

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПЛАТИНЕ

О. А. Петрий, С. Я. Васина, А. Н. Фрунжин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Адсорбция катионов щелочноземельных металлов на платине была впервые изучена в работе [1], согласно которой ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} не вызывают существенного сдвига потенциала платины в изоэлектрических условиях в растворе 1 N HClO_4 . По данным [2], в менее кислых растворах сдвиги потенциала в присутствии Ca^{2+} и Ba^{2+} оказываются сравнимыми со сдвигами, вызываемыми катионами Cd^{2+} и Tl^+ [1, 3], хотя величины адсорбций ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} при этом относительно малы и сравнимы с величинами адсорбций Na^+ и Cs^+ [4]. Кроме того, по данным [2, 5] в присутствии Ca^{2+} и Ba^{2+} существенно сокращается адсорбция атомарного водорода на платине.

Измерения адсорбции ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} были выполнены в хлорнокислых растворах, в которых, как было недавно обнаружено нами [6], протекает восстановление ионов ClO_4^- , что могло искажать результаты. В настоящей работе изучена адсорбция ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} на платинированном платиновом электроде с учетом этого обстоятельства.

Измерения выполнены методами определения изменения концентрации ионов водорода в растворе при образовании двойного электрического слоя [7], адсорбционных сдвигов потенциала [1], кривых заряжения и потенциодинамическим методом. В работе использовали потенциостат П-5611 с электронной разверткой потенциала. Опыты проведены при $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Потенциалы φ_r отнесены к обратимому водородному электроду в том же растворе.

Приготовление Pt/Pt-электрода и определение его истинной поверхности указано в [6, 9]. Растворы перхлоратов кальция, стронция и бария готовили следующим образом. Сначала из растворов дважды перекристаллизованных хлоридов осаждали с помощью карбоната натрия карбонаты щелочноземельных металлов. Осадок тщательно промывали горячим бидистиллятом до полного удаления ионов хлора (проба с азотнокислым серебром). Карбонаты разлагали трехкратно вымороженной хлорной кислотой [6], а из полученных растворов перхлоратов снова осаждали карбонаты. Эти карбонаты после тщательной промывки высушивали при $120\text{--}150^\circ \text{C}$ и затем использовали для приготовления растворов перхлоратов. Сульфат магния был дважды перекристаллизован из бидистиллята и прокален при 500°C .

На рис. 1 приведены результаты определения адсорбции ионов водорода Γ_{H^+} при $\varphi_r = 0$ в зависимости от природы и концентрации катионов фона в растворах 0,001 N HClO_4 или 0,001 N H_2SO_4 (в случае ионов Mg^{2+}). Детали определения Γ_{H^+} подробно описаны ранее [8, 9]. Согласно [6], ионы ClO_4^- не восстанавливаются при $\varphi_r = 0$, поэтому полученные результаты не могли быть искажены реакцией их восстановления.

Так как при $\varphi_r = 0$ $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cong 0$ и $\Gamma_{\text{ClO}_4^-} \cong 0$ [6, 8], то результаты, полученные в сернокислых и перхлоратных растворах, непосредственно сопоста-

вимы, а Γ_{H^+} можно приближенно приравнять адсорбции соответствующих катионов на электроде [9]. Из рисунка следует, что при малых концентрациях адсорбция катионов растет в ряду: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$, то есть в порядке возрастания радиуса ионов щелочноземельных металлов.

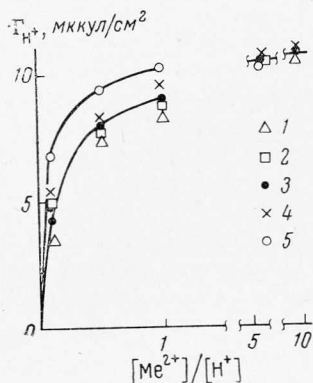


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость адсорбции Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Cs^+ (3), Sr^{2+} (4) и Ba^{2+} (5) от отношения их концентрации к концентрации ионов водорода в растворах $1 \cdot 10^{-3}$ N $HClO_4$ (2, 4, 5) или $1 \cdot 10^{-3}$ N H_2SO_4 (1, 3) при $\varphi_r = 0$ в

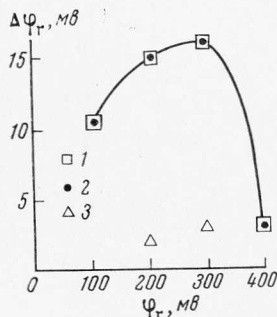


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величин адсорбционных сдвигов потенциала в растворах $1 \cdot 10^{-1}$ N $Ca(ClO_4)_2 + 1 \cdot 10^{-2}$ N $HClO_4$ (1), $1 \cdot 10^{-1}$ N $Ba(ClO_4)_2 + 1 \cdot 10^{-2}$ N $HClO_4$ (2) и $1 \cdot 10^{-1}$ N $MgSO_4 + 1 \cdot 10^{-2}$ N H_2SO_4 (3) от исходного потенциала в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ N $HClO_4$ (1, 2) или $1 \cdot 10^{-2}$ N H_2SO_4 (3)

Такой же порядок возрастания адсорбируемости катионов щелочноземельных металлов следует из результатов кинетических измерений на ртутном электроде [10].

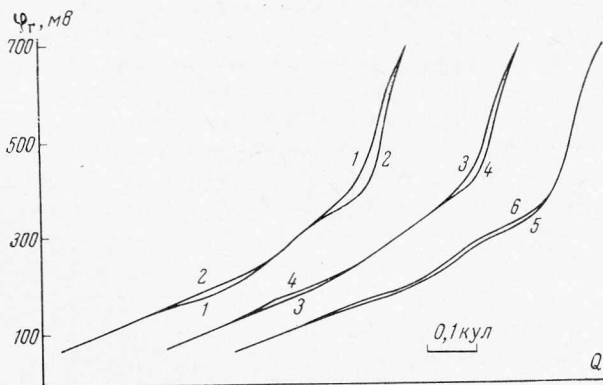


Рис. 3. Влияние катионов Ba^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} на анодные кривые заряжения Pt/Pt-электрода в растворах: 1, 3 — $1 \cdot 10^{-1}$ N $HClO_4$; 2 — $1 \cdot 10^{-1}$ N $HClO_4 + 1$ N $Ba(ClO_4)_2$; 4 — $1 \cdot 10^{-1}$ N $HClO_4 + 1$ N $Ca(ClO_4)_2$; 5 — $1 \cdot 10^{-1}$ N H_2SO_4 ; 6 — $1 \cdot 10^{-1}$ N $H_2SO_4 + 1$ N $MgSO_4$

На рис. 1 можно сделать вывод, что катионы щелочноземельных металлов адсорбируются преимущественно перед ионами водорода, так как уже при 2—5-кратном избытке катионов щелочноземельных металлов в растворе достигается практически предельное вытеснение ионов водорода из двойного электрического слоя. Предельные величины адсорбции катионов щелочноземельных металлов отличаются сравнительно мало.

Для сопоставления на рис. 1 приведена кривая зависимости адсорбции

ионов цезия от потенциала из растворов $0,001\text{ N H}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4$. Видно, что ионы цезия и кальция в равных концентрациях примерно одинаково вытесняют ионы водорода из двойного слоя, что, вероятно, означает приблизительно равную адсорбируемость этих катионов. Таким образом, по адсорбируемости катионы могут быть поставлены в следующий ряд: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} \approx \text{Cs}^+ < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$.

На рис. 2 представлены результаты измерения адсорбционных сдвигов потенциала Pt/Pt-электрода в присутствии катионов щелочноземельных металлов.

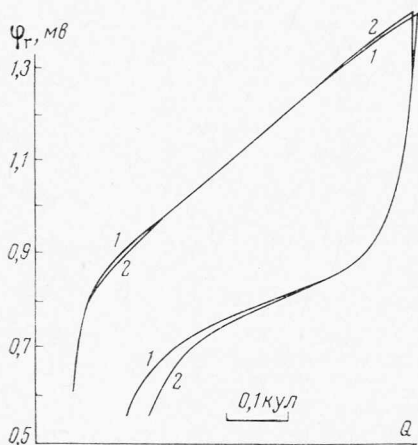


Рис. 4. Кислородные участки кривых заряджения Pt/Pt-электрода в растворах: 1 — $1 \cdot 10^{-1}\text{ N HClO}_4$; 2 — $1 \cdot 10^{-1}\text{ N HClO}_4 + 1\text{ N Ba(ClO}_4)_2$

При определении сдвигов раствор $0,01\text{ N HClO}_4$ заменяли на раствор $0,01\text{ N HClO}_4 + 0,1\text{ N Ba(ClO}_4)_2$ (или $\text{Ca(ClO}_4)_2$), а раствор $0,01\text{ N H}_2\text{SO}_4$ — на раствор $0,01\text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ N MgSO}_4$. В присутствии катионов щелочноземельных металлов потенциал платины смещается в положительную сторону. Однако по нашим данным сдвиги значительно меньше, чем по данным [2]. Так, максимальное смещение потенциала в наших опытах в случае Ba^{2+} и Ca^{2+} составляло всего лишь $\sim 16\text{ мв}$ ($\sim 0,5\text{ в}$ по [2]), причем часть этого сдвига, вероятно, обусловлена восстановлением ионов ClO_4^- , концентрация которых при добавлении $\text{Ba(ClO}_4)_2$ или $\text{Ca(ClO}_4)_2$ увеличивается. Ионы магния вызывают смещения потенциала $\sim 3\text{ мв}$, что меньше адсорбционного сдвига потенциала в присутствии иона Cs^+ [11]. Найденных нами относительно небольших сдвигов

потенциала платины при адсорбции катионов щелочноземельных металлов и следовало ожидать, исходя из величин адсорбции этих катионов.

Результаты измерений кривых заряджения в растворах $\text{Ca(ClO}_4)_2$ и $\text{Ba(ClO}_4)_2$ показаны на рис. 3. В присутствии Ca^{2+} и Ba^{2+} ход кривых заряджения несколько изменяется. Так как трудно судить о том, какие изменения в ходе кривых связаны с адсорбцией катионов, а какие — с восстановлением ионов ClO_4^- , то детальное обсуждение кривых заряджения провести невозможно. Однако, по-видимому, указанные катионы не изменяют существенно количества адсорбированного водорода на платине. Ионы магния вызывают небольшое упрочнение связи водорода с поверхностью платины при малых покрытиях и ослабление ее при больших покрытиях. Такой же вывод получен из измерений потенциодинамических кривых. Наблюдаемые эффекты сравнимы с вызываемыми ионом лития [8] и могут быть объяснены, исходя из представления о полярности связи платины с водородом [8].

С целью выяснения влияния катионов щелочноземельных металлов на адсорбцию кислорода электрод предварительно доводили до $\phi_r = 0,6\text{ в}$ в растворе $0,1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ и промывали исследуемым раствором, поддерживая потенциал равным $0,6\text{ в}$. Это позволяло избежать восстановления ионов ClO_4^- [9]. Затем измеряли анодную и катодную кривые заряджения в интервале $\phi_r 0,6\text{—}1,42\text{ в}$. Как видно из рис. 4, в растворе $0,1\text{ N HClO}_4 + 1\text{ N Ba(ClO}_4)_2$ эффекты невелики. Аналогичные явления обнаружены при измерении кривых заряджения в растворах $0,1\text{ N HClO}_4 + 1\text{ N Ca(ClO}_4)_2$ и $0,1\text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ N MgSO}_4$. Трактовка наблюдаемых эффектов осложнена тем, что при переходе от $0,1\text{ N HClO}_4$ к $0,1\text{ N HClO}_4 + 1\text{ N Ba(ClO}_4)_2$ (или $\text{Ca(ClO}_4)_2$) увеличивается концентрация анионов ClO_4^- .

Поступила
8 июня 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Обручева, Докл. АН СССР, **120**, 1072, (1958).
2. Н. А. Балашова, Электрохимия, **3**, 750 (1967).
3. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, Г. Н. Мансуров, Электрохимия, **6**, 22 (1970).
4. Н. А. Балашова, М. И. Кулезнева, Электрохимия, **1**, 155 (1965).
5. Н. А. Балашова, Сб. Каталитические реакции в жидкой фазе, «Наука», Алма-Ата, 1967, стр. 299.
6. С. Я. Васина, О. А. Петрий, Электрохимия, **6**, 242 (1970).
7. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. И. Медведовский, Acta physicochim. URSS, **4**, 911 (1936).
8. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, И. Г. Щигорев, Электрохимия, **6**, 400 (1970).
9. О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, С. Я. Васина, Электрохимия, **6**, 729 (1970).
10. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, Тр. 4-го совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 150.
11. О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, И. Г. Щигорев, Электрохимия, **6**, 1565 (1970).