

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЙОДА НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Л. А. Медведева и Я. М. Колотыркин

В ряде работ было установлено [1—7], что анионы электролита, не принимающие непосредственного участия в электролитическом выделении водорода, могут оказывать существенное влияние на скорость этой реакции в результате адсорбции их поверхностью электродного металла. При этом было показано, что в зависимости от природы электродного металла адсорбция анионов может вызывать как понижение [1], так и повышение перенапряжения этой реакции [3].

С целью выяснения механизма этого влияния проведено измерение адсорбции ионов йода на свинцовом электроде в кислых растворах с использованием метода радиоактивных изотопов.

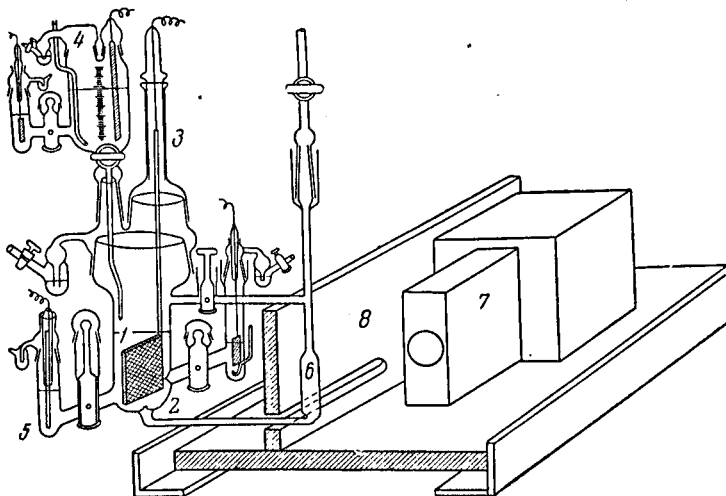


Рис. 1

Измерения проводились на губчатых электродах с сильно развитой поверхностью. Способ приготовления таких электродов описан ранее [8].

В радиохимических опытах величина адсорбции определялась по изменению активности раствора. Радиохимические и поляризационные измерения проводились в приборе, схематическое изображение которого приведено на рис. 1.

Испытуемый губчатый электрод 1 помещался в центральной части ячейки 2. Подвод тока осуществлялся посредством платиновой проволоки, впаянной в пробку цилиндрического шлифа 3. Длина этого шлифа и высота ячейки были достаточными для того, чтобы удалять электрод из раствора, не вынося его из прибора, и, следовательно, не приводя в соприкосновение с воздухом. Верхняя часть прибора 4 служила для предварительной очистки раствора и насыщения его водородом.

Перед началом адсорбционных измерений электрод продолжительное время поляризовался в 1,0 *N* растворе H_2SO_4 катодным током плотностью $1 \cdot 10^{-3}$ А/см²*. Вспо-

* На видимую поверхность.

могательным электродом при этом служила платиновая жезь, помещавшаяся в ячейке 5. После этого электрод поднимался над раствором, а раствор кислоты заменялся на новую порцию, содержащую известное количество КJ, помеченное радиоактивным изотопом J^{131} .

Для определения активности часть испытуемого раствора переводилась в ампулу 6, объем которой равнялся 3 см^3 . Измерения проводились при помощи торцевого счетчика ТС-20, который помещался в свинцовой камере 7, неподвижно укрепленной на деревянной подставке. По направляющим деревянная подставка могла свободно перемещаться только в направлении к ампуле и обратно, что обеспечивало постоянство геометрического расположения счетчика по отношению к ампуле. Слева от счетчика к подставке прикреплялась свинцовая пластинка 8 толщиной 12 мм, которая, двигаясь вместе со счетчиком, практически полностью изолировала его от излучения, исходившего из основной части раствора.

Активность раствора определялась вначале до введения в него электрода, а затем через определенные промежутки времени после его введения. Измерения продолжались вплоть до установления адсорбционного равновесия в системе. Все опыты проводились в атмосфере тщательно очищенного водорода, давление которого использовалось также для наполнения и последующего освобождения ампулы 6 от раствора. Потенциал электрода измерялся обычным компенсационным методом; в качестве электрода сравнения применялась платинированная платиновая жезь в растворе той же кислоты, насыщенном водородом. Опыты проводились при 20°C в $1,0\text{ N}$ растворе H_2SO_4 , содержащем различные количества КJ.

Истинная поверхность электродов определялась по величине емкости двойного электрического слоя, которая, в свою очередь, находилась из данных спада перенапряжения после выключения поляризующего катодного тока [9].

Было проведено две серии опытов. В первой серии были определены величины адсорбции и скорости достижения стационарного заполнения поверхности адсорбированными ионами в растворах с различными концентрациями КJ при соответствующих стационарных потенциалах, т. е. без наложения на электрод внешней поляризации.

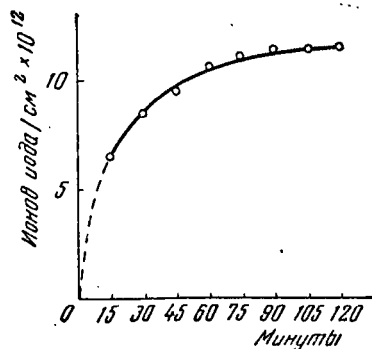


Рис. 2

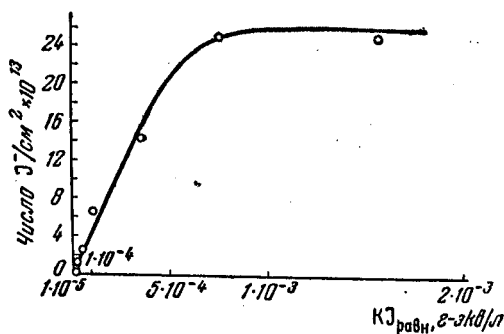


Рис. 3

Рис. 2. Кипетика адсорбции ионов йода на свинце в $1,0\text{ N}$ растворе H_2SO_4 , содержащем $5 \cdot 10^{-5}$ г-эке/л КJ

Рис. 3. Изотерма адсорбции ионов J^- на свинце при 20°C

Пересчитанные соответствующим образом результаты этих опытов приведены на рис. 2 и 3 и в табл. 1, в которой c — концентрация КJ в г-эке/л; V — объем раствора в см^3 ; s — истинная поверхность электрода в см^2 ; Γ — величина адсорбции в процентах от начального содержания КJ в растворе; N — количество ионов йода, адсорбированных на 1 см^2 поверхности; α — заполнение поверхности в процентах от монослоя; φ — потенциал электрода в вольтах, относительно потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе.

Первое время после погружения электрода в раствор величина адсорбции возрастала довольно быстро, однако затем постепенно приближалась к своему предельному значению (рис. 2).

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, с повышением концентрации КJ от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}\text{ N}$ количество ионов йода, адсорбиро-

Таблица 1

c	V	s·10 ⁻⁴	Г	N·10 ⁻¹³	α	φ
1·10 ⁻⁵	12,9	1,40	43,4	0,24	0,37	-0,260
5·10 ⁻⁵	12,8	1,37	48,3	1,35	2,10	-0,260
1·10 ⁻⁴	12,2	1,20	44,0	2,68	4,10	-0,260
2·10 ⁻⁴	12,5	0,9	39,0	6,50	10,00	-0,260
5·10 ⁻⁴	20,0	1,4	29,0	14,10	21,70	-0,260
1·10 ⁻³	20,0	1,15	24,5	25,00	38,50	-0,260
2·10 ⁻³	13	1,3	21,0	25,00	38,5	-0,275

ванных на 1 см² поверхности электрода, увеличивается от 0,24·10¹³ до 25·10¹³, что соответствует повышению степени заполнения поверхности от 0,37 до 38,5% от монослоя. При концентрации КJ < 1·10⁻³ N между величиной предельной адсорбции и содержанием ионов йода в растворе имеет место зависимость, близкая к линейной. Однако при более высоких концентрациях наблюдается отклонение от такой зависимости, вызванное, по-видимому, постепенным насыщением поверхности свинца адсорбированными ионами йода * (рис. 3)

Во второй серии опытов были измерены величины адсорбции при различных потенциалах электрода. Потенциал менялся за счет поляризации электрода внешним током различной величины. Результаты этих опытов суммированы в табл. 2 и на рис. 4.

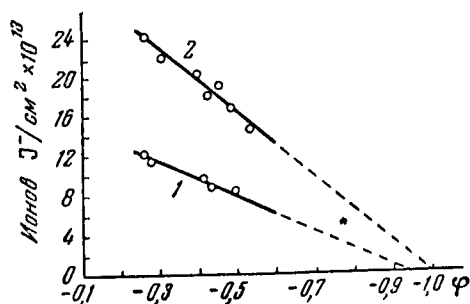


Рис. 4. Зависимость адсорбции ионов J⁻ от потенциала на свинце для различных исходных концентраций КJ: 1 — 1,0 N H₂SO₄ + 5·10⁻⁴ г-экв/л КJ; 2 — 1,0·10N H₂SO₄ + 1·10⁻³ г-экв/л КJ

КJ, хорошо укладываются на прямую линию, наклон которой $\partial N/\partial \phi$ имеет тем более высокое значение, чем выше концентрация КJ в исходном растворе.

Если предположить, что линейная зависимость между величиной адсорбции и потенциалом сохраняется также в области малых заполнений, то адсорбция ионов йода на свинце в растворах с концентрацией КJ, равной 5·10⁻⁴ и 1·10⁻³ N, должна начинаться при потенциалах, равных соответственно -0,940 и 1,00 V. Учитывая различие в концентрациях, следует признать, что эти значения находятся в хорошем соответствии с величиной потенциала, соответствующего началу адсорбции ионов йода на свинце из раствора 1,0 N H₂SO₄ + 0,1 N КJ, определенного по резуль-

* Необходимо иметь в виду, что результаты, относящиеся к раствору с 0,002 N концентрацией КJ, не могут служить основанием для такого вывода, поскольку они относятся к потенциалу, лежащему на 15 mV отрицательнее потенциала электрода в других исследованных растворах.

татам измерения дифференциальной емкости [7] и перенапряжения водорода [6] и равного $-1,140$ В (в той же шкале).

Так как точка нулевого заряда свинцового электрода соответствует потенциалу $-0,690$ В [10], полученные нами данные показывают, что специфическая адсорбция ионов йода на свинцовом электроде начинается при потенциалах, соответствующих заметному отрицательному заряду его поверхности.

Таблица 2

$c = 5 \cdot 10^{-4}$ N		$c = 1 \cdot 10^{-3}$ N	
φ	$N \cdot 10^{-13}$	φ	$N \cdot 10^{-13}$
$-0,488$	8,10	$-0,535$	14,5
$-0,427$	8,70	$-0,479$	16,7
$-0,407$	9,40	$-0,475$	16,9
$-0,274$	11,40	$-0,445$	18,8
—	—	$-0,390$	20,0
—	—	$-0,302$	22,0

С целью установления степени обратимости адсорбционных изменений в исследованной нами области поляризации, был поставлен опыт, результаты которого приведены в виде кривой на рис. 5. Начальный участок 1 этой кривой выражает кинетику адсорбции на неполяризованном электроде (при потенциале $-0,260$ В) сразу после погружения его в раствор. После того как величина адсорбции достигла предельного значения, равного в данном случае $24 \cdot 10^{13}$ ионов на 1 см^2 , была включена катодная поляризация (точка А), сместившая потенциал в отрицательную сторону до значения, равного $0,524$ В. Это привело к десорбции некоторого количества ионов йода (участок 2), для осуществления которой и достижения адсорбционного равновесия, отвечающего новому значению потенциала, потребовалось более 60 мин. После установления этого равновесия поляризующий ток выключался, что приводило к смещению потенциала и величины адсорбции до исходных значений (участок 3).

В соответствии с выводами, сделанными в более ранних работах [2, 4—7], по данным измерения дифференциальной емкости двойного слоя и перенапряжения водорода на свинце в присутствии ионов йода, результаты этого опыта показывают, что адсорбция ионов йода на свинце протекает обратимо и что, судя по медленности достижения стационарного состояния процесс этот требует заметной энергии активации*.

По данным радиохимических и поляризационных измерений, полученных в одних и тех же условиях, была построена кривая, выражающая зависимость между изменением перенапряжения водорода на свинце, вызываемого адсорбцией ионов йода и степенью заполнения поверхности этими ионами (рис. 6). Применявшаяся нами методика измерений позволила установить такую зависимость только для заполнений $>10\%$ от монослоя. По этой причине начальный участок приведенной кривой (нанесенный пунктиром) построен по результатам измерения перенапряжения на гладком свинцовом электроде. Такое построение вполне обосновано при предположении, что зависимость заполнения поверхности свинца ионами йода от потенциала в случае гладкого электрода сохраняется такой же, как и в случае губчатого.

Как видно из приведенных данных, в области малых заполнений повышение количества адсорбированных ионов йода вызывает понижение перенапряжения водорода, в то время как при заполнениях $>15\%$ наблю-

* Наличие заметной энергии активации в данном случае частично связано, по-видимому, с тем, что, как это показано выше, процесс адсорбции ионов йода на свинце протекает в области потенциалов, соответствующей отрицательному заряду его поверхности. Учитывая, что специфические (химические) силы имеют значительно меньший радиус действия по сравнению с электростатическими силами, можно утверждать, что адсорбирующийся анион, прежде чем попасть в сферу действия химических сил, должен преодолеть электростатическое отталкивание отрицательно заряженной поверхности электрода, для чего, естественно, он должен обладать достаточным запасом кинетической энергии.

дается обратная зависимость: в этом случае увеличение адсорбции вызывает заметный рост перенапряжения водорода, которое при заполнении $>30\%$ от монослоя достигает величин, превосходящих перенапряжение в чистом растворе кислоты.

Таким образом, как это уже отмечалось ранее, по влиянию галоидных ионов на кинетику выделения водорода свинцовый электрод занимает

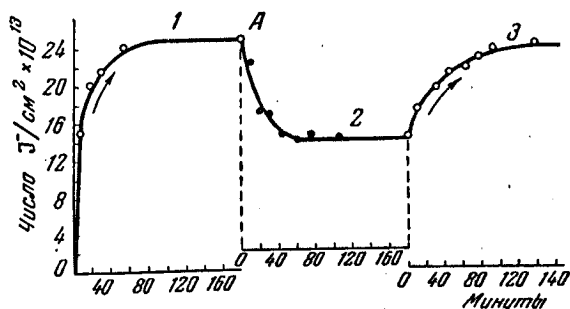


Рис. 5. Кинетика адсорбции и десорбции ионов йода в $1,0\text{ N}$ растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}\text{ N KI}$: 1 и 3 — в отсутствие поляризующего тока; 2 — при катодной поляризации током плотностью $4 \cdot 10^{-4}\text{ A/cm}^2$

промежуточное положение между ртутным и железным электродами. В зависимости от области поляризации адсорбция ионов йода может вызывать в этом случае как понижение перенапряжения водорода, так и его последующее повышение.

Было высказано предположение [11] о том, что рассматриваемое различие в поведении ртутного и железного электродов вызвано неодинаковым характером адсорбции ионов йода на этих металлах. Предполагалось, в частности, что в случае железа имеет место хемосорбция галоидных ионов, в то время как в случае ртути анионы адсорбируются в ионной обкладке двойного электрического слоя и, создавая ψ_1 -потенциал отрицательного знака, в соответствии с теорией замедленного разряда увеличивают скорость выделения водорода.

Нам кажется, что такое объяснение не вскрывает истинной причины наблюдаемого различия в поведении железа и ртути, поскольку появление отрицательного ψ_1 -потенциала возможно только в том случае, если суммарный заряд адсорбированных анионов превосходит положительный заряд самой металлической поверхности и, следовательно, при условии, что анионы удерживаются у поверхности не только кулоновскими, но и специфическими (химическими) силами. При этом условия ртуть, свинец и железо не должны были бы различаться между собой.

Сопоставление результатов настоящего исследования с данными, полученными ранее З. А. Иофа и Г. В. Рождественской [12] на железном электроде в сходных по составу растворах, свидетельствуют также об отсутствии различия в степенях заполнения поверхности свинца и железа адсорбированными ионами: в обоих случаях заполнение остается в пределах долей монослоя.

Нам кажется, что наблюдаемое различие в поведении ртутного и железного электродов связано с тем, что влияние специфически адсорбирующихся анионов на процесс выделения водорода может осуществляться

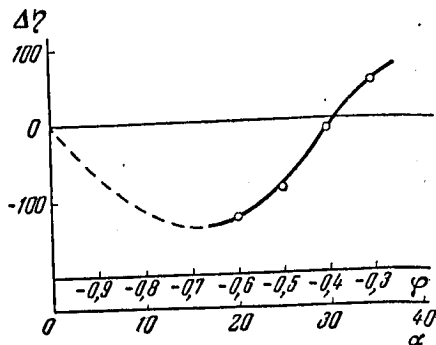


Рис. 6. Зависимость между изменением величины перенапряжения ($\Delta\eta$) и степенью заполнения поверхности свинца (α) адсорбированными ионами йода в $1,0\text{ N}$ растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3}\text{ N KI}$

двумя различными путями *. Во-первых, адсорбция анионов неизбежно должна приводить к изменению характера распределения потенциала на границе раздела металл — раствор. В зависимости от условий проведения опыта такое изменение может проявляться или в увеличении отрицательного значения ϕ_1 -потенциала, или в смещении точки нулевого заряда электродного металла в сторону положительных значений.

Во-вторых, специфическая адсорбция анионов может сопровождаться уменьшением энергии адсорбции водорода на металле, что неизбежно должно приводить к повышению перенапряжения водорода.

Влияние анионов на энергию связи $\text{Me} - \text{H}$ было отмечено в ряде работ. Так, например, согласно исследованиям А. И. Шлыгина и А. Н. Фрумкина [14] для платинированного платинового электрода и Б. В. Эршлера [15] для гладкого платинового электрода, адсорбция анионов из водных растворов вызывает значительное уменьшение энергии связи между металлом и адсорбированным водородом. Аналогичные наблюдения были сделаны также в работах ряда других авторов [16—18].

Предположение о снижении энергии адсорбции водорода на железе, в результате адсорбции на нем ионов йода, было высказано недавно А. Н. Фрумкиным [19].

На основании изложенного можно принять, что наблюдаемое на опыте изменение перенапряжения водорода $\Delta\eta$, вызываемое специфической адсорбцией аниона электролита на электродной поверхности, является, по-видимому, суммой двух названных эффектов: снижения перенапряжения из-за изменения электрических свойств границы раздела металл — раствор $\Delta\eta_{\phi_1}$ и повышения его в результате уменьшения энергии связи $\text{Me} - \text{H}$, т. е. изменения каталитических свойств поверхности $\Delta\eta_{\text{адс}}$:

$$\Delta\eta = \Delta\eta_{\phi_1} + \Delta\eta_{\text{адс}}. \quad (1)$$

Из того факта, что энергия связи $\text{Me} - \text{H}$ очень сильно зависит от природы металла, следует, что величина второго эффекта $\Delta\eta_{\text{адс}}$ также должна меняться при переходе от одного металла к другому.

Так как оба эффекта имеют различные знаки, то естественно, что адсорбция одних и тех же анионов на различных металлах может вызвать неодинаковые изменения (не только по величине, но и по знаку эффекта) перенапряжения водорода на них. Очевидно, что для таких металлов, как ртуть, на которых энергия связи $\text{Me} - \text{H}$ мала, величина $\Delta\eta_{\text{адс}}$ также остается незначительной. По этой причине адсорбция анионов сопровождается в этом случае только снижением перенапряжения. Наоборот, для металлов с высокой начальной энергией связи $\text{Me} - \text{H}$ второй эффект по своей величине может превосходить первый; при этом условии единственным результатом адсорбции анионов на таких металлах будет повышение перенапряжения водорода на них. Этот вывод согласуется с имеющимися экспериментальными данными, согласно которым на таких металлах, как титан [13], хорошо адсорбирующий водород, адсорбция анионов, так же как и на железе, вызывает повышение перенапряжения водорода.

Судя по результатам, полученным в настоящей работе, в случае свинцового электрода соотношение между $\Delta\eta_{\phi_1}$ и $\Delta\eta_{\text{адс}}$ существенно зависит от степени заполнения поверхности адсорбированными анионами и, следовательно, от области поляризации.

В начальной стадии адсорбции повышение количества анионов на поверхности металла вызывает в этом случае значительно большее изменение $\Delta\eta_{\phi_1}$ по сравнению с $\Delta\eta_{\text{адс}}$. Повышение степени заполнения поверхности сопровождается, однако, уменьшением этой разницы, которая, как видно из рис. 6, полностью исчезает при степени заполнения, близкой к

* Аналогичное предположение было уже высказано в работе, выполненной с участием одного из авторов настоящей статьи [13].

15% от монослоя. В этой области заполнений увеличение адсорбции сопровождается одинаковым изменением обеих членов правой части уравнения (1). Однако при дальнейшем увеличении степени заполнения величина $\Delta\eta_{\text{адс}}$ растет быстрее $\Delta\eta_{\text{ф}}$, что обуславливает последующий рост перенапряжения по мере смещения потенциала в сторону положительных значений.

Очевидно, что самопроизвольное снижение перенапряжения во времени при постоянной плотности поляризующего тока может продолжаться при этом условии не до достижения предельного заполнения поверхности адсорбированными анионами, как это предполагалось ранее [6], а только до тех пор, пока изменение $\Delta\eta_{\text{ф}}$ будет превосходить изменение $\Delta\eta_{\text{адс}}$, и неизбежно должно прекратиться, как только эти изменения сделаются одинаковыми.

Судя по экспериментальным данным, полученным в растворах различного состава, степень влияния адсорбированных анионов на энергию связи $\text{Me} - \text{H}$ существенно зависит не только от природы металла, но и от природы адсорбирующего аниона. На рис. 7 приведены кривые, показывающие суммарный эффект влияния адсорбированных анионов на перенапряжение водорода на кадмиевом электроде в зависимости от области поляризаций в чистом рас-

Рис. 7. Суммарный эффект действия анионов на перенапряжение водорода на кадмиевом электроде: 1 — в чистом 1,0 N растворе H_2SO_4 ; 2 — в 1,0 N H_2SO_4 , содержащей 0,1 г-экв/л KJ

творе 1,0 N H_2SO_4 (кривая 1), и в том же растворе, содержащем одновременно 0,1 N KJ (кривая 2). Как видно из приведенных данных, в растворе чистой кислоты смещение потенциала в сторону положительных значений сопровождается только снижением перенапряжения (постоянной а), в то время как в растворе, содержащем ионы йода, сдвиг потенциала в том же направлении приводит сперва к снижению, а затем к повышению перенапряжения.

ВЫВОДЫ

1. При помощи радиометрического метода измерена адсорбция ионов йода на губчатых свинцовых электродах в кислых растворах (1,0 N H_2SO_4) в области концентраций KJ от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ N в интервале потенциалов от $-0,260$ до $-0,535$ V.

2. Показано, что повышение концентрации KJ в указанных пределах сопровождается увеличением заполнения поверхности свинца адсорбируемыми ионами йода от 0,37 до 38,5% монослоя.

3. В исследованной области поляризаций величина адсорбции является также линейной функцией потенциала, причем смещение потенциала в сторону положительных значений сопровождается тем большим повышением величины адсорбции, чем выше концентрация KJ в исходном растворе.

4. Показано, что адсорбция ионов йода на свинце начинается при заметных отрицательных зарядах электродной поверхности и является вполне обратимой. Эти результаты находятся в соответствии с данными более ранних работ.

5. Установлено, что в зависимости от заполнения поверхности адсорбции ионов йода может вызывать как понижение, так и повышение перенапряжения водорода на свинце. Сделан вывод, что влияние адсорбирующихся анионов на перенапряжение водорода может осуществляться двумя

различными путями; путем изменения характера распределения потенциала в поверхностном слое и путем изменения энергии связи $\text{Me} - \text{H}$. Такое предположение даст возможность объяснить наблюдаемое различие в действии адсорбирующихся анионов на кинетику выделения водорода на различных металлах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, **13**, 1105, 1935.
2. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, **21**, 581, 1947.
3. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, ДАН, **69**, 213, 1949.
4. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **25**, 1355, 1951.
5. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **27**, 1344, 1953.
6. Н. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин, ДАН, **100**, 295, 1955.
7. Я. М. Колотыркин и П. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, **29**, 435, 1955.
8. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **15**, 346, 1941.
9. Н. А. Федотов, Журн. физ. химии, **25**, 3, 1951.
10. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **22**, 925, 1948.
11. З. А. Иофа, Э. Ляховецкая и К. Шарифов, ДАН, **84**, 543, 1952.
12. З. А. Иофа и Г. В. Рождественская, ДАН, **92**, 1159, 1953.
13. Я. М. Колотыркин и П. С. Петров, Журн. физ. химии, **31**, 659, 1957.
14. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, **3**, 791, 1935.
15. Б. В. Эршлер, Acta phys. chim., URSS, **7**, 327, 1937.
16. Э. А. Айказян и А. Н. Федорова, ДАН, **86**, 1137, 1952.
17. E. Wicke и B. Welbus, Zs. Electrochem., **56**, 169, 1952.
18. А. Н. Фрумкин, и Э. А. Айказян, ДАН, **100**, 315, 1955.
19. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, **24**, 933, 1955.

THE ADSORPTION OF IODINE IONS ON THE LEAD ELECTRODE IN ACID SOLUTIONS

L. A. Medvedeva and Ya. M. Kolotyrkin (Moscow)

Summary

The adsorption of iodine ions on lead in $\text{IN.H}_2\text{SO}_4$ has been studied radiochemically for concentrations of KJ from 10^{-5} to $2 \cdot 10^{-3}$ g. eq./l. and potentials from -0.260 to -0.535 volts.

In the range of polarization investigated the extent of adsorption is a linear function of the potential.

The limiting value for the adsorption of I^- ions at the self dissolution potential of lead amounts to 38% of the monolayer.

An explanation has been proposed for the observed difference in the effects of the anion adsorption on the kinetics of hydrogen evolution on different metals.