

З. А. ИОФА и Г. Б. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ

ИЗМЕРЕНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ ИОДА НА ЖЕЛЕЗЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинѣм 18 VI 1953)

В предыдущих сообщениях (1) было показано, что добавление галогенидных солей (KJ, KBr) к раствору кислоты (H_2SO_4) увеличивает перенапряжение катодной реакции выделения водорода на железе и перенапряжение анодной реакции ионизации железа. В присутствии галогенидных ионов существенно увеличивается адсорбция органических оснований, приводящая к резкому уменьшению скорости растворения железа в кислоте (2).

С целью выяснения этого действия проведено измерение адсорбции ионов иода на железе из кислых растворов методом радиоактивных изотопов, а также полярографическим методом. Железный порошок, полученный разложением пентакарбонила железа, для освобождения от карбидов переводился через азотнокислую соль в окись железа, которая затем восстанавливалась водородом при 400° в тонкий порошок железа. Перед опытом железный порошок освобождался от окислов прокаливанием в токе водорода при той же температуре и после охлаждения без доступа воздуха пересыпался в освобожденный от кислорода раствор серной кислоты, содержащий иодистый калий.

После 5-минутного взбалтывания раствор отфильтровывался от железа через стеклянный фильтр и анализировался на содержание ионов иода. Пример анализа раствора до и после введения в него железного порошка (1 г), проведенного снятием анодной полярографической кривой на ртутном капельном электроде, показан в табл. 1.

Аналогично проводились опыты с радиоактивным индикатором (J^{131}), введенным вместе с KJ в раствор серной кислоты. Адсорбированное количество ионов иода определялось по разности чисел импульсов в минуту по счетчику Гейгера от проб раствора до и после добавления в него железного порошка. Для этого в стеклянную лодочку помещалось 0,5 мл разбавленного в 10—20 раз исследуемого раствора, который подщелачивался по фенолфталеину и осторожно выпаривался досуха. В табл. 2 приведены результаты некоторых опытов ($S = 3 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}^*$).

Таблица 1
Раствор 1N H_2SO_4 + 0,001N KJ

Объем, мл	Высота анодной волны, мм		Адсорбция в %	$\Gamma \cdot 10^4$, моль/г	S $\text{см}^2/\text{г}$	$\Gamma \cdot 10^6$ моль/ см^2
	до адсорбции	после адсорбции				
10	75	62	17,2	1,72	$4 \cdot 10^3$	4,3
8	35	28	20	1,6	$4 \cdot 10^3$	4,0

* Удельная поверхность железного порошка была определена Р. Х. Бурштейн в Институте физической химии АН СССР адсорбцией азота при низкой температуре, за что авторы выражают свою благодарность.

Убедительным доказательством наличия адсорбции ионов иода поверхностью железа является следующий опыт. Раствор 0,2 N H₂SO₄, содержащий 2 · 10⁻⁴ N КJ с мечеными атомами иода, наливался в пробирку с плоским тонким дном, которая помещалась вертикально над счетной трубкой, и проводился счет импульсов в минуту (б). Затем в эту пробирку пересыпался взвешенный и освобожденный от окислов порошок железа, содержимое взбалтывалось и после полного оседания порошка на дно снова производился отсчет импульсов (в). При отсутствии адсорбции, очевидно, б > в вследствие поглощения излучения железным порошком. На опыте в случае высокодисперсного порошка в > б, что само по себе уже указывает на наличие адсорбции. Количество

Таблица 2

Объем раствора, мл	Конц., N		Число импульсов		Адсорбция в %	Г · 10 ⁶ , моль/г	Г · 10 ¹⁰ , моль/см ²
	КJ	H ₂ SO ₄	до адсорбции	после адсорбции			
8	0,001	1,0	507	444	18,3	1,46	3,6
8	0,001	1,0	2120	1750	17,5	1,4	3,5
8	0,00025	1,0	2882	1770	22,4	0,45	1,5
8	0,00025	1,0	3970	3260	18,0	0,36	1,2
6,6	0,00064	0,6	8000	7000	12,5	0,52	1,8

адсорбированных ионов иода вычислялось по формуле:

$$\Gamma = \frac{av[v - z + m/\kappa - (e + 0,5\delta)]}{b.m}$$

где *a* — количество молей КJ в 1 мл раствора; *v* — объем раствора в мл; *z* — число импульсов в минуту, даваемое раствором после освобождения от железного порошка; *δ* — поглощение железом на мг/см² для *v*; *e* — поглощение железом на мг/см² для *z*; *κ* — площадь пробирки в см²; *m* — навеска порошка железа в мг.

В табл. 3 даны результаты расчета для двух опытов.

Таблица 3

Конц. H ₂ SO ₄ , N	мл	κ · 1000	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	<i>z</i>	$\frac{m}{\kappa} \delta$	$\frac{m}{\kappa} e$	Г · 10 ⁶ , моль/г	S, см ² /г	Г · 10 ¹⁰ , моль/см ²
0,1	6,5	5,5	10 ⁻⁶	22150	22280	20180	1344	1412	1,58	3,0	0,53
0,3	10	0,8	1,8 · 10 ⁻⁷	1710	1692	1580	192	160	0,3	0,3	1,0

Были проведены также опыты по определению адсорбции ионов иода на полированных тонких пластинках железа (армко). Тщательно обезжиренные катодной поляризацией в растворе КОН свежеполитрованные пластинки помещались в раствор серной кислоты, содержащий КJ и радиоактивный изотоп иода. После получасового пребывания в указанных растворах пластинки вынимались, промывались в проточной водопроводной воде, освобождались от воды фильтровальной бумагой, высушивались на воздухе и помещались под счетную трубку. Адсорбция определялась из числа импульсов, даваемых непосредственно их поверхностью (за вычетом фона), и числа импульсов, приходящихся на 1 μ моль КJ, найден-

Таблица 4

Продолжит. промывания	10 с.	30 с.	1 м.	2 м.	3 м.	4 м.	5 м.	8 м.	10 м.	15 м.	20 м.
Число импульсов в мин.	219	195	156	136	120	100	95	88	86	84	80

Примечание. с. — сек., м. — мин.

ных счетом пробы подщелоченного и выпаренного досуха в лодочке разбавленного в 10—20 раз раствора. Опыт показал, что 6—8-минутного промывания проточной водой вполне достаточно, чтобы смыть раствор с неадсорбированной солью КJ, так как после этого срока падение активности со временем резко замедляется. Это видно из данных, приведенных в табл. 4.

В табл. 5 приведены результаты опытов по определению зависимости адсорбции ионов от концентрации КJ в 5 N H₂SO₄ при стационарном потенциале.

Увеличение адсорбции с увеличением концентрации КJ (см. табл. 5 и 2) объясняет наблюдаемый нами ранее факт возрастания водородного перенапряжения на железе с концентрацией КJ в растворе.

Специально поставленные опыты показали, что при катодной поляризации железной пластинки адсорбция меньше, а при не очень высокой анодной поляризации адсорбция больше, чем при стационарном потенциале (см. табл. 6). Эти данные объясняют наблюдаемое ранее различие величины перенапряжения от потенциала.

Представляет также интерес, что окисление поверхности железной пластинки (путем нагревания на воздухе) заметно снижает адсорбцию ионов иода.

Увеличение концентрации серной кислоты в растворе приводит к увеличению адсорбции ионов иода при той же концентрации КJ в растворе. Это объясняет обнаруженный ранее факт возрастания эффекта действия КJ на водородное перенапряжение железного электрода с увеличением концентрации серной кислоты (1).

Проведенные опыты, таким образом, показали, что величина адсорбции ионов иода на железе при стационарном потенциале колеблется в зависимости от концентрации КJ и H₂SO₄ от 1 до 4 · 10⁻¹⁰ г-ат/см². Если

Таблица 5

Концентрация КJ, N	Число импульсов от пластинки *	Число импульсов на 1 мл раствора*	Площадь пластинки **, см ²	Г · 10 ¹⁰ , моль/см ²
2 · 10 ⁻⁴	790	301000	3,9	1,35
0,99 · 10 ⁻³	300	301000	4,5	2,2
5,39 · 10 ⁻³	65	301500	4,0	2,9
2,1 · 10 ⁻²	31	301000	4,8	4,5
2 · 10 ⁻⁴	3400	1536000	2,7	1,6
1 · 10 ⁻³	1220	1416000	2,7	3,2
4,56 · 10 ⁻³	200	975000	2,7	3,4

* С учетом излучения с обратной стороны и с поправкой на поглощение железной пластинкой.

** Истинная площадь полированных пластинок принята в 1,5 раза больше видимой.

Таблица 6

	Потенциал, в	Число импульсов	Г · 10 ¹⁰ , моль/см ²
Катодная поляризация	-0,510	995	2,3
Стационарный потенциал	-0,220	1360	3,2
Анодная поляризация	-0,120	1780	4,1

принять, что адсорбируются ионы иода, то для образования монослоя требуется 8,2 · 10⁻¹⁰ г-ат/см² (вычислено из радиуса иона); следовательно, адсорбция достигает 50% заполнения поверхности. Если при адсорбции происходит соединение иода с железом, то для образования монослоя требуется 23 · 10⁻¹⁰ г-ат/см² (вычислено из радиуса атома). В этом случае в выбранных нами условиях опыта происходит заполнение от 5 до 20% поверхности. Таким образом, независимо от предположения относительно природы адсорбционного процесса, мы приходим к выводу, что заполнения поверхности не происходит. Поэтому пассивацию железа адсорбированными ионами иода, выражающуюся в замедлении скорости его растворения, нельзя рассматривать как торможение анодного процесса, связанное с образованием фазового поверхностного соединения или

хотя бы монослоя химического соединения. Пассивирующее действие адсорбированных ионов иода представляет собой, вероятно, электрохимический эффект, связанный с изменением строения двойного электрического слоя, аналогично замедляющему действию малых количеств кислорода на анодное растворение платины в HCl, обнаруженному Б. В. Эршлером (3), или же вызвано насыщением атомами иода активных точек поверхности электрода.

Эти выводы находятся в согласии с опытами В. В. Лосева (4) по измерению емкости железного электрода. Найденный им факт значительно уменьшения емкости двойного слоя железного электрода (с 32 до

Таблица 7

Концентрация, N		Число импульсов		S, см ²	Г·10 ⁹ , моль/см ²
KJ	H ₂ SO ₄	на 1 моль KJ	от пластинки		
10 ⁻³	0,1	1046000	770	3,1	2,37
10 ⁻³	1,0	1046000	820	3,0	2,53
10 ⁻³	5,0	1046000	1220	2,7	3,2
10 ⁻³	8,5		1840	3,1	4,2

10—12 мФ/см²) при добавлении небольшого количества KJ к раствору H₂SO₄ доказывает наличие адсорбции ионов иода.

Наблюдаемое снижение емкости в присутствии ионов иода на железе аналогично уменьшению таковой в присутствии кислорода на поверхности никеля (5). Напротив, адсорбция ионов иода на ртути, как известно, приводит к возрастанию емкости (6).

Адсорбция ионов иода переводит знак заряда поверхности железа из положительного в отрицательный, создавая этим благоприятные условия для адсорбции органических оснований (2). Количество ионов иода, требуемое для такого перевода, при постоянном потенциале значительно меньше минимальной наблюдаемой величины их адсорбции. Так, если считать, что нулевая точка железа в растворе H₂SO₄ лежит на 0,1 в отрицательней стационарного потенциала, то, чтобы сделать заряд электрода в стационарном состоянии отрицательным (например так, чтобы нулевая точка была на 0,1 в положительней стационарного потенциала), требуется всего 0,4 · 10⁻¹⁰ г-ат. J на 1 см² истинной поверхности электрода (считая емкость электрода равной 20 мФ/см²).

Выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов этой работы.

Поступило
19 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. А. Иофа, Л. А. Медведева, ДАН, 69, 213 (1949). ² З. Иофа, Э. Ляховецкая, К. Шарифов, ДАН, 84, 543 (1952). ³ Б. В. Эршлер, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 2, 1943, стр. 52. ⁴ В. В. Лосев, ДАН, 88, № 3 (1953). ⁵ А. Раков, Т. Борисова, Б. Эршлер, ЖФХ, 22, 1390 (1948). ⁶ М. Ворсина, А. Фрумкин, ЖФХ, 19, 171 (1945).