

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ БРОМА И ЙОДА НА ПЛАТИНЕ

Н. А. Балашова

Изучение адсорбции поверхностно-активных ионов брома и йода на твердых металлах представляет значительный интерес для выяснения структуры двойного электрического слоя в присутствии этих ионов.

Кроме того, многими исследователями наблюдалось значительное влияние этих ионов на кинетику многих электрохимических процессов, как, например, электрохимического выделения водорода [1], катодного восстановления кислорода [2], восстановления ионов пересульфата [3] и многих других, что объяснялось адсорбцией их на поверхности металла.

В ряде работ [4—6] было показано, что энергия связи между платиной и адсорбированным водородом сильно уменьшается при адсорбции анионов, в частности Br^- , благодаря чему снижается, например, скорость ионизации молекулярного водорода.

В работе З. А. Иофа и Г. Рождественской [7] было дано непосредственное доказательство адсорбции ионов йода на железе методом меченых атомов, однако ими не выяснилась связь между величиной адсорбции и потенциалом или знаком заряда поверхности.

Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева изучали адсорбцию ионов йода на свинце и связь между величиной адсорбции и перенапряжением водорода [8].

Целью настоящей работы являлось изучение адсорбции ионов брома и йода на гладкой и платинированной платине из кислых растворов в зависимости от потенциала, времени и температуры. Кроме того, изучались условия десорбции этих ионов с поверхности платины и возможность проникновения их в глубь металла.

Экспериментальная часть

Методика. Для изучения адсорбции ионов брома и йода на платине был применен метод радиоактивных индикаторов, в качестве которых использовались радиоизотопы йода J_{53}^{131} и брома Br_{35}^{82} . Все опыты проводились в растворах $1N \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01N \text{KJ}$ и $1N \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01 N \text{KBr}$ следующим образом: в раствор $1 N \text{H}_2\text{SO}_4$, непрерывно перемешиваемый очищенным азотом, погружался электрод, которому путем поляризации задавался определенный потенциал; после достижения постоянного значения потенциала, поддерживаемого во все время опыта, добавлялся раствор KJ или KBr , помеченных соответствующим радиоактивным индикатором, и вновь производились измерения потенциала в течение определенного времени, после которого электрод вынимался и на нем определялась адсорбция. Поляризация производилась в том же объеме раствора с помощью маленького платинового электрода в виде тонкой проволоочки, едва достигающей до поверхности раствора, так что адсорбцией на ней можно было пренебречь. Измерения адсорбции производились по изменению активности электрода на торцовом счетчике по мягкому β -излучению индикатора*. Методика подобного рода измерений подробно описана в другой нашей статье [9]. Коэффициент поглощения излучения J-131 , необходимый для расчета величины адсорбции для платинированных электродов, был равен $\sim 0,90$, для гладких — $0,80$; для Br-82 соответственно — $0,65$ и $0,55$.

Определялась адсорбция, которую мы называем общей или суммарной, и необратимая адсорбция, определяемая на электроде после отмывания его водой до значения активности, остающегося постоянным в течение нескольких минут [9].

Величина адсорбции при каждом значении потенциала определялась на чистых (нерадиоактивных) электродах после их предварительной подготовки в стандартных условиях, необходимых для получения воспроизводимых результатов.

В каждом опыте сначала определялась общая, а затем необратимая адсорбция, после чего электрод протравливался в царской водке для полной очистки от активности, которую иным путем не удавалось удалить. В опытах с платинированной платиной после этого производилось платинирование по способу, описанному в работе

* Измерения активности проводились на неподсушенных электродах по причине летучести J_2 , образующегося при окислении J^- на воздухе.

[4]. Количество высаженной платины составляло около 0,05 г на электрод. Для определения величины истинной поверхности платинированных электродов перед адсорбционным опытом снималась кривая заряджения в 1 N H_2SO_4 . Вычисление поверхности производилось путем сопоставления длины водородной части полученной кривой и кривой для гладкого платинового электрода по работе Эршлера [5], который дал для этой величины 218 μC , проводя кривую заряджения до обратимого водородного потенциала. Несмотря на одинаковые во всех опытах условия осаждения водородного, осадки не могли получаться строго идентичными по своей структуре, что сказалось на адсорбционных свойствах полученной поверхности (часто различающейся по величине) и определяло в большой мере воспроизводимость результатов.

Электроды из гладкой платины имели размер $1,5 \times 2,0$ см и толщину 0,2 мм. После снятия радиоактивности в царской водке эти электроды применялись 1—2 раза, после чего заменялись новыми по причине значительного изменения величины поверхности, которое мы не могли учитывать. Перед адсорбционным опытом гладкие электроды подготавливались по методу, обеспечивающему активацию поверхности по отношению к реакции ионизации водорода [6]. Для этого электрод прокаливался и подвергался попеременной катодной и анодной поляризации в 1 N H_2SO_4 . Для вычисления поверхности брался коэффициент шероховатости 1,5.

После проведения адсорбционных опытов с платинированной платиной в ряде случаев также снимались кривые заряджения для характеристики изменений величины и состояния поверхности. Все потенциалы даны против нормального водородного электрода.

О п ы т н ы е д а н н ы е. Зависимость величины адсорбции от потенциала изображена на рис. 1 для случая адсорбции йода на платинированной платине. Значения адсорбции на этом рисунке представляют собою средние величины общей адсорбции, установившиеся на 30 мин.*. Для необратимой адсорбции кривые имеют такую же форму. Каждая точка кривой рис. 1 получена при потенциале, поддерживаемом поляризацией анодным током, так как при адсорбции йода потенциал в течение первых 30—40 мин. сначала быстро, а затем более медленно изменяется в отрицательную сторону. Эти изменения могут за первые 10 мин. достигать 200—400 мВ и происходящие за это время изменения адсорбированного количества практически не могут быть отнесены к определенному значению потенциала, если его не поддерживать поляризацией.

Аналогичная зависимость адсорбции от потенциала наблюдалась и для ионов брома.

Максимальная величина адсорбции йода на платинированной платине за 30 мин., соответствующая потенциалу 0,4 В, составляет $3,7 \cdot 10^{-9}$ г-экв/см², брома — $0,7 \cdot 10^{-9}$ г-экв/см², для гладкой платины за то же время получена величина адсорбции йода $6,5 \cdot 10^{-7}$ г-экв/см², т. е. почти в 20 раз больше, чем на платинированной при расчете на одинаковую поверхность.

Адсорбция обоих анионов на платине происходит как при положительных, так и при отрицательных потенциалах. Так, для потенциала—0,052 В за 10 мин. получены величины общей адсорбции ионов йода и брома, представленные в табл. 1.

При других значениях потенциала на гладкой и платинированной платине сохраняются аналогичные соотношения величин адсорбции I^- и Br^- . Увеличение отрицательного потенциала платины способствует снижению величины адсорбции, как это видно из табл. 2 для случая адсорбции брома на гладкой платине.

* В параллельных опытах величина адсорбции иногда различалась в два и более раза.

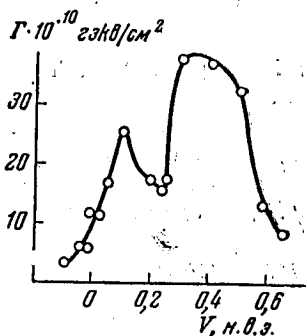


Рис. 1. Зависимость адсорбции йода на платинированной платине от потенциала

Таблица 1

Платина	Адсорбция, г-экв/см ²	
	I^-	Br^-
Платинированная	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Гладкая	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$

Таблица 2

Потенциал, V	Адсорбция, г-экв/см ² за 1 час	Потенциал, V	Адсорбция, г-экв/см ² за 1 час
+0,05	$4,5 \cdot 10^{-8}$	-0,10	$2,0 \cdot 10^{-8}$
-0,02	$2,4 \cdot 10^{-8}$	-0,16	$1,6 \cdot 10^{-8}$

Приведенные выше значения адсорбции не являются предельными, так как адсорбция ионов йода и брома нарастает во времени при всех значениях потенциала гладкой и платинированной платины, что для случая ионов йода на платинированной платине показано на рис. 2.

Таблица 3

Адсорбция на гладкой Pt, г-экв/см² за 1 час при $E = -0,05$ V

Ион	20°	50°	90°
Br ⁻	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-8}$	$0,6 \cdot 10^{-8}$
I ⁻	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

Возрастание общей адсорбции во времени происходит за счет увеличения необратимой части адсорбции, которая уже через несколько часов практически совпадает по величине с общей адсорбцией. При повышении температуры адсорбция брома и йода уменьшается, что видно из табл. 3.

Скорость и время десорбции адсорбированных на платине ионов брома

и йода различны. Так, например, десорбция ионов брома в воде при 20° с платинированной платины происходит за 1 час на 50—65 % (после 20-часовой адсорбции их при $-0,05$ V), а десорбция ионов йода (адсорбированных в этих же условиях в течение одного часа) в воде практически не происходит. Повышение температуры ускоряет десорбцию ионов брома и йода, однако полной десорбции не наблюдается и при этих условиях.

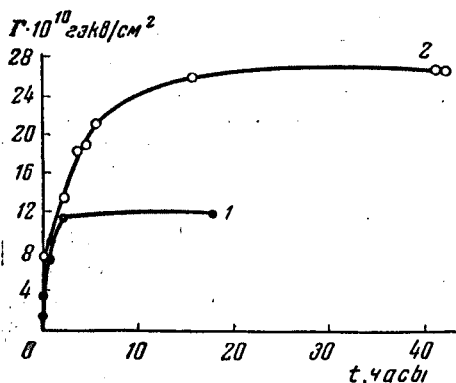


Рис. 2. Зависимость адсорбции йода на платинированной платине от времени: 1 — для $E = -0,05$ V, 2 — для $E = 0,65$ V

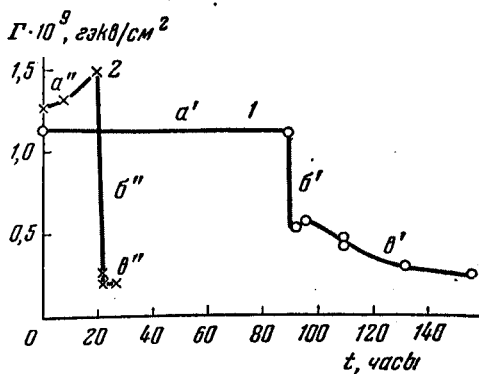


Рис. 3. Десорбция йода с платинированной платины: 1 (a' — в воде, b' и c' — в 1 N H_2SO_4 при $E = -0,05$ V), 2 (a'' — в воде, b'' и c'' — в 1 N H_2SO_4 при $E = -0,16$ V)

Значительно легче она происходит в растворах серной кислоты, особенно при сильной катодной поляризации платины. На рис. 3 представлены результаты по десорбции йода с платинированной платины. Кривая 1 соответствует десорбции с электрода, на котором в течение часа происходила адсорбция ионов йода при потенциале 0,02 V, кривая 2 — после адсорбции в течение 5 час.

Сопоставление этих результатов показывает, что скорость десорбции йода с платинированной платины в чистой серной кислоте при увеличении отрицательного потенциала на 210 mV возрастает почти в 30 раз,

однако полной десорбции йода не достигается и в этих условиях. Десорбция йода и брома с гладкой платины происходит легче, чем с платинированной. Так, для случая Br^- , адсорбированного в одинаковых условиях (при потенциале $-0,05 \text{ V}$, 20 час. , 20°) на гладкой и платинированной платине при отмывании в воде в течение трех часов в первом случае десорбируется около 90%, а во втором — лишь 60—65% от адсорбированного количества. Для случая йода в сравнимых условиях с гладкой платины десорбируется в 2—2,5 раза большее количество, чем с платинированной. Десорбцию йода и брома с гладкой платины удается во многих случаях довести практически до конца.

Увеличение времени адсорбции всегда приводит к более прочной связи ионов брома и йода с поверхностью электрода. В тех случаях, когда после адсорбционного опыта отмывый от активного раствора электрод остается в воде, на воздухе или в серной кислоте, не содержащей ионов йода и брома, наблюдается увеличение активности электрода со временем. Если после этого произвести возможно более полную десорбцию йода или брома с поверхности платины и вновь оставить ее в тех же условиях, то вторично можно наблюдать увеличение радиоактивности электрода. Такое увеличение количества ионов брома или йода на поверхности в условиях, когда дополнительной адсорбции произойти не может, можно наблюдать на одном и том же электроде несколько раз после десорбции*.

Увеличение радиоактивности отмывтых платиновых электродов во времени наблюдалось после адсорбции Br^- и I^- при различных потенциалах, но величина этого эффекта зависит от потенциала адсорбции. В случае адсорбции Br^- или I^- при потенциалах, соответствующих отрицательному заряду неокисленной платины, эффект увеличения радиоактивности меньше, чем в случае адсорбции этих ионов при потенциалах, соответствующих положительному заряду. Для гладкой платины во всех случаях этот эффект значительно больше, чем для платинированной. Так, для платинированной платины, отмывтой водой после адсорбции I^- при потенциале $-0,05 \text{ V}$, наблюдалось увеличение радиоактивности лишь на несколько (2—3) процентов. В этих же условиях для гладкой платины эффект составлял 30%.

Величина эффекта увеличения радиоактивности отмывтых электродов зависит также от условий десорбции ионов I^- или Br^- . При слабой десорбции, достигаемой, например, отмыванием адсорбированных I^- или Br^- водой, эффект последующего увеличения радиоактивности меньше, чем после более эффективной десорбции, достигаемой, например, сильной катодной поляризацией электродов в H_2SO_4 .

После адсорбции при потенциалах, соответствующих окислению I^- до I_2 , эффект увеличения радиоактивности отмывтых электродов значительно больше, чем после адсорбции ионов I^- . В этих случаях наблюдающееся увеличение активности в основном определяется выходом изнутри электрода молекулярного йода, так как при его десорбции наблюдается пожелтение раствора. Платиновые электроды, длительно находившиеся в контакте с растворами брома или йода, даже после отмывания их (в пределах точности измерений активности), оказываются через некоторое время в значительной степени «отравленными». Это проявляется в понижении адсорбционной активности по отношению к ионам брома или йода и искажении кривых зарядения.

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают ярко выраженную зависимость адсорбции ионов брома и йода от потенциала платинового электрода (рис. 1). Кривая рис. 1 по своей форме совершенно аналогична кривой, полученной нами ранее для анионов серной кислоты [10], с той разницей, что

* Такой же эффект наблюдался нами для серной кислоты [10].

для йода минимум в области потенциалов 0,1—0,2 В выражен более резко. Это различие может быть связано с тем, что в случае серной кислоты адсорбция изучалась по изменению активности раствора при непрерывном изменении потенциала платины, что в некоторой мере сглаживает форму кривой адсорбции благодаря накоплению на электроде необратимо адсорбирующихся ионов.

Как известно, в присутствии поверхностно-активных ионов йода и брома нулевая точка на платине, так же как и на ртути, сдвигается в отрицательную сторону. В работе А. И. Шлыгина, А. Н. Фрумкина и В. И. Медведовского [4] было показано, что при адсорбции на платине анионов серной кислоты нулевая точка лежит при потенциале 0,11 В, а анионов брома при —0,02 В, т. е. на 0,13 В отрицательнее. Для анионов йода таких данных нет, но можно полагать, что сдвиг нулевой точки в присутствии йода еще больше. В связи с этим трудно оценить заряд поверхности платины в области отрицательных потенциалов, достигаемых в наших опытах. Наименьшее значение адсорбции ионов йода и брома при этих потенциалах может быть связано не только с наличием отрицательного заряда поверхности, но, кроме того, и с влиянием адсорбированных атомов водорода.

Адсорбционная кривая резко поднимается до потенциала 0,1 В, что может соответствовать адсорбции йода на положительно заряженной платине. В интервале потенциалов 0,1—0,2 В имеется минимум адсорбции анионов. Этот минимум трудно объяснить однозначно, так как в этой области потенциалов при наличии положительного заряда поверхности можно было ожидать суммирования электростатических специфических сил адсорбции, результатом которого было бы возрастание ее. Возможно, что найденную на опыте кривую из-за неоднородности поверхности следует рассматривать как результат наложения двух кривых, соответствующих различным положениям точки нулевого заряда. Не исключена также возможность адсорбции кислорода на отдельных участках поверхности, способствующая десорбции анионов.

При дальнейшем росте положительного потенциала наблюдается вновь возрастание адсорбции на положительно заряженной платине до начала окисления ее, когда адсорбирующийся кислород вытесняет анионы, а при потенциалах выше 0,6 В и атомы йода.

Увеличение необратимости адсорбции во времени можно объяснить упрочнением связи анионов с поверхностью платины, которое выражено сильнее для йода, чем для брома. Такое упрочнение связи наблюдалось на платине при адсорбции кислорода [11], а также на железе [12], кадмии, таллии и свинце [13] при адсорбции галоидов. В наших опытах это упрочнение может быть связано в значительной степени с проникновением адсорбированных частиц в платину на такую глубину, что полное отмыwanie их делается практически невозможным. На значительное проникновение в глубь металла указывает длительное увеличение адсорбции во времени при установившемся значении потенциала. Непосредственно такое проникновение доказывается опытами по увеличению активности отмытых электродов во времени. Это увеличение является мерой обратной диффузии радиоактивных частиц брома или йода из глубины металла, где происходило частичное поглощение их излучения, к поверхности и зависит от их количества в поверхностном слое. Наблюдаемый эффект увеличения обратной диффузии при более эффективной десорбции адсорбированных частиц безусловно связан с нарушением адсорбционного равновесия между внешней и внутренней поверхностями металла. Возникающий при десорбции адсорбированных частиц с внешней поверхности градиент концентрации обеспечивает более быструю подачу десорбирующихся с внутренней поверхности частиц к внешней поверхности по порам, микротрещинам и межкугритальным зонам металла. Для выяснения механизма проникновения частиц в глубь металла существенна зависимость величины обратной диффузии от потенциала адсорбции. Такая зависимость была нами установлена

для случая адсорбции анионов серной кислоты. Для случая адсорбции анионов йода и брома эта зависимость специально не изучалась, однако по имеющимся опытным данным видно, что она и в этих случаях имеет место. Существование ее в случае брома и йода подтверждается также тем, что для необратимой адсорбции, в которую входит в значительной мере адсорбция на внутренней поверхности, наблюдается такая же зависимость от потенциала, как и для общей адсорбции. Из существования такой зависимости следует, что суммарный эффект поглощения определяется адсорбцией из раствора на внутренней поверхности, которая остается недоступной при измерении по методу кривых заряжения, а не вхождением атомов брома или йода в решетку платины, так как в последнем случае следовало бы ожидать иной зависимости адсорбции от потенциала, чем в случае адсорбции из раствора. Однако окончательное суждение по этому вопросу будет возможным только после исследования зависимости адсорбции от потенциала после длительного времени адсорбции.

Адсорбированное на внутренней поверхности количество частиц йода или брома точно нельзя подсчитать по величине обратной диффузии по ряду причин: во-первых, часть выходящих изнутри ионов может одновременно десорбироваться в раствор и, таким образом, не участвовать в измеряемой активности электрода; во-вторых, в любой момент измерения радиоактивности счетчиком фиксируется излучение не только с внешней поверхности, но и частично изнутри, с различных глубин электрода, так как применяемые индикаторы йода и брома обладают и жестким β - и γ -излучением, которое частично регистрируется торцовым счетчиком. Даже при наличии только мягкого β -излучения такой расчет был бы неточен, так как во внимание может приниматься лишь значение максимальной энергии излучения без учета всего спектра. Последнее обстоятельство делает невозможным и точное количественное определение глубины, на которую проникают бром и йод в платину.

Уход адсорбированных частиц в глубь платины ранее наблюдался для случая кислорода, поглощающегося в количествах, соответствующих сотням или десяткам монослоев и очень медленно диффундирующего изнутри [14].

Наблюдаемое в наших опытах уменьшение вычисленной величины адсорбции йода и брома при возрастании температуры, несколько неожиданное, учитывая, что адсорбционное равновесие в наших опытах не достигалось, мы объясняем тем, что непрерывный уход адсорбированных частиц в глубь металла происходит со скоростью, иногда превышающей возрастание адсорбции с температурой. Это заключение подтверждается результатами отдельных опытов, в которых наблюдались максимумы или минимумы на кривых зависимости адсорбции от температуры. Возрастание десорбции с температурой зависит, очевидно, от ослабления связи адсорбированных частиц йода и брома с поверхностью, а также от увеличения скорости выхода их из глубины металла к поверхности при росте температуры.

Обнаруженное в наших опытах большое различие величины адсорбции анионов брома и йода на платинированной и гладкой платине можно приписать лишь различным адсорбционным свойствам гладкой и платинированной платины. Мы полагаем, что главную роль здесь играет различие в структуре. Платинированная платина, очевидно, имеет более правильную кристаллическую решетку, чем гладкая. Нарушения в решетке гладкой платины, а также возможность наличия микротрещин и пор, получающихся на ее поверхности при технологической обработке, могут обуславливать ее повышенную адсорбционную способность. Это подтверждается тем фактом, что обратная диффузия сорбированных ионов брома и йода на гладкой платине больше, чем на платинированной.

Необходимо отметить, что к такому же выводу о различии в поверхностных свойствах гладкой и платинированной платины привело исследо-

вание образования окисных слоев при анодной поляризации платины [14]. Большие различия в величине адсорбции анионов йода и брома на гладкой и платинированной платине подчеркивают неоднократно отмечавшуюся в литературе зависимость адсорбции различных частиц от предыстории адсорбента и заставляют относиться весьма критически к абсолютным значениям адсорбции на металлах. Наблюдаемые нами изменения адсорбционных свойств платины после многократно повторявшихся опытов адсорбции и десорбции анионов брома и йода еще более подтверждают это положение.

Наличие значительного проникновения брома и йода в глубь металла не позволяет однозначно сопоставлять наблюдаемые значения адсорбции с величиной поверхности электрода. Рассчитанные величины адсорбции йода в случае платинированного электрода примерно в два раза, а в случае гладкого — в десятки раз превышают то, которое может уместиться в пределах монослоя, однако явление это, вероятно, может быть объяснено тем, что внутренняя поверхность, игравшая существенную роль в адсорбционных опытах, не учитывалась при снятии кривых заряджения. Найденные значения адсорбции в случае платинированной платины в несколько раз превышают величины, измеренные А. Д. Обручевой [15]. Нужно, однако, иметь в виду, что адсорбция в опытах Обручевой определялась по десорбированному количеству, причем полнота десорбции контролировалась формой кривых заряджения.

Из наших опытов следует, однако, что и при полной очистке поверхности в глубине металла могут оставаться значительные количества брома и йода, которые регистрируются счетчиком, но не определяются электрохимическими методами. Кроме того, в указанных опытах, в которых ставилась задача определения адсорбционных потенциалов, потенциал электрода смещался во время процесса адсорбции и конечные его значения были значительно более отрицательными, чем те, при которых измерялись максимальные адсорбционные эффекты в наших опытах.

Выводы

1. Методом меченых атомов изучена адсорбция ионов йода и брома на гладкой и платинированной платине в зависимости от потенциала, времени и температуры.

2. Установлено, что адсорбция анионов брома и йода зависит от потенциала платинового электрода, увеличиваясь с ростом положительного и уменьшаясь с ростом отрицательного заряда поверхности.

3. Величина адсорбции ионов брома и йода возрастает во времени и падает с ростом температуры.

4. Адсорбция ионов брома и йода на платине в большой мере необратима, причем степень необратимости увеличивается со временем и уменьшается с температурой.

5. Прямыми опытами доказано значительное проникновение ионов брома и йода в глубь металла с адсорбцией их на внутренней поверхности.

6. Величина адсорбции ионов брома и йода на гладких платиновых электродах в десятки раз больше, чем на платинированных в расчете на см^2 измеряемой истинной поверхности, что объяснено различием в их структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Ж. физ. химии, 13, 1105, 1939; З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 19, 117, 1945; З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 18, 168, 1944; Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Тр. совещания по электрохимии, стр. 378, Изд-во АН СССР, М., 1953; В. В. Лосев, ДАН СССР, 88, 1953.
2. И. А. Багоцкая, Ж. физ. химии, 26, 659, 1952; В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Тр. совещания по электрохимии, стр. 68, Изд-во АН СССР, М., 1953.
3. Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 28, 474, 1954.
4. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta physicochimica URSS, 3, 791, 1935; А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Acta physicochimica URSS, 4, 911, 1936; А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 773, 1936; Э. А. Айказян и А. И. Федорова, ДАН СССР, 86, 1137, 1952; Wicke, В. Weblus, Z. El., 56, 169, 1952.
5. Б. В. Эршлер, Acta physicochimica URSS, 7, 327, 1937.
6. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян, ДАН СССР, 100, 315, 1955.
7. З. А. Иофа и Г. В. Рождественская, ДАН СССР, 41, 1159, 1953.
8. Л. А. Медведева и Я. М. Колотыркин, Ж. физ. химии, 31, 1957.
9. Н. А. Балашова и Н. С. Меркулова, Сборник по новым методам физико-химического исследования, М., 1957.
10. Н. А. Балашова, ДАН СССР, 103, 639, 1955.
11. В. И. Нестерова и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 26, 1178, 1952.
12. Э. Аязян, ДАН СССР, 100, 473, 1955.
13. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Ж. физ. химии, 21, 581, 1947; Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, 25, 1355, 1951.
14. Т. В. Калиш и Р. Х. Бурштейн, ДАН СССР, 88, 863, 1953; Б. В. Эршлер, Г. В. Деборин и А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 5, 1065, 1937; А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, 26, 1952.
15. А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, 32, 2155, 1958.

ADSORPTION OF BROMINE AND IODINE IONS ON PLATINUM

N. A. Balashova

Summary

The adsorption of bromine and iodine ions on smooth and platinized platinum from acid solutions in relation to the potential, time and temperature has been studied by a radio tracer method. The adsorption of both ions depends upon the potential in correspondence with the charge on the platinum surface, but the amount of ions adsorbed is in all cases above that necessary for the building up of the electrical double layer calculated per cm^2 of true surface as measured by the charging curve method.

The adsorption of bromine and iodine ions and the degree of its irreversibility manifest a protracted increase with time and decrease with the temperature.

The iodine and bromine ions have been found to penetrate considerably into the platinum, becoming adsorbed on the inner surface. The penetration into the bulk of the metal is the major reason for the large adsorption values per unit measured surface, for increase of the adsorption with time, fall with temperature and for the observed irreversibility behavior of the adsorption.

The phenomena are more strongly manifest with the smooth platinum, which is explained by the presence of rougher defects in the metal than in the case of platinized platinum.