

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО СВОБОДНОГО ЗАРЯДА ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПРОЧНО АДСОРБИРОВАННЫХ ИОНОВ ИОДА И ТАЛЛИЯ

*А. Н. Фрумкин, Ж. Н. Малышева, О. А. Петрий,
В. Е. Казаринов*

*Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*

В настоящее время накоплено большое количество экспериментальных данных, показывающих, что при адсорбции галоидных ионов на ряде твердых металлов (Fe, Pb, Tl, Cd, Pt) возникают прочные хемосорбционные связи между адсорбированными анионами и поверхностью металлических электродов [1-4]. В предельном случае такого взаимодействия адсорбированные ионы входят в состав металлической обкладки двойного слоя, заряд их составляет часть заряда поверхности металла, а состояние адсорбированных ионов приближается к атомарному. Доказательством этого в случае электродов из платиновых металлов служат замедление обмена с ионами в

объеме раствора, высокие степени заполнения поверхности [4], особенности сверхэквивалентной адсорбции катионов [5], значение коэффициента Есина — Маркова, равное единице [6], анализ изотерм адсорбции анионов [7]. Аналогичные выводы справедливы и для катионов, специфически адсорбирующихся на платиновых металлах [4, 8].

При наличии переноса заряда, как было подчеркнуто в работах [6, 9, 10], понятие потенциала нулевого свободного заряда (п.н.з.) становится условным и его определение возможно только в рамках некоторой модели двойного электрического слоя. Обычно принимается, что заряд ионов, адсорбированных на твердых металлах, как и в случае ртути, принадлежит к ионной обкладке двойного слоя [6, 9–11]. Из такого предположения следует, что п.н.з. в присутствии специфически адсорбирующихся анионов смещается в отрицательную сторону, а в присутствии катионов — в положительную [4, 9, 12]. Однако, если принять, что заряд хемосорбированных ионов переносится на поверхность металла, то п.н.з. должен смещаться в положительную сторону при хемосорбции анионов и в отрицательную — при хемосорбции катионов. Подобный вывод был впервые сделан при рассмотрении адсорбции кислорода на платине. Если бы анионы кислорода, например анионы OH^- , сохраняли свой заряд при адсорбции, то их специфическая адсорбция приводила бы к сдвигу потенциала нулевого свободного заряда в отрицательную сторону. Однако адсорбционные и электрокинетические свойства платинового электрода, на поверхности которого находится слой хемосорбированного кислорода, полностью соответствуют предположению, согласно которому п.н.з. при хемосорбции кислорода смещается в положительную сторону [11, 13]. Отсюда следует, что заряд атомов кислорода, образующих обращенные к раствору отрицательные концы диполей $\text{Pt}-\text{O}$, следует включить в заряд металлической, а не ионной обкладки двойного слоя. Вывод этот находится в полном согласии с повышением работы выхода электрона из платины при хемосорбции кислорода на ее поверхности. Предположение о сдвиге п.н.з. в положительную сторону в присутствии хемосорбированных галогидных ионов было высказано Фрумкинским [3] и Иофа с сотрудниками [1] и использовалось для объяснения влияния различных поверхностно-активных добавок на коррозионное поведение железного электрода [1]. Однако прямые экспериментальные доказательства этого предположения отсутствовали.

Цель настоящей работы — изучение строения двойного электрического слоя на платинированной платине в присутствии прочно адсорбированных ионов иода и таллия. Работа выполнена методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопов I-131 , Tl-204 , Na-22 и S-32 по методике, разработанной в [14]. Pt/Pt-электрод выдерживали при обратимом водородном потенциале в растворе $10^{-3} \text{ N H}_2\text{SO}_4 + x \text{ N KI}$ (или Tl_2SO_4) и по достижении определенной адсорбции ионов в I^- или Tl^+ промывали бидистиллатом. Затем в ячейку заливали неактивный раствор $3 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ и поляризовали электрод в интервале $\varphi_r = 0-1,0 \text{ в}$ (φ_r — потенциалы, измеренные относительно обратимого водородного электрода в том же растворе). Поскольку при использованных нами заполнениях θ поверхности ионами I^- и Tl^+ (до $\theta \approx 0,3$ в случае I^- и $\theta \approx 0,5$ в случае Tl^+) изменения радиоактивности электрода при его поляризации не наблюдалось, можно было считать, что величина адсорбции этих ионов в течение всего опыта оставалась постоянной. При определении заполнения поверхности ионами I^- и Tl^+ принималось, что полному покрытию отвечает адсорбция $\text{I}^- \sim 140$ и $\sim 100 \text{ мкг/дл/см}^2 \text{ Tl}^+$ [4, 7]. На подготовленных вышеописанным способом электродах снимали зависимость адсорбции слабо поверхностно-активных катионов Na^+ (Γ_{Na^+}) и анионов SO_4^{2-} ($\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$) от потенциала в интервале $\varphi_r = 0,1-1,0 \text{ в}$. Мы принимали, что при адсорбции ионов Na^+ и SO_4^{2-} перенос заряда в первом приближении можно не учитывать и что изменения степени переноса заряда в диполях $\text{Pt}-\text{I}(\text{Pt}-\text{Tl})$ в том интервале потенциалов, в котором находится п.н.з., не происходит. Опыты проводились при температуре $22 \pm 2^\circ \text{C}$. Приготовление электродов и определение их истинной поверхности проводилось так же, как в [15]. Радиоактивные растворы очищали катодной поляризацией на Pt/Pt-сетке и разбавляли до требуемой концентрации соответствующими стабильными растворами. Измерения адсорбции проводили из раствора $3 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ N H}_2\text{SO}_4$, меченого радиоактивными натрием или серой в зависимости от того, адсорбцию какого иона определяли.

Результаты измерений в присутствии прочно адсорбированных ионов иода представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что с увеличением заполнения поверхности электрода ионами иода адсорбция катиона Na^+ снижается, хотя форма Γ_{Na^+} , φ_r -кривой остается практически неизменной. При $\varphi_r < 0,85 \text{ в}$ в присутствии I^- в большей степени снижается адсорбция SO_4^{2-} , причем форма $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$, φ_r -кривой несколько изменяется. При $\varphi_r > 0,85 \text{ в}$ адсорбция S_4^{2-} , наоборот, не снижается, а возрастает. Вероятно, это связано с затруднением адсорбции кислорода в присутствии анионов I^- . Однако для более детального объяснения последнего эффекта требуется дополнительное исследование.

Если определить п.н.з. из условия $\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$, т. е. включить заряд хемосорбированного иона в заряд металлической обкладки двойного слоя, то из полученных данных следует, что п.н.з. смещается в присутствии адсорбированных ионов пода в положительную сторону. Такой вывод соответствует предположению, согласно которому под находится на поверхности в состоянии, близком к атомарному, но образует с платиной диполи, направленные своим отрицательным концом в сторону раствора. Если же предположить, что п.н.з. отвечает условию $\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} + \Gamma_{\text{I}^-}$, т. е. принять, что на поверхности I^- входит в состав ионной обкладки двойного слоя, то из тех же данных можно сделать вывод о смещении п.н.з. в присутствии адсорбированных ионов I^- в отрицательную сторону, как это следует из сопоставления кривых 2 и 5 рис. 1. Кривая 5 представляет зависимость $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} + \Gamma_{\text{I}^-}$ от φ_r для электрода, на котором адсорбировано 12 мккул/см² ионов I^- . В рассматриваемом интервале φ_r кривые 2 и 5 не пересекаются. Пересечение, отвечающее достижению п.н.з., могло бы произойти лишь при $\varphi_r < 0$ после десорбции части I^- с поверхности.

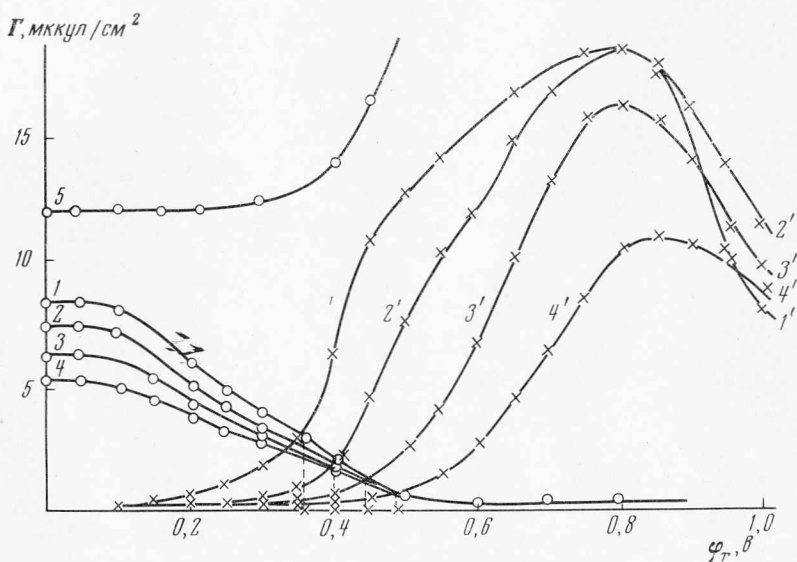


Рис. 1. Зависимости адсорбции катионов Na^+ (1—4) и анионов SO_4^{2-} (1'—4') от потенциала в растворе $3 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ на Pt/Pt-электроде при адсорбции ионов I^- , равной: 0 (1, 1'), 12 (2, 2'), 26 (3, 3'), 38 (4, 4') мккул/см². Кривая 5 — зависимость адсорбции $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} + \Gamma_{\text{I}^-}$ от φ_r при адсорбции $\Gamma_{\text{I}^-} = 12$ мккул/см².

На рис. 2 приведены результаты измерений адсорбции Na^+ и SO_4^{2-} на Pt/Pt-электроде, на котором предварительно были адсорбированы различные количества ионов таллия. При заполнении поверхности ионами таллия адсорбция катионов натрия монотонно снижается. Более сложное влияние оказывает заполнение поверхности ионами Tl^+ на адсорбцию SO_4^{2-} . В интервале φ_r от 0,2 до 0,4 в первые порции Tl^+ вызывают увеличение $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$, а последующие — уменьшение $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$. Уменьшение адсорбции SO_4^{2-} в интервале φ_r от 0,3 до 0,7 в в присутствии ионов Tl^+ в растворе наблюдалось в работе [16] для системы $1 \text{ N HClO}_4 + 10^{-4} \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-4} \text{ N TlClO}_4$. П.н.з. определенный из условия $\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$, в присутствии Tl^+ смещается в отрицательную сторону. Подобное явление наблюдалось в работе [17] при отравлении Pt/Pt-электрода ионами ртути. Так как равновесный потенциал системы $\text{Hg} / \text{Hg}^{2+}$ больше нуля, то ртуть находилась на поверхности в атомарном виде и п.н.з. определялся из условия $\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{Cl}^-}$.

На рис. 2 приведена зависимость $\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{Tl}^+}$ от φ_r (кривая 5) для электрода, адсорбировавшего 10 мккул/см² Tl^+ . Пересечение этой кривой с кри-

вой $2'$ происходит при $\varphi_r = 0,5$ в. Таким образом, п.н.з., определенный из условия $\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{Tl}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$, смещен в присутствии ионов Tl^+ в положительную сторону в согласии с ранее полученными результатами [4].

На рис. 3 показана зависимость сдвига п.н.з. ($\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$) $\Delta\varphi_{\text{н.з.}}$ от заполнения поверхности I^- или Tl^+ . В первом случае $\Delta\varphi_{\text{н.з.}}$ примерно линейно возрастает с θ_{I^-} в изученном интервале θ_{I^-} . Во втором случае величина

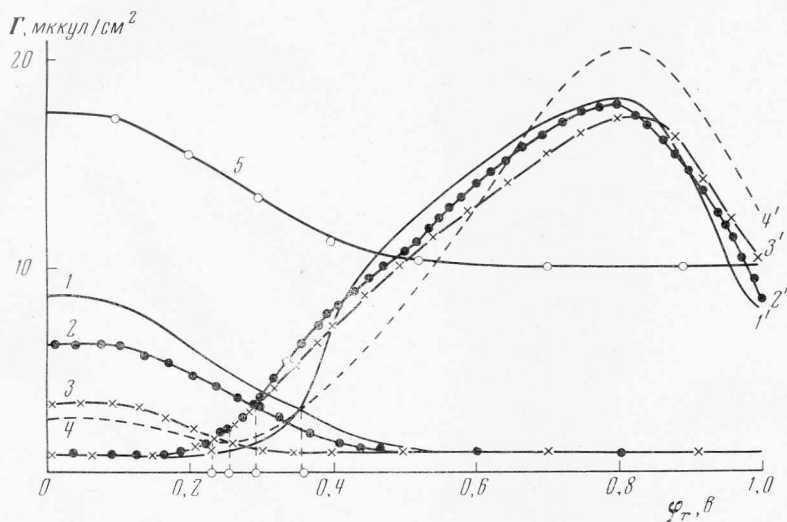


Рис. 2

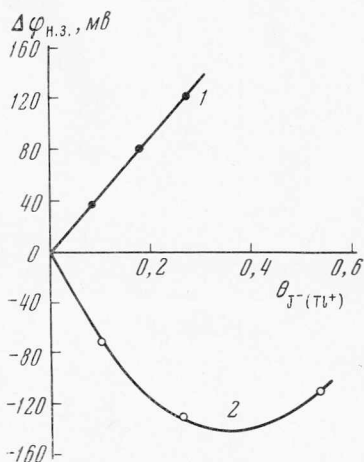


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость адсорбции ионов Na^+ (1—4) и SO_4^{2-} (1'—4') от потенциала в растворе $3 \cdot 10^{-3} N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$ на Pt/Pt-электроде при адсорбции ионов Tl^+ , равной: 0 (1, 1'), 10 (2, 2'), 26 (3, 3'), 53 (4, 4') мккул/см². Кривая 5 — зависимость $\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{Tl}^+}$ от φ_r на электроде при $\Gamma_{\text{Tl}^+} = 10$ мккул/см²

Рис. 3. Зависимость сдвига потенциала нулевого свободного заряда Pt/Pt-электрода ($\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$) от заполнения поверхности прочно адсорбированными ионами иода (1) и таллия (2)

сдвига проходит через максимум. Одной из причин такой зависимости п.н.з. от θ_{Tl^+} может быть то, что п.н.з. в присутствии Tl^+ смещается в область адсорбции водорода. Диполи водорода вносят вклад в скачок потенциала на Pt-электроде [9, 18, 49]. Вытеснение адсорбированного водорода ионами Tl^+ [20], изменяя вклад $H_{\text{адс}}$ в скачок потенциала, приводит к более сложной зависимости $\Delta\varphi_{\text{н.з.}}$ от θ_{Tl^+} .

Проведенные опыты наглядно показывают условность понятия потенциала нулевого свободного заряда при прочной хемосорбции ионов на электроде. Следует подчеркнуть, что в наших опытах значения п.н.з., отвечающие условию $\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$, находятся, по-видимому, в более близком соответствии с реальной структурой границы раздела электрод / раствор, чем отвечающие условиям $\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{Tl}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ или $\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} + \Gamma_{\text{I}^-}$. Пред-

ставило бы интерес проверить этот вывод по положению минимума емкости двойного электрического слоя в разбавленном растворе неактивного электролита.

Поступила
23 июля 1971г.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Иофа, Л. А. Медведева, Докл. АН СССР, **69**, 213 (1949); З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шарифов, Докл. АН СССР, **84**, 543 (1952); З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, Докл. АН СССР, **91**, 1159 (1953).
2. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунз, Ж. физ. химии, **21**, 581 (1947); **29**, 453 (1955); Докл. АН СССР, **100**, 295 (1955); Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, **25**, 1355 (1951).
3. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, **24**, 933 (1955).
4. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, Успехи химии, **34**, 1721 (1965); *Electroanalytical Chemistry*, V. 3, ed. A. Bard, Marcel Decker, New York, 1969, p. 135.
5. О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, В. В. Тополев, А. В. Лосев, *Электрохимия*, **7**, 1365 (1971).
6. A. Frumkin, O. Petry, R. Marvet, *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 504 (1966).
7. V. S. Bagotzky, Yu. B. Vassilyev, J. Weber, J. N. Pirtskhalava, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 31 (1970).
8. А. Н. Фрумкин, Г. Н. Мансуров, В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 806 (1966); Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, Г. Н. Мансуров, *Электрохимия*, **6**, 22 (1970).
9. A. Frumkin, N. Balashova, V. Kazarinov, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1011 (1966).
10. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, *Электрохимия*, **6**, 614 (1970).
11. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. И. Медведовский, *Acta physicochim. URSS*, **4**, 911 (1936).
12. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, *Электрохимия*, **1**, 512 (1965); Г. Н. Мансуров, В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, *Электрохимия*, **2**, 1438 (1966).
13. Н. А. Балашова, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **20**, 449 (1938).
14. В. Е. Казаринов, *Электрохимия*, **2**, 1170 (1966).
15. О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, С. Я. Васина, *Электрохимия*, **6**, 729 (1970).
16. J. Solt, G. Horanyi, G. Vertes, *Acta chim. Acad. Scient hung.*, **67**, 411 (1971).
17. Г. П. Хомченко, Вестн. Моск. ун-та, сер. хим., № 2, 175 (1956).
18. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, *Acta physicochim. URSS*, **5**, 819 (1936); Изв. АН СССР, отд. мат. и естеств. н., 773 (1936).
19. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, *Электрохимия*, **5**, 476 (1969).
20. А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, **32**, 2155 (1958).