

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. А. ИОФА, Э. И. ЛЯХОВЕЦКАЯ и К. ШАРИФОВ

**ВЛИЯНИЕ ГАЛОИДНЫХ ИОНОВ НА АДсорбЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ
КАТИОНОВ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЖЕЛЕЗА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 27 III 1952)

Неоднократно отмечалось влияние величины и знака заряда поверхности металла на адсорбцию ионов и органических веществ (1). Особый интерес представляют те случаи, когда имеется возможность при помощи добавок в раствор смещать потенциал нулевого заряда металла, погруженного в этот раствор.

Смещение нулевой точки металла и, в отдельных случаях, изменение знака заряда его поверхности приводят к резкому изменению электростатических сил двойного электрического слоя, налагающихся на силы специфической адсорбции, что должно существенно сказаться на адсорбции органических веществ (2). Такой случай реализуется при адсорбции галоидных ионов на железо в кислых растворах.

Галоидные ионы, как было показано ранее (3), адсорбируясь на поверхности железа, в отличие от случая адсорбции на ртути (4) и некоторых других металлах (5), не уменьшают, а увеличивают перенапряжение реакции разряда ионов водорода и реакции ионизации железа, оказывая таким образом пассивирующее действие на поверхность металла. Согласно ранее высказанному предположению (3), это находит свое объяснение в том, что в присутствии галоидных ионов в кислых растворах на железе возникают адсорбционные слои, как это имеет место в щелочных растворах в присутствии кислорода. Подобно кислороду, галоиды входят во взаимодействие с поверхностными атомами железа. Образующиеся диполи поверхностного соединения располагаются своим отрицательным концом в сторону раствора. Таким образом, этот адсорбционный слой создает дополнительную разность потенциалов между металлом и раствором, что и является причиной сдвига потенциала нулевого заряда в положительную сторону, подобно тому, как это происходит при адсорбции кислорода на платине (6), угле (7) и в определенных условиях на железе (8).

Вероятно, между слоем адсорбированных галоидных ионов на не сильно положительно заряженной поверхности ртути и исследованным здесь типичным случаем образования атомарных слоев на железе возможен ряд постепенных переходов.

В свете этих представлений получает объяснение наблюдаемое нами ранее влияние галоидных ионов на электрохимические реакции, протекающие на железе в присутствии органических веществ. Например, в 1 N HCl добавление солей органических оснований уменьшает скорость катодного выделения водорода и скорость анодного растворения железа (9), в то время как эти же органические вещества в 1 N H₂SO₄ почти не оказывают влияния на указанные электрохимические реакции.

В качестве иллюстрации приводим на рис. 1 кривые поляризации спектрально чистого железа. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что тетраизоамиламмонийсульфат в чистой серной кислоте при малых поляризациях почти не влияет ни на катодную, ни на анодную реакции, что указывает на малую адсорбцию органического катиона. С увеличением катодной поляризации заряд поверхности электрода делается менее положительным или более отрицательным, адсорбция органического катиона возрастает, и перенапряжение при выделении водорода, как это видно из кривой 2, увеличивается.

В соляной кислоте кривые поляризации железа, вследствие пассивирующего действия ионов хлора (3), отличаются от кривых в серной кислоте несколько большим перенапряжением для катодного и анодного процессов и более отрицательным значением стационарного потенциала (9). При добавлении сернокислой тетраизоамиламмониевой

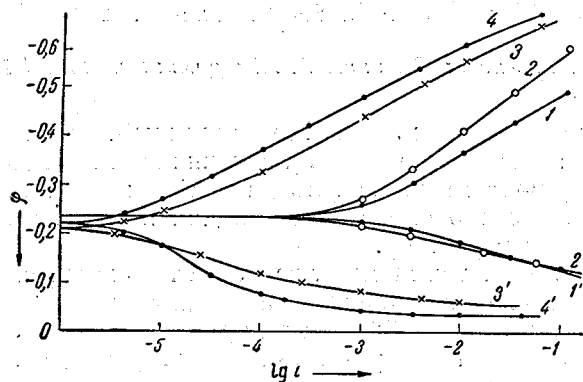


Рис. 1. Кривые катодной (1, 2, 3, 4) и анодной (1', 2', 3', 4') поляризации железного электрода. 1 и 1' — $1N H_2SO_4$; 2 и 2' — $1N H_2SO_4 + 0,001$ мл $[N(C_5H_{11})_4]_2 SO_4$; 3 и 3' — $1N HCl + 0,001$ мл $[N(C_5H_{11})_4]_2 SO_4$; 4 и 4' — $1N H_2SO_4 + 0,001$ мл $[N(C_5H_{11})_4]_2 SO_4 + 0,001 N KJ$

соли в $1 N HCl$, т. е. в присутствии ионов хлора в большой концентрации (3 и 3'), или при добавлении этой соли в раствор серной кислоты одновременно с ионами иода (4 и 4'), благодаря смещению нулевой точки в сторону положительных потенциалов, заряд поверхности железа во всем изучаемом интервале потенциалов делается более отрицательным, вследствие чего тетраизоамиламмониевые катионы легче адсорбируются. Как видно из кривых 4 и 4', это приводит к сильному замедлению катодной и анодной реакций на железе*.

Аналогичное объяснение может получить описанное С. Д. Бесковым (10) влияние галоидных ионов, в особенности ионов иода, на эффект действия ряда ингибиторов растворения стали в серной кислоте.

Для количественного доказательства вышеизложенного приводим результаты опытов по непосредственному определению адсорбции одного из органических оснований — трибензиламина — в $1 N H_2SO_4$ на железном порошке, полученном разложением пентакарбонила железа**. Для освобождения от окислов железный порошок перед опытом прокаливается в токе водорода при $350-400^\circ$ и после охлаждения без

* Уменьшение эффекта действия органических катионов с увеличением плотности тока при протекании анодного процесса ионизации железа связано, очевидно, с непрерывным растворением и обновлением поверхности железа. С увеличением плотности тока скорость обновления поверхности становится, по видимому, соизмеримой со скоростью адсорбции органического вещества.

** Железный порошок нам предоставили П. Д. Луковцев и С. А. Гантман, которым мы выражаем нашу благодарность.

доступа воздуха переносился в раствор кислоты, предварительно освобожденный от следов кислорода. После взбалтывания раствор быстро (через 40—60 сек.) отфильтровывался под небольшим давлением и анализировался на содержание трибензиламина.

Концентрация трибензиламина до и после адсорбции определялась по величине пограничного натяжения ртути в максимуме электрокапиллярной кривой $\sigma_{\text{макс}}$. Калибровочная кривая $\sigma_{\text{макс}}$ от концентрации трибензиламина в 1 N H₂SO₄, как видно из рис. 2, с достаточным приближением представляет собой прямую

в координатах $\sigma_{\text{макс}} - \lg C$. Изменение $\sigma_{\text{макс}}$ на 1 порядок изменения концентрации трибензиламина равно 8,6 дин/см. Воспроизводимость отдельных измерений была в пределах 1 дин/см. Аналогичная зависимость между $\sigma_{\text{макс}}$ и $\lg a$ в области

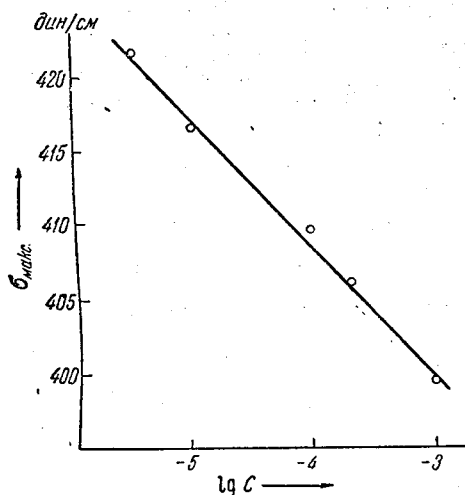


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения ртути в максимуме электрокапиллярной кривой от логарифма концентрации трибензиламина в 1N H₂SO₄

Таблица 1

Исходн. концентр. N (C ₆ H ₅ CH ₂) ₃	Концентр. N (C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ после опыта	Адсорбция моль/г
0,001N	8·10 ⁻⁴ N	1,4·10 ⁻⁶
0,0005N	3,1·10 ⁻⁴ N	1,38·10 ⁻⁶
С добавлением 0,005NKJ		
0,0005N	4,4·10 ⁻⁶ N	5·10 ⁻⁶
0,001N	2,7·10 ⁻⁵ N	7,3·10 ⁻⁶
0,001N	1,9·10 ⁻⁵ N	8·10 ⁻⁶
0,001N	2,2·10 ⁻⁴ N	6,9·10 ⁻⁶

не слишком малых концентраций получается из данных одного из авторов для HBr⁽¹¹⁾ и из данных О. Есина и Б. Маркова⁽¹²⁾ для растворов KJ. Присутствие железа в концентрации, не превышающей 0,09 N, которое появляется вследствие растворения железного порошка в серной кислоте, не оказывает существенного влияния на определение трибензиламина по этому методу. Ионы иода в случае добавления KJ должны были предварительно удаляться осаждением AgNO₃.

Удельная поверхность железного порошка, найденная расчетом из средней величины частиц, измеренной под микроскопом (принимая форму частиц шарообразной), составляет 0,4·10⁴ см²/г; значение это, вероятно, занижено.

Результаты опытов по измерению адсорбции трибензиламина на железном порошке в 1 N H₂SO₄ приведены в табл. 1.

Результаты опытов, таким образом, свидетельствуют о том, что в присутствии 0,005 N KJ адсорбция трибензиламина из 1 N H₂SO₄ увеличивается примерно в 5 раз по сравнению с таковой из раствора трибензиламина в чистой серной кислоте.

Как видно из электрокапиллярных измерений на ртути, адсорбция галоидных ионов, например Br⁽¹⁾ или J⁽¹³⁾, способствует адсорбции катионов. В этом отношении нет существенного различия между поведением железа и ртути.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919, стр. 148—163; Сборн. работ. Ин-та им. Карлова, № 5, 3—5 (1926); Усп. хим., 15, 385 (1946); М. И. Темкин, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 235 (1946); Л. И. Антропов, ЖФХ, 25, 1494 (1951), ² З. А. Иофа, Докл. на совещ. по электрохим. в Москве, 1950. ³ З. А. Иофа и Л. А. Медведева, ДАН, 69, 213 (1949). ⁴ З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, ЖФХ, 13, 1105 (1939). ⁵ З. А. Иофа, ЖФХ, 19, 118 (1945). ⁶ А. Шлыгин, А. Фрумкин и В. Медведовский, Acta physicochim., 4, 214 (1950). ⁷ Е. Кучинский, Р. Бурштейн и А. Фрумкин, ЖФХ, 14, 441 (1940). ⁸ Р. Бурштейн, М. Сурова и И. Зайдеман, ЖФХ, 24, 214 (1950). ⁹ В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, ЖФХ, 21, 201 (1947). ¹⁰ С. Д. Бесков, Уч. зап. кафедры общей и аналитич. химии Моск. пед. ин-та им. В. И. Ленина, 63, в. 4, 129 (1951). ¹¹ З. Иофа, Б. Устинский и Ф. Эйман, ЖФХ, 13, 934 (1939). ¹² О. Есини и Б. Марков, ЖФХ, 13, 318 (1939). ¹³ Л. М. Штифман, ДАН, 63, 709 (1948).