

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ ИЗМЕРЕНИЕМ АДСОРБЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

А. Д. Обручева

Методом кривых заряжения было показано, что в интервале потенциалов от 0,3 до 0,9 V против обратимого водородного электрода в том же растворе концентрация адсорбированных газов — водорода и кислорода — на поверхности платинированной платины мала и в первом приближении ею можно пренебречь [1]. Это позволяет сопоставить адсорбцию ионов на платине в этой области потенциалов с адсорбцией на ртутном электроде. В настоящей работе адсорбция поверхностно-активных анионов и катионов на платиновом электроде была исследована как в указанной области, так и при более катодных потенциалах. В работе был использован описанный ранее метод [2], позволяющий найти зависимость между потенциалом и составом раствора при постоянном заряде. Условия получения платинированного электрода и устройство ячейки были описаны ранее [1]. Видимая поверхность платинированного электрода равнялась 24 см^2 , количество высаженной при платинировке платины составляло 0,2—0,3 г. В настоящей работе ячейка была видоизменена для того, чтобы иметь возможность сменить раствор в атмосфере азота без приведения электрода в соприкосновение с воздухом. Чтобы создать устойчивое во времени исходное значение потенциала, электрод подвергался анодной поляризации до достижения определенного значения потенциала, а затем длительное время анодно поляризовался током убывающей силы, чтобы компенсировать наблюдающийся медленный сдвиг потенциала в катодную сторону, связанный с выходом на поверхность растворенного в металле или адсорбированного на мало доступных участках поверхности водорода. После подобной обработки электрода в течение нескольких часов можно достигнуть такого его состояния, при котором его потенциал покоя сохраняется 2—3 часа постоянным с точностью до 0,005 V. Такое постоянство потенциала могло быть реализовано в атмосфере азота в интервале потенциалов от 0,1 до 0,75 V; существенное значение имеет тщательная очистка азота от кислорода, которая проводилась пропусканием над медным катализатором, нанесенным на силикагель, при 180°C . Критерием очистки служило отсутствие смещения потенциала платинового электрода в анодную сторону при длительном пропускании азота. Соли, адсорбция которых изучалась, растворялись в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (в случае KJ раствор насыщался предварительно азотом), раствор освобождался от кислорода пропусканием азота в отделенной от электрода части ячейки, после чего переводился в ячейку под давлением азота. При двухчасовом пропускании азота медленной струей через ячейку смещение потенциала не превышало 0,01 V. Кроме сдвига потенциала в результате адсорбции исследовалось вызванное адсорбцией изменение формы кривых заряжения, которые снимались методом, неоднократно описанным ранее [1, 2]. Растворы H_2SO_4 готовились из дважды перегнанной серной кислоты, применявшиеся соли подвергались двукратной кристаллизации.

Адсорбция анионов. В качестве активных анионов были использованы ионы Cl^- , Br^- и J^- . Наблюдаемые эффекты весьма значительны. Так, при значении исходного потенциала 0,6 V в растворе 10^{-1} N

галоидных солей калия сдвиг потенциала в случае Cl^- составлял $-0,16$ В, Br^- — $0,35$ В и I^- — $0,46$ В. На рис. 1 нанесены кривые зависимости сдвига потенциала от исходной концентрации адсорбируемых ионов галоидов с в интервале от 10^{-1} до 10^{-4} N. Как видно, сдвиг потенциала в исследуемом интервале концентраций приблизительно линейно изменяется с логарифмом концентрации адсорбируемых ионов при потенциалах, лежащих в двослойной области, т. е. положительнее $0,3$ В. Угол наклона прямой, выражающей эту зависимость, составляет от $0,09$ до $0,14$ В.

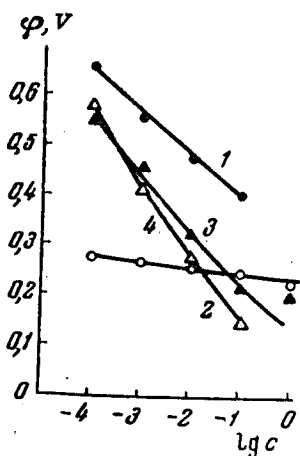


Рис. 1

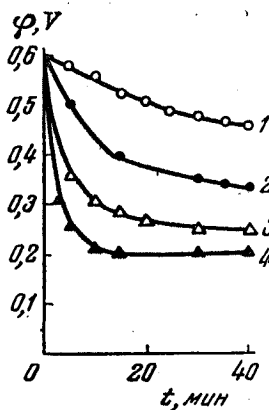


Рис. 2

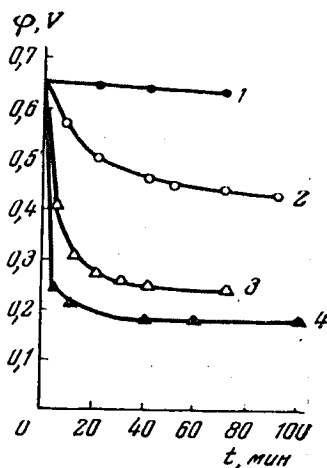


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость сдвига потенциала $\Delta\phi$ от логарифма исходной концентрации адсорбированного иона с. 1 — KCl, исходный потенциал $0,7$ В; 2 — KBr, исходный потенциал $0,3$ В; 3 — KBr, исходный потенциал $0,7$ В; 4 — KI, исходный потенциал $0,7$ В

Рис. 2. Смещение потенциала во времени при адсорбции KBr; исходный потенциал $0,6$ В: 1 — 10^{-3} N; 2 — 10^{-2} N; 3 — 10^{-1} N; 4 — 1 N

Рис. 3. Смещение потенциала во времени при адсорбции KI: исходный потенциал $0,65$ В: 1 — 10^{-5} N; 2 — 10^{-3} N; 3 — 10^{-2} N; 4 — 10^{-1} N

На рис. 2 представлена зависимость потенциала от времени соприкосновения электрода с раствором KBr в интервале концентраций от 10^{-3} до 1 N при значении исходного потенциала $0,6$ В. Во время опыта через раствор пропускалась слабая струя азота. На рис. 3 дана зависимость потенциала от времени в случае адсорбции KI из растворов различной концентрации при исходном потенциале $0,65$ В. Скорость установления окончательного значения потенциала зависит от концентрации; в растворах $0,1$ и 1 N концентраций окончательное значение потенциала устанавливается через 20 — 30 мин. В растворах йодидов установление потенциала происходит быстрее, чем в растворах бромидов. Особенно быстрое установление окончательного значения потенциала наблюдается в тех случаях, когда исходные потенциалы лежат в водородной области. На рис. 4 дана зависимость сдвига потенциала от исходного значения потенциала для случая адсорбции Br^- из 10^{-1} N KBr. Как видно, сдвиг потенциала тем больше, чем ближе к анодному исходное значение потенциала. В случае адсорбции йода можно было наблюдать адсорбционный сдвиг потенциала и при исходном потенциале $0,1$ В он составлял $0,017$ В.

Адсорбция анионов вызывает изменение формы кривых заряжения, как это было показано ранее. В настоящей работе кривые заряжения снимались всегда в H_2SO_4 в отсутствие или присутствии адсорбированных на поверхности электрода ионов. В последнем случае кривые заряжения снимались после адсорбции аниона и промывания электрода в 1 N H_2SO_4

в атмосфере азота до тех пор, пока промывные воды не переставали давать помутнение с раствором AgNO_3 . Наблюдаемое в этих условиях искажение кривой заряжения по сравнению со стандартными кривыми, полученными в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ в отсутствие адсорбированных галогенов, указывает на наличие прочно адсорбированных анионов, не удаляющихся при описанной операции промывания, и, таким образом, служит мерой практически необратимой адсорбции. Опыты эти показали, что наиболее легко десорбируется хлор. После замены хлористой соли раствором серной кислоты получается анодная кривая заряжения, практически совпадающая со стандартной в своей водородной части. Если проводить отмывку электрода непосредственно после сдвига потенциала под влиянием адсорбции Cl^- , то потенциал электрода возвращается к исходному значению.

Труднее достигается десорбция иона брома. При смывании раствора KBr бром десорбируется только частично, однако десорбция брома может быть осуществлена при помощи многократной катодной поляризации при одновременной смене раствора. На рис. 5 даны кривые заряжения, иллюстрирующие влияние адсорбции и десорбции брома.

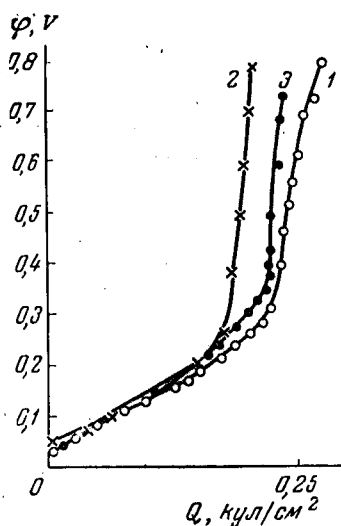


Рис. 5

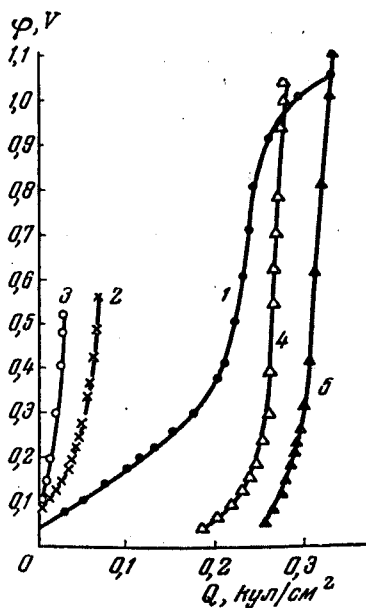


Рис. 6

Рис. 5. Влияние адсорбции KBr на форму анодной кривой заряжения (количество электричества в кулонах на 1 см^2 видимой поверхности электрода): 1 — кривая заряжения в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$; 2 — после пребывания в 10^{-1} N KBr в течение 3 час.; 3 — после десорбции KBr

Рис. 6. Влияние адсорбции KJ на форму анодных кривых заряжения: 1 — исходная кривая заряжения в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$; 2 — после пребывания в 10^{-1} N KJ в течение 3 час.; 3 — после пребывания в 10^{-1} N KJ в течение 40 час.; 4 — после десорбции йода при помощи катодной поляризации; 5 — после пребывания в течение 14 час. в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ после десорбции йода. Кривые 4 и 5 для облегчения сравнения сдвинуты по оси абсцисс

люстрирующие влияние адсорбции и десорбции брома. Как видно из рис. 5, адсорбция брома деформирует кривую заряжения, сокращая протяженность водородной части (кривая 2). «Двоеслойная» часть начинается на

такой кривой примерно при значении потенциала 0,2 V. Отмывка при катодной поляризации в значительной мере возвращает кривую заряжения к исходной форме и длине. Наибольшее влияние на кривые заряжения оказывает адсорбция йода. На кривых заряжения, полученных после сорбции йода (рис. 6), водородная часть почти отсутствует, область двойного слоя начинается при 0,1 V, кислородная задержка начинается выше 1 V; иначе говоря, окисление значительно замедленно. Тормозящее влияние адсорбированного хлора на начало окисления платины было уже отмечено ранее [3]. Труднее всего происходит десорбция йода. Многократное промывание электрода H_2SO_4 после адсорбции йода не вызывает возвращения потенциала к исходному значению; сдвиг потенциала в анодную сторону при этом не превышает 0,05 V и, вероятно, в значительной мере вызывается следами кислорода в промывных водах. Если оставить в серной кислоте электрод, с поверхности которого по возможности полно был удален йод после его адсорбции, то кривые заряжения, снятые по прошествии 10—20 час., вновь оказываются деформированными и имеют укороченную водородную часть. По-видимому, после длительной адсорбции йод, проникший во время адсорбционного процесса на внутренние трудно достигаемые участки поверхности, может вновь выступить наружу. На это указывает также тот факт, что при промывке катодно-поляризованного электрода серной кислотой после такой выдержки серная кислота вновь начинает давать помутнение с нитратом серебра. Повторной катодной поляризацией форма кривой заряжения электрода может быть опять приближена к нормальной, а при последующем длительном пребывании в серной кислоте она вновь искажается. Наблюдаемое нами заметное проникновение йода внутрь платины подтверждает наблюдения, сделанные ранее Н. А. Балашовой [4], впервые обнаружившей это явление, применявшей метод меченых атомов.

В растворах, собранных при десорбции с поверхности электрода катодной поляризацией, потенциометрическим титрованием 10^{-3} N AgNO_3 определялось количество йода. В этих опытах до начала десорбции при

Опыт	Q ₁	Q ₂	Q ₁ /Q ₂
	в кулонах		
1	0,40	4,3	0,09
2	0,55	2,7	0,2
3	0,65	2,6	0,25
4	0,95	2,15	0,44
5	0,3	3,0	0,10

катодной поляризации проводилось возможно полное отмывание избытка активной соли, для чего электрод смывался последовательно 15—20 раз обескислороженной $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ до прекращения появления следов мути при прибавлении азотнокислого серебра. Для того чтобы определить степень заполнения поверхности электрода йодом, помимо определения адсорбированного количества йода для оценки величины поверхности платины определялась также величина водородной области на кривой заряжения, начиная от обратимого водородного потенциала. Можно предположить с некоторым приближением, что при обратимом водородном потенциале поверхность платины близка к насыщению водородом, т. е. на каждый атом платины приходится один атом водорода [5]. Таким образом, если мы обозначим через Q_1 количество адсорбированного йода, выраженное в электрических единицах, через Q_2 —выраженную таким же образом длину водородной области, то, согласно вышесказанному, величина Q_1/Q_2 приближенно равна отношению числа атомов йода к числу атомов платины на поверхности электрода. Для этой величины были найдены значения, приведенные в таблице.

Среднее значение Q_1/Q_2 равно 0,22. Эта величина, вероятно, занижена, так как часть йода, согласно вышесказанному, не удавалось десорбировать с поверхности электрода. Полученное значение указывает на значительное, но неполное заполнение поверхности йодом, что находится

в согласии с результатами З. А. Иофа и Г. В. Рождественской [6], измерившими адсорбцию йода на железе, и с данными Л. А. Медведевой и Я. М. Колотыркина [7] по адсорбции йода на свинце.

Как известно из работ Грэма [8], ион F^- не проявляет специфической адсорбируемости на ртути. Однако Н. А. Балашовой методом меченых атомов была обнаружена сверхэквивалентная адсорбция иона F^- на платине. Нами был измерен адсорбционный сдвиг потенциала в присутствии NaF на фоне $1\ N\ Na_2SO_4$; при значении исходного потенциала $0,65\ V$ он составлял $-0,17\ V$. В тех же условиях сдвиг потенциала для $0,1\ N\ NaCl$

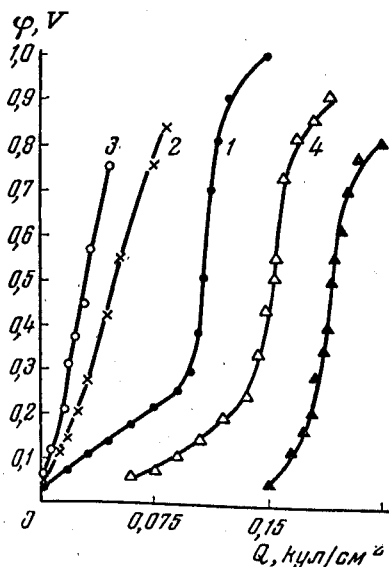


Рис. 7

Рис. 7. Влияние адсорбции Tl_2SO_4 на форму анодных кривых заряджения: 1 — исходная кривая заряджения в $1\ N\ H_2SO_4$; 2 — после адсорбции из раствора Tl_2SO_4 в течение 22 час.; 3 — после отмывки в $1\ N\ H_2SO_4$; 4 — после десорбции при помощи анодной поляризации; 5 — через 22 часа после анодной поляризации. Кривые 4 и 5 сдвинуты по оси абсцисс для облегчения сравнения

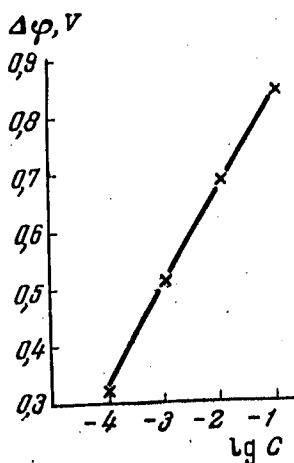


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость сдвига потенциала $\Delta\phi$ от логарифма исходной концентрации сульфата таллия c

составлял $-0,23\ V$. В случае фона из Na_2SO_4 , подкисленного серной кислотой до $10^{-3}\ N$, сдвиг потенциала в присутствии $0,1\ N\ NaF$ составлял $-0,09\ V$ при исходном значении $0,60\ V$. При отмывании электрода после адсорбции F^- раствором Na_2SO_4 возвращение смещенного потенциала к исходному значению достигалось после меньшего числа отмываний, чем после адсорбции Cl^- . Из наших опытов вытекает, что адсорбируемость ионов галогенидов на платине возрастает в последовательности: $F^- < Cl^- < Br^- < J^-$.

Адсорбция катионов. Адсорбция катионов исследовалась такими же методами, как адсорбция анионов. Оказалось, что сульфаты тория и лантана не вызывают сдвига потенциала. Нитраты лантана и тория на фоне $1\ N\ H_2SO_4$ давали сдвиг потенциала, который, однако, оказался связанным с окислением поверхности электрода нитрат-ионами. Адсорбционные сдвиги потенциала удалось наблюдать в случае солей таллия. Исходный потенциал в этих опытах был равен $0,3\ V$; концентрация по таллию составляла $10^{-1}\ N$. Раствор сульфата таллия перед опытом подвергался действию водорода в присутствии платинированной платины для восстановления возможных следов трехвалентного таллия, который

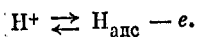
мог бы окислить электрод. Сдвиг потенциала при адсорбции из раствора $10^{-1} N$ таллия доходил до 0,6 V. Адсорбционное равновесие наступало через 10—20 мин. Многократное отмывание электрода от солей таллия серной кислотой в атмосфере азота до прекращения пожелтения промывных вод при прибавлении КJ сдвигало потенциал в катодную сторону всего на 0,02—0,05 V. Адсорбция таллия вызывает изменение формы кривой заряжения, как это видно из рис. 7, передающем результаты опыта, в котором электрод оставался в растворе, содержащем сульфат таллия в течение 22 час. На кривой 2, снятой в растворе соли таллия, не обнаруживается разделения на водородную, кислородную и двослойную области наблюдается почти линейная зависимость потенциала от количества пропущенного электричества. После отмывания на кривой 3 появляется слабо выраженная водородная область. Влияние иона таллия на форму кривой заряжения заключается в сокращении протяженности водородной задержки, а также в смещении начала окисления в сторону более катодных потенциалов. При промывке при анодной поляризации ($\varphi = 1,28 V$), как это видно на кривой 4, форма кривой заряжения приближается к исходной форме. На кривой 5, измеренной после 4, после длительного пребывания в $1 N H_2SO_4$ наблюдается, как и в случае аналогичного опыта с электродом, адсорбировавшим йод, возвращение к искаженной форме, вызванное, по-видимому, действием таллия выходящего из глубины металла. При новом отмывании и одновременной анодной поляризации кривая заряжения восстанавливает свою нормальную форму, но после длительного пребывания электрода в серной кислоте искажения проявляются снова. После опыта, в котором электрод находился в соприкосновении с раствором иона таллия только 2 часа, после чего отмывался при одновременной анодной поляризации, описанные явления выхода таллия на поверхность не наблюдались. Как видно, в случае короткого времени соприкосновения электрода с раствором соли таллия проникновение внутрь металла было незначительным. На рис. 8 приведена зависимость сдвига потенциала, вызванного адсорбцией таллия, от логарифма исходной концентрации Fe_2SO_4 . Как видно, она имеет приближенно прямолинейный характер, причем угол наклона при не слишком малых значениях составляет 0,15—0,17 V.

Обсуждение результатов

Ртутный электрод, погруженный, например, в раствор KF, лишенный следов кислорода и других окислителей, в достаточно широком интервале потенциалов, несколько более отрицательных, чем нормальный водородный, можно практически рассматривать как идеально поляризуемый. На поверхности такого электрода электрохимические процессы не протекают с измеримой скоростью, и, следовательно, потенциал его определяется сообщенным ему зарядом. Если изменить состав раствора, находящегося в соприкосновении с электродом, сохраняя при этом условие идеальной поляризуемости, то изменение потенциала будет целиком определяться изменением строения двойного слоя. Наиболее простым является случай отсутствия заряда на поверхности электрода. В растворе KF, катион и анион которого не адсорбируются на ртути, в точке нулевого заряда ионная составляющая скачка потенциала в поверхностном слое раствора исчезает. Если к этому раствору добавить электролит, содержащий адсорбирующийся анион, например йодистый калий, то потенциал электрода сдвинется в сторону более отрицательных потенциалов на величину $\Delta\varphi = 0,35 V$ (предполагая, что концентрация КJ доведена до $1 N$). Этот сдвиг потенциала при указанном допущении определяется возникновением адсорбционного скачка потенциала (φ_1 -потенциала). У поверхности электрода адсорбируются анионы I^- , притягивающие эквивалентное количество катионов K^+ . Возможно, что адсорбция оказывает

некоторое влияние на скачок потенциала, связанный с ориентацией диполей воды, однако этот эффект, вероятно, невелик и мы к нему в дальнейшем не будем возвращаться. Если адсорбция аниона происходит при некотором значении заряда поверхности ϵ , отличным от нуля, то наблюдаемый сдвиг потенциала складывается из адсорбционного скачка потенциала и изменения первоначального скачка потенциала вследствие изменения природы ионов в обращенной к раствору обкладке двойного слоя. Так, например, при первоначальном положительном значении ϵ внешняя обкладка двойного слоя в растворе KF образована анионами F^- и замена анионов F^- на J^- анионы приводит к уменьшению положительного скачка потенциала электрод — раствор вследствие увеличения емкости двойного слоя, сопровождающего эту замену в случае ртутного электрода. Этот эффект мы в дальнейшем будем называть емкостным. Как видно, знак его в рассматриваемом случае совпадает со знаком адсорбционного потенциала. Величина последнего, очевидно, является функцией начального значения ϵ ; в частности, при достаточно отрицательных ϵ адсорбция анионов прекращается и адсорбционный сдвиг потенциала обращается в нуль. Так как зависимость заряда ϵ от потенциала и состава раствора для случая ртутного электрода хорошо известна по электрокапиллярным и переменноточным измерениям, то сдвиги потенциала, соответствующие переходу от одного раствора к другому, могут быть вычислены с большой точностью, непосредственное определение их опытным путем хотя принципиально и возможно, но должно представить некоторые трудности, так как из-за малой величины поверхности ртутного электрода при смене раствора трудно избежать изменения плотности заряда за счет действия следов кислорода воздуха или других деполяризаторов. Легко реализуемым является лишь случай определения адсорбционного потенциала при нулевом заряде поверхности, так как последний легко поддерживать, обновляя поверхность электрода, например, при помощи капельного электрода, который и применяется, как известно, для определения адсорбционных потенциалов по сдвигу точки нулевого заряда.

Представляло интерес осуществить прямое измерение адсорбционных сдвигов потенциала при помощи платинированного платинового электрода с большой поверхностью, благодаря которой устраняются трудности, связанные с попаданием в ячейку неустраняемых следов деполяризаторов. Как это видно из экспериментальной части, при применении такого электрода действительно удается измерить изменение потенциала электрода, при постоянном заряде электрода при различных значениях этого заряда. При истолковании данных, полученных при помощи платинового электрода, нужно, однако, иметь в виду, что кроме емкостного эффекта, на собственно адсорбционный сдвиг потенциала в данном случае накладывается еще эффект, связанный с присутствием на поверхности электрода адсорбированных газов — водорода и кислорода. При тех потенциалах, с которыми мы имели дело при адсорбции анионов, значение имеет лишь адсорбированный водород. Как это показали А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин [2], при изменении состава раствора, омывающего изолированный платиновый электрод, постоянное значение сохраняет не величина ϵ , а величина $\epsilon - A/F$, где A — адсорбированное количество водорода в $g\text{-атом}/cm^2$. Действительно, на электроде возможно протекание реакции



При протекании этой реакции в прямом направлении ион водорода из раствора превращается в адсорбированный атом водорода: величины ϵ и A/F возрастают при этом в одинаковой степени, а разность их остается неизменной. Если в результате сдвига потенциала, вызванного адсорбцией анионов, потенциал электрода переходит из двослойной области в область водородной задержки, или же, если исходное значение потенциала

уже находится в этой области, то смещение потенциала в отрицательную сторону должно вызвать увеличение A и, следовательно, увеличение ϵ . Последнее должно приводить к смещению потенциала электрода в положительную сторону и, следовательно, уменьшать адсорбционный сдвиг потенциала. Поэтому, для наблюдения адсорбционных сдвигов потенциала желательно по возможности оставаться в пределах двослойной области*. Выполнение этого условия облегчается тем обстоятельством, что адсорбция анионов, в особенности J^- , снижает энергию адсорбции водорода на платине и укорачивает водородную задержку. Так как нулевая точка платины в 1 N H_2SO_4 лежит при потенциале 0,11 V, т. е. в области водородной задержки, то необходимость считаться с указанным обстоятельством привела к тому, что в качестве исходных значений потенциала выбирались значения, соответствующие положительным ϵ . Однако указанная трудность устраняется при этом не полностью, так как и при потенциалах, соответствующих двослойной области, на поверхности электрода имеются некоторые количества адсорбированных газов.

Как и в случае адсорбции йода на ртути, наблюдаемый сдвиг потенциала в случае платины определяется не только специфической адсорбцией анионов, но и изменением емкости двойного слоя. Однако, судя по измерениям Т. Биринцевой в лаборатории Б. Н. Кабанова в Институте физической химии АН СССР, адсорбция йода на платине, как и адсорбция йода на железе [10], не повышает, а снижает емкость двойного слоя. В этих условиях емкостной эффект при первоначальном положительном заряде поверхности должен, по-видимому, не увеличивать, а уменьшать наблюдаемый сдвиг потенциала. Таким образом как наличие адсорбированного водорода, так и емкостный эффект приводят к тому, что наблюдаемые на платине сдвиги потенциала при адсорбции анионов несколько занижены по сравнению со значениями адсорбционных потенциалов, которые должны были бы наблюдаться в отсутствие всех этих осложнений.

Окончательное значение потенциала в описанных опытах при достаточно высоких концентрациях анионов устанавливалось в течение немногих минут. Несколько более медленное приближение к окончательному значению при более низких концентрациях, по-видимому, связано с диффузионными затруднениями. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян [11], исследовавшие зависимость кинетики ионизации молекулярного водорода на платине от адсорбции анионов, нашли, что отравляющее действие анионов постепенно возрастает с течением времени, причем возрастание это наблюдается в течение часов и даже суток. Противоречие это можно объяснить, предположив, что, в то время как измерения потенциала отражают среднее состояние поверхности электрода, каталитическая активность активированных гладких платиновых электродов, с которыми работали названные авторы, зависит от отдельных центров, на долю которых приходится лишь небольшая часть поверхности. Постепенное упрочнение связи между платиной и йодом в этих центрах, приводящее к прогрессивному отравлению катализатора, по-видимому, не сказывается на среднем значении потенциала.

Данные, полученные в последние годы З. А. Иофа [6], с одной стороны, и В. М. Колотыркиным [7] — с другой, указывают на различие в механизме адсорбции анионов галоидов на ртути и на твердых металлах, например на железе. Отличие это особенно проявляется в различном действии на скорость электродных процессов. Для его истолкования было выдвинуто предположение, согласно которому адсорбированный галоид

* В этом заключается отличие задачи, поставленной в настоящей работе, от задачи, которую себе ставили А. Н. Фрумкин и А. М. Шлыгин [2], применявшие совершенно аналогичный метод для исследования зависимости адсорбции водорода от состава раствора и выбравших поэтому исходное значение потенциала таким образом, чтобы электрод все время оставался в водородной области. В работе [9] были определены сдвиги потенциала, вызванные адсорбцией органических молекул, и сделаны выводы об ориентации диполей на поверхности электрода.

на некоторых твердых металлах находится в состоянии, более приближающемся к атомному, чем к ионному. Судя по действию на смкость и каталитическую активность электрода по своей природе, адсорбция галоидов на платине приближается к адсорбции на железе и должна, следовательно, существенно отличаться от адсорбции на ртути. С этой точки зрения, представляет интерес, что и в случае адсорбции анионов на платине наблюдается приблизительно логарифмическая зависимость между адсорбционным сдвигом потенциала и концентрацией адсорбирующегося аниона, впервые установленная для адсорбции на ртути О. А. Есиным и Б. Ф. Марковым [2], причем значение коэффициента перед логарифмом (0,09—0,14 V) близко к значению, установленному для ртути.

Описанные здесь опыты выявили заметное проникновение адсорбированных частиц галоидов (а также таллия) в глубь металла. Такое проникновение впервые было установлено для кислорода методом кривых заряжения [13] и измерениями работы выхода электрода [14]; для ряда анионов и продуктов их взаимодействия с платиной, а также для некоторых катионов оно было обнаружено и исследовано Н. А. Балапковой при помощи меченых атомов [4]. По-видимому, это проникновение является характерной особенностью Pt-электрода.

Следует остановиться на результатах, полученных в нашей работе по адсорбции катионов. До настоящего времени часто принималось, что неорганические катионы не обнаруживают специфической адсорбируемости на поверхности ртути, подобной специфической адсорбируемости анионов. Для многозарядных катионов (торий, лантан) М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкиным [15] из переменноточных измерений дифференциальной смкости был сделан вывод о некоторой сверхэквивалентной адсорбции на отрицательно заряженной поверхности ртути. Четко выраженная специфическая адсорбция на ртути в широком интервале потенциалов была констатирована для катионов Tl [16]. В настоящей работе адсорбция катионов была исследована при исходном слабо положительном заряде. В случае иона лантана и тория эффект сдвига потенциала не удалось обнаружить; по-видимому, эти ионы, которые должны прочно связываться из-за своего высокого заряда, входят лишь во внешнюю часть ионной составляющей двойного слоя. В согласии с результатами электрокапиллярных измерений на ртути ионы таллия обнаруживают большую специфическую адсорбируемость на платине, сравнимую с адсорбируемостью йода. Адсорбция таллия на платине приводит не только к сдвигу потенциала электрода, но и к изменению кривой заряжения. В то время как адсорбция анионов, как хорошо известно, отодвигает начало окисления платины к более положительным потенциалам, в присутствии адсорбированного катиона таллия наблюдается обратный эффект, свидетельствующий об облегчении посадки кислорода на поверхность платины.

Пользуюсь случаем выразить благодарность А. Н. Фрумкину за советы и обсуждение результатов при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Методом непосредственного измерения, вызванного адсорбцией сдвига потенциала электрода, исследована адсорбция ионов галоидов — хлора, брома и йода на платинированной платине. Адсорбируемость возрастает в указанной последовательности. Определена зависимость адсорбционного сдвига потенциала от исходного значения потенциала и концентрации раствора.

2. Тем же методом обнаружена специфическая адсорбция на платинированной платине ионов таллия.

3. Исследовано влияние прочно адсорбированных ионов брома, йода и таллия на форму кривых заряжения и показано, что по восстановле-

нию первоначальной формы кривой заряжения можно проследить постепенную десорбцию адсорбированных частиц с поверхности электрода.

4. Полученные данные по адсорбционным сдвигам потенциала на платине сопоставлены с результатами электрохимических измерений на ртути.

Московский государственный
университет

Поступила
18.IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, *Acta phys. chim. URSS*, **3**, 791, 1935.
2. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, *Изв. АН СССР, Сер. хим.* **773**, 1936.
3. Б. В. Эршлер, *Ж. физ. химии*, **14**, 357, 1940.
4. Н. А. Балашов, *Ж. физ. химии*, **32**, 1958; *Докл. АН СССР*, **115**, 336, 1957; *Z. phys. Chem.*, **207**, 340, 1957.
5. M. Greiter, C. A. Klotz, W. Völkl, *Z. Elektrochem.*, **59**, 681, 1955.
6. З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, *Докл. АН СССР*, **91**, 1159, 1935.
7. Л. А. Медведева, Я. М. Колотыркин, *Ж. физ. химии*, **31**, 2668, 1957.
8. D. C. Graham, B. A. Soderberg, *J. Chem. Phys.*, **22**, 449, 1954.
9. А. И. Шлыгин, *Тр. Совещания по электрохимии, Москва, Изд-во АН СССР*, 1953, стр. 322; Ю. А. Подвизкин и А. И. Шлыгин, *Ж. физ. химии*, **30**, 1521, 1956.
10. В. В. Лосев, *Докл. АН СССР*, **88**, 499, 1953.
11. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, *Докл. АН СССР*, **100**, 315, 1955.
12. О. А. Есин и Б. Ф. Марков, *Ж. физ. химии*, **13**, 318, 1939.
13. А. Д. Обручева, *Ж. физ. химии*, **26**, 1472, 1952.
14. Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, *Докл. АН СССР*, **81**, 1093, 1951; **88**, 863, 1953.
15. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, *Ж. физ. химии*, **17**, 295, 1943.
16. А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская, *Ж. физ. химии*, **31**, 485, 1957.

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF IONS ON PLATINIZED PLATINUM BY MEASURING THE ADSORPTION POTENTIALS

A. D. Obrucheva (Moscow)

Summary

The adsorption of Cl^- , Br^- , I^- and Tl^+ ions on a platinum electrode has been investigated by direct measurements of the potential shift of the electrode caused by the adsorption process. It could be shown that there exists an approximately linear relation between the magnitude of the shift and the log of the concentration of the ions adsorbed. The adsorption increases from Cl^- to I^- ; Tl^+ cations are at least as strongly absorbed as I^- anions. Firmly bound Br^- , I^- and Tl^+ ions change the shape of the charging curve of the platinum electrode. It is therefore possible to follow the desorption of these ions from the surface of the platinum electrode by measurements of charging curves. A thoroughly cleaned platinum surface on staying in a solution of 1 N H_2SO_4 again shows after a certain time signs of contamination caused by absorbed ions which have deeply penetrated into the metal.