержащих фенол и гидрохинон, измерены только на галлии чистоты 99,996% ($\sigma_{\max}$ в 1 N KCl 603 дин/см) и в [3] не приведены.

** Величину $\sigma_{\max}$ индия в водном растворе можно приблизительно оценить, экстраполируя приведенные в [4] значения $\sigma_{\max}$ амальгам до чистого In. По этим данным $\sigma_{\max}$ в 1 N Na_2SO_4 при 20° равно $525-530$ дин/см. Следует отметить, что величины $\sigma_{\max}$ для Ga и In в расплаве LiCl + KCl при 450° (соответственно 650 дин/см и 525 дин/см) [5, 6] очень близки к значениям $\sigma_{\max}$ в водных растворах.

ет на значительную поверхностную активность индия по отношению к галлию и приближение поверхностного слоя сплава к состоянию, близкому к насыщению индием. Потенциалы ЭК максимума $\varphi_{\max}$ галлия и сплава галлий — индий в растворах неактивного и малоактивных электролитов практически совпадают, что, очевидно, является следствием близости значений потенциалов нулевого заряда (п.н.з.) галлия и индия. Действительно, по данным [5] п.н.з. In в водном растворе хлорид-иона равен $-1,03 \div -1,08$ в (н.к.э.).

При сопоставлении ЭК-кривых, полученных на сплаве Ga — In, с кривыми в растворах, содержащих те же вещества, на галлии и на ртути (рис. 3), видно, что ЭК свойства сплава приближаются к ЭК свойствам ртути и значительно отличаются от свойств галлия. Так, гораздо менее крутой наклон положительной ветви ЭК кривой сплава по сравнению с наклоном кривых чистого галлия свидетельствует об уменьшении емкости двойного электрического слоя C на сплаве в области не слишком отрицательных потенциалов, что находится в соответствии с данными по зависимости заряда поверхности q от потенциала φ для 19,2%-ного сплава индия с галлием, полученными в [7]*. Адсорбируемость поверхностно-активных анионов и нейтральных органических молекул, выраженная на галлии значительно слабее, чем на ртути [3], значительно повышается на сплаве галлий — индий, что особенно видно на величине смещения $\varphi_{\max}$. Так, при переходе от сульфатных к иодидным растворам сдвиг $\varphi_{\max}(\Delta\varphi_{\max})$ составляет $-0,37$ в на Hg, $-0,25$ в на Ga — In и $-0,18$ в на Ga.

Изменение поверхностной активности анионов в ряду $\text{SO}_4^{2-} < \text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, характерное для ртути и нарушенное в случае галлия аномальным поведением иона ClO_4^- , восстанавливается на сплаве, что видно из сравнения рис. 1, 2 и 3. Действительно, на Ga — In, как и на Hg, а также на амальгамах In [10], анион ClO_4^- является поверхностно-активным, тогда как на Ga в достаточно концентрированных растворах он обладает отрицательной адсорбируемостью [3, 11]. Следует отметить, что, по данным [10], специфическая адсорбция ClO_4^- на концентрирован-

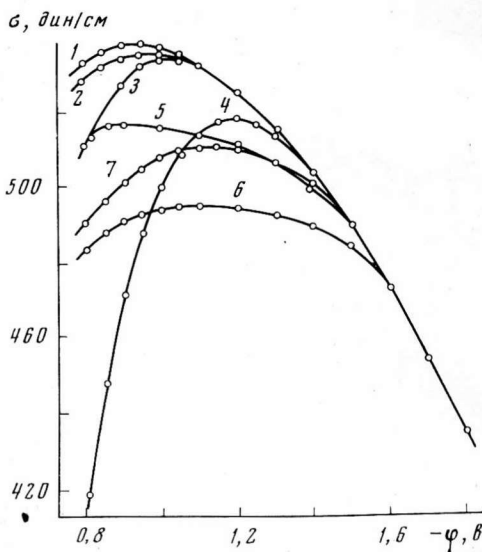


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые сплава галлий — индий в растворах: 1 — 1 N K_2SO_4 ; 2 — 1 N NaClO_4 ; 3 — 1 N KCl ; 4 — 1 N KI ; 5 — 1 N KCl + 0,1 M изоамиловый спирт; 6 — 1 N KCl + 0,5 M фенол; 7 — 1 N KCl + 0,5 M гидрохинон

* Авторы работы [7] считают, что непосредственные измерения емкости и пограничного натяжения на галлии, а также его сплавах, недостаточно надежны вследствие протекания фарадеевского тока растворения галлия и выделения водорода в области п.н.з. Однако q , φ -кривые [7], полученные анализом потенциостатических кривых ток — время на быстрокапающем галлиевом электроде, хорошо совпадают с результатами интегрирования экспериментальных значений C на галлии работы [8]. Кроме того, п.н.з. как галлия, так и сплава галлий — индий в растворе перхлорат-иона [7] согласуются с соответствующими величинами, определенными по минимуму C в [9] и максимуму ЭК-кривых в настоящей работе. Некоторая разница концентраций сплава в [7] и настоящей работе не имеет существенного значения, так как положение п.н.з. при переходе от галлия к 16,7%-ному сплаву в растворе NaClO_4 не изменяется и нет оснований ожидать его заметного изменения при дальнейшем увеличении содержания In в Ga до 19,2%.

ной амальгаме индия меньше, чем на ртути. Значительное увеличение поверхностной активности на сплаве наблюдается также в случае нейтральных органических молекул. Так, смещения σ_{max} и φ_{max} , вызываемые молекулами изоамилового спирта, равны соответственно 10 дин/см и +0,08 в для галлия и 17,4 дин/см и +0,13 в для сплава галлий — индий.

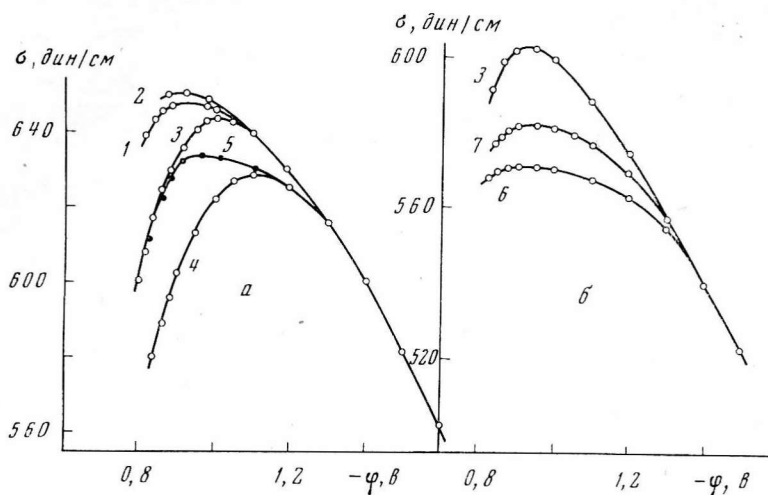


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые галлия в растворах: 1 — 1 N K_2SO_4 ; 2 — 1 N NaClO_4 ; 3 — 1 N KCl ; 4 — 1 N KI ; 5 — 1 N KCl + 0,1 M изоамиловый спирт; 6 — 1 N KCl + 0,5 M фенол; 7 — 1 N KCl + 0,5 M гидрохинон. Чистота галлия: а — 99,9998%; б — 99,996%

Сходство ЭК свойств сплава галлий — индий и ртути проявляется также в ЭК поведении ароматических соединений на этих границах. Как известно, на положительно заряженной поверхности ртути имеет место π -электронное взаимодействие между поверхностью металла и ароматическими молекулами, обуславливающее их адсорбцию, хотя последняя в случае фенола при больших положительных зарядах поверхности

ослаблена сильным отталкиванием между молекулами $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ [12]. Из формы ЭК-кривых (рис. 2) следует, что в случае галлия π -электронное взаимодействие проявляется очень незначительно, что может быть объяснено наличием на поверхности галлия прочного слоя хемосорбированных молекул воды. Сравнение рис. 1 и 3 показывает, что поведение фенола на поверхности сплава Ga — In приближается к его поведению на ртути. Сдвиг φ_{max} , отсутствующий в случае галлия, составляет —0,085 в на сплаве. Еще отчетливее выражен сдвиг φ_{max} в сторону отрицательных потенциалов в присутствии гидрохинона.

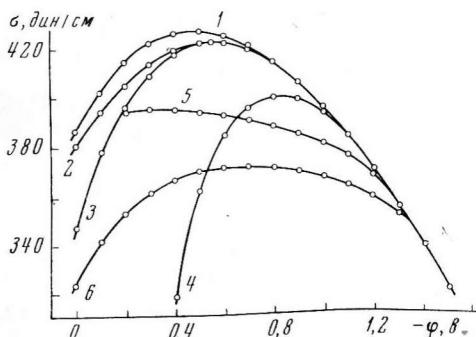


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые на ртути в растворах: 1 — 1 N Na_2SO_4 ; 2 — 1 N NaClO_4 ; 3 — 1 N KCl ; 4 — 1 N KI ; 5 — 1 N KCl + 0,1 M изоамиловый спирт; 6 — 1 N KCl + 0,5 M фенол

Полученные данные указывают на отличие строения двойного электрического слоя на сплаве Ga — In от его строения на Ga и приближение к строению двойного слоя на ртути. Это предположение находится в соответствии с результатами сравнения величин выигрыша свободной энергии при смачивании незаряженной поверхности металла водой W для галлия,

индия и ртути. Величину W для индия можно рассчитать, приняв поверхностное натяжение индия приближенно равным $595\text{--}600 \text{ эрг/см}^2$ *. Полученное значение W , равное 135 эрг/см^2 , оказывается существенно меньше, чем для галлия ($180\text{--}190 \text{ эрг/см}^2$), и лишь несколько больше, чем для ртути (125 эрг/см^2) [3]. Для количественных выводов о сравнительном строении двойного электрического слоя на галлии, сплаве галлий — индий и ртути необходимы экспериментальные измерения емкости сплава, которые предполагается провести в дальнейшем.

Поступила
19 мая 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Поляновская, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **3**, 1129 (1967).
2. W. Svirbely, S. Selis, J. Phys. Chem., **58**, 33 (1954).
3. А. Н. Фрумкин, Н. С. Поляновская, Н. Б. Григорьев, Докл. АН СССР, **157**, 1455 (1964).
4. Н. С. Поляновская, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **1**, 538 (1965).
5. В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова, Ж. физ. химии, **35**, 1640 (1961).
6. В. А. Кузнецов, цит. по Electrochim. Acta, **10**, 793 (1965).
7. J. Butler, M. Meehan, J. Phys. Chem., **70**, 3582 (1966).
8. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, **157**, 957 (1964).
9. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, Электрохимия, **2**, 329 (1966).
10. J. Butler, J. Phys. Chem., **70**, 2312 (1966).
11. А. М. Морозов, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, Электрохимия, **2**, 1235 (1966).
12. Б. Дамаскин, В. М. Герович, И. П. Гладких, Р. И. Каганович, Ж. физ. химии, **38**, 2495 (1964).
13. D. Olsen, D. Johnson, J. Phys. Chem., **67**, 2529 (1963).

* Эта величина определена экстраполяцией приведенных в [13] значений поверхностного натяжения амальгам индия в вакууме при 25° до чистого индия.