

Академик А. Н. ФРУМКИН, В. Е. КАЗАРИНОВ, Г. Я. ТЫСЯЧНАЯ

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПЛАТИНИРОВАННОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ХЕМОСОРБИРОВАННОГО МЕТАНОЛА

Органические вещества оказывают сильное влияние на адсорбцию ионов на платиновом электроде (¹⁻³), однако вопрос о влиянии даже простейших органических соединений на потенциал нулевого заряда (п.н.з.) до последнего времени оставался открытым. Нами было исследовано влияние метилового спирта на строение ионного двойного электрического слоя (д.э.с.) на платинированном платиновом электроде.

Опыты проводились в присутствии предварительно адсорбированного метанола. В этом случае поверхность покрыта прочно хемосорбированными частицами состава НСО (⁴⁻⁸). Специальными опытами было установлено, что дополнительное введение СН₃ОН в систему не отражается на величинах адсорбции ионов.

Исследование зависимости адсорбции ионов от потенциала проводилось в подкисленных растворах, содержащих как слабо поверхностноактивные ионы (Na⁺, Cs⁺ и SO₄²⁻), так и сильно поверхностноактивные (Zn²⁺, Tl⁺ и Cl⁻) *.

Измерения адсорбции ионов проводились с помощью изотопов Na-22, Cs-134, Zn-65, Tl-204, S-35 и Cl-36 по методике, предложенной в (⁹). Способы приготовления растворов и подготовка электродов были такими же, как и в (^{7, 8}). Растворы хлорида и сульфата натрия приводились в контакт с электродом при водородном потенциале. Учитывая наличие гистерезиса в зависимости адсорбции катионов Zn²⁺ (¹⁰) и Tl⁺ (¹¹) от потенциала, растворы, содержащие эти катионы, приводились в контакт с электродом при $\varphi_r \approx 0,3$ в (Zn²⁺) и $\varphi_r \approx 0,2$ в (Tl⁺) **. Потенциал электрода поддерживался потенциостатом, чтобы предотвратить сдвиг потенциала электрода в анодную сторону и частичное электроокисление хемосорбированного продукта. Затем потенциал электрода доводился водородом до обратимого водородного потенциала, при котором электрод выдерживался 2 час., после чего измерялась радиоактивность адсорбированных ионов. Далее потенциал электрода сдвигался в анодную сторону, и через каждые 50 мв после выдерживания электрода при данном значении потенциала по 15—30 мин. производились измерения величин адсорбции ионов. Этого времени было достаточно для установления стационарных величин адсорбции. После измерения зависимости адсорбции ионов от потенциала электрод очищался и активировался попеременной анодно-катодной поляризацией в 3 порциях 10⁻³ N H₂SO₄. Адсорбция СН₃ОН производилась в условиях анодной поляризации током 1 ма/см² из раствора 0,1 N H₂SO₄ + 0,5 M СН₃ОН в течение 30 мин. При этом достигалось максимальное заполнение поверхности электрода хемосорбированным метанолом, соответствующее покрытию ~ 80% поверхностных атомов плати-

* Вопрос о влиянии метанола на адсорбцию ионов Вг⁻ будет рассмотрен в другом сообщении.

** φ_r — потенциал относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

ны (¹⁴). После промывок электрода и ячейки 0,1 N H₂SO₄, бидистиллатом и 10⁻³ N H₂SO₄, насыщенных аргонем, измерялась вновь зависимость адсорбции ионов от потенциала описанным способом. Данные настоящей работы по адсорбции ионов на поверхности платинированной платины, свободной от хемосорбированного метанола, находятся в полном согласии с результатами более ранних работ (¹²⁻¹⁴).

Изучение обмена катионов Na⁺, Cs⁺, Zn²⁺ и TI⁺, адсорбированных в присутствии хемосорбированного метанола и на поверхности, свободной от него, проводилось при φ_r = 0. После того как была достигнута стационарная

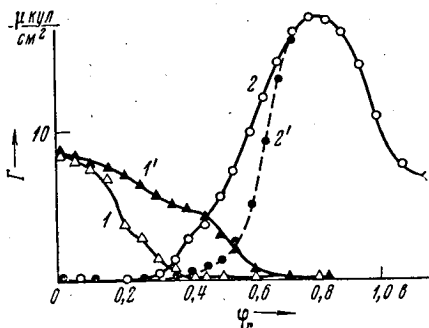


Рис. 1. Зависимость адсорбции ионов от потенциала электрода: 10⁻³ N H₂SO₄ + 3·10⁻³ N Na₂SO₄. Na⁺ (1) и SO₄²⁻ (2) на поверхности, свободной от метанола; Na⁺ (1') и SO₄²⁻ (2') — в присутствии хемосорбированного метанола

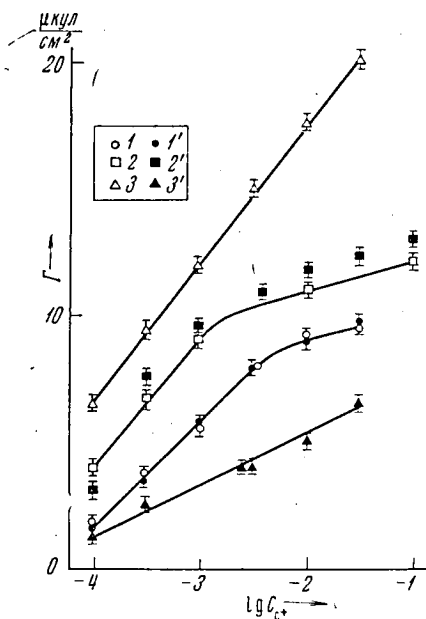


Рис. 2. Зависимость величин адсорбции катионов от их концентрации в растворе при φ_r = 0. 1 — Na⁺ (pH 3); 2 — Cs⁺ (pH 3) и 3 — Zn²⁺ (pH 0) в отсутствие хемосорбированного метанола. 1', 2', 3' — то же в присутствии хемосорбированного метанола

величина адсорбции, меченый раствор электролита заменялся на немеченый, и измерялось изменение радиоактивности адсорбированных катионов во времени.

Результаты опытов представлены на рис. 1—3. Кривые зависимости адсорбции ионов от потенциала при φ_r > 0,5в проведены пунктиром поскольку в этой области φ_r происходит электроокисление хемосорбированного продукта и заполнение частицами HCO снижается. На рис. 1 видно, что потенциал, при котором имеет место равенство величин адсорбции катионов и анионов, в присутствии хемосорбированного метанола сдвигается в положительную сторону на ~ 200 мв в растворе 10⁻³ N H₂SO₄ + 3·10⁻³ N Na₂SO₄. Аналогичные данные получены в 10⁻³ N HCl + 3·10⁻³ N NaCl. В рамках определенной модели двойного электрического слоя этот потенциал может условно рассматриваться как потенциал нулевого свободного заряда (п.н.з.) (¹⁵). Следовательно, частица HCO, подобно хемосорбированному кислороду, создает положительный скачок потенциала на границе платина — электролит. Однако следует иметь в виду, что сдвиг п.н.з. не может быть приравнен к адсорбционному скачку потенциала, обусловленному метанолом, в том смысле, как это делается в случае адсорбции органических веществ на ртути, так как при смещении п.н.з. на ~ 200 мв в положительную сторону происходит также изменение скачков потенциала, создаваемых водородом или кислородом.

Из представленных рисунков следует, что емкость д.э.с., рассчитанная из соотношения $C = \Delta\epsilon / \Delta\phi = \Delta(\Gamma_{A-} - \Gamma_{C+}) / \Delta\phi$ (где Γ_{C+} — величина

адсорбции катиона, Γ_A — величина адсорбции аниона, ϵ — плотность заряда поной обкладки д.э.с. при данном потенциале электрода (ϕ_r), снижается в присутствии хемосорбированного метанола. Исходя из этих предположений, можно объяснить полученные экспериментальные данные подобно тому, как это делается в случае ртутного электрода (4).

Действительно, вблизи потенциала нулевого заряда в присутствии хемосорбированного метанола ($\text{п.н.з.}_{\text{орг}} \Gamma_A$) оказывается значительно ниже, чем в его отсутствие при том же потенциале (рис. 1). По мере сдвига потенциала

в положительную сторону наблюдается сближение величин адсорбции ионов, что связано с электроокислением частиц HCO ; при сдвиге потенциала в катодную сторону от п.н.з.орг можно было ожидать сближения кривых зависимостей $\Gamma^+ - \phi_r$, а далее и пересечения их. Как видно из рис. 1, такое сближение имеет место и при $\phi_r = 0 \Gamma_{\text{Na}^+}$ в отсутствие и в присутствии хемосорбированного метанола совпадают.

Равенство величин адсорбции катионов натрия именно при $\phi_r = 0$ следует считать случайным явлением. Такое совпадение означает, что изменение скачка потенциала, обусловленное изменением емкости д.э.с., компенсируется адсорбционным скачком потенциала, создаваемым хемосорбированным метанолом. Естественно было бы ожидать и изменения прочности связи адсорбированных ионов с поверхностью платины в присутствии хемосорбированного метанола. Однако из измерений обмена катионов Na^+ и Cs^+ различия в кинетике обмена по применяемой методике не удается установить (в обоих случаях обмен происходит практически за 5 мин., и скорость его определяется, очевидно, скоростью диффузии).

Хемосорбированный метанол в пределах ошибок опыта не сказывается на изотермах адсорбции Na^+ и Cs^+ при $\phi_r = 0$ (рис. 2, 1, 1', 2, 2'). Это показывает, что отмеченная компенсация сохраняется при изменении концентрации электролита.

Поскольку катионы Cs^+ адсорбируются на платине специфически (16), а хемосорбированный метанол не влияет на адсорбцию Na^+ и Cs^+ при $\phi_r = 0$ в широкой области концентраций, можно было полагать, что и в присутствии хемосорбированного органического вещества адсорбция катионов Cs^+ сохраняет свою специфичность. Этот вывод нашел свое подтверждение в том, что добавки 5% Cs_2SO_4 к раствору $10^{-3} \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ как в присутствии, так и в отсутствие хемосорбированного метилового спирта приводит к снижению почти вдвое адсорбции катионов Na^+ (17).

Влияние хемосорбированного метанола на адсорбцию поверхностно-активных катионов было изучено на примере Zn^{2+} и Tl^+ . Из рис. 3 видно, что во всей области изученных потенциалов имеет место снижение адсорб-

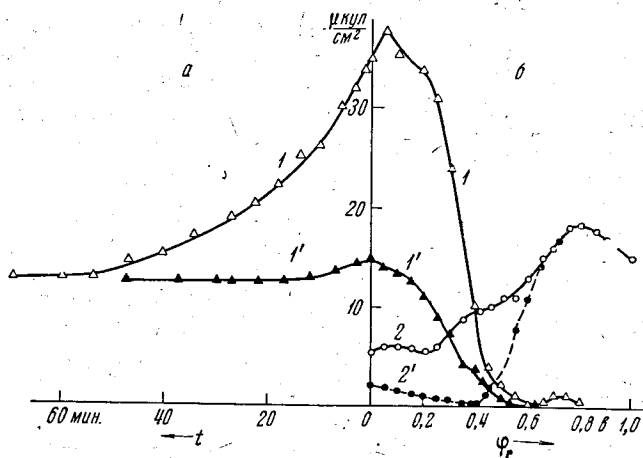


Рис. 3. а — зависимость количества оставшихся на поверхности адсорбированных катионов Zn^{2+} от времени обмена. 1 — в отсутствие и 1' — в присутствии хемосорбированного метанола при $\phi_r = 0$ в растворе $10^{-2} \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} \text{ N ZnSO}_4$; б — зависимость адсорбции катионов Zn^{2+} (1, 1') и анионов SO_4^{2-} (2, 2') от потенциала в том же растворе; 1, 2' — на поверхности, свободной от метанола, 1', 2' — в присутствии хемосорбированного метанола

ции катионов Zn^{2+} . Условный потенциал нулевого заряда в растворе $ZnSO_4$ смещается в положительную сторону, однако точно установить этот сдвиг не представляется возможным, так как электроокисление метанола начинается при более катодных потенциалах, чем п.н.з.орг. По этой причине не удастся также наблюдать эффект увеличения $\Gamma_{Zn^{2+}}$ в присутствии хемосорбированного метанола. Снижение $\Gamma_{Zn^{2+}}$ под влиянием хемосорбированного метанола имеет место при $\varphi_r = 0$ в области концентраций $ZnSO_4$ $10^{-4} - 10^{-1} N$ (фон $10^{-2} N H_2SO_4$) (рис. 2, 3, 3'). Из опытов по обмену можно сделать вывод, что в присутствии хемосорбированного метанола снижение величины $\Gamma_{Zn^{2+}}$ происходит за счет слабо связанных катионов Zn^{2+} (рис. 3). Аналогичное влияние оказывает хемосорбированный метанол и на адсорбцию катионов Tl^+ .

Таким образом, в то время как в случае слабо поверхностноактивных катионов (Na^+ и Cs^+) на платине в кислых растворах имеет место только повышение величины Γ_{C^+} в присутствии хемосорбированного метанола, в случае сильно поверхностноактивных катионов (Zn^{2+} и Tl^+) наблюдается ее снижение. Эффект, связанный со сдвигом п.н.з., перекompенсирован конкуренцией между адсорбирующимися частицами.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», 1968. ² О. А. Петрий, В сборн. Прогресс электрохимии органических соединений, 1, «Наука», 1969, стр. 278. ³ V. S. Bagotzky, Yu. B. Vassilyev et al., J. Electroanal. Chem., 27, 31 (1970). ⁴ Б. И. Подловченко, Е. П. Горгонова, ДАН, 156, 673 (1964). ⁵ О. А. Петру, В. И. Подловченко et al., J. Electroanal. Chem., 10, 253 (1965). ⁶ С. С. Бескоровайная, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 2, 167 (1966). ⁷ В. Е. Казаринов, Г. Я. Тысячная, Электрохимия, 6, 892 (1970). ⁸ В. Ф. Степин, В. Е. Казаринов, Б. И. Подловченко, Электрохимия, 5, 442 (1969). ⁹ В. Е. Казаринов, Электрохимия, 2, 1170 (1966). ¹⁰ О. А. Петрий, В. Е. Казаринов и др., Тр. II Симпозиума. Строение двойного электрического слоя и адсорбция на твердых электродах, Тарту, 1970, стр. 296. ¹¹ Г. Н. Мансуров, Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, Электрохимия, 4, 641 (1968). ¹² О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, С. Я. Васина, Электрохимия, 6, 729 (1970). ¹³ Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов и др., Электрохимия, 1, 512 (1965). ¹⁴ О. А. Петрий, В. Е. Казаринов и др., Сборн. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, Тарту, 1970, стр. 296. ¹⁵ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970). ¹⁶ О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, И. Г. Шигорев, Электрохимия, 6, 1565 (1970). ¹⁷ V. E. Kazarinov, O. A. Petry, J. Electroanal. Chem., 27, 1 (1970).