

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ АДсорбЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНЕ ОТ pH РАСТВОРА ПРИ ОБРАТИМОМ ВОДОРОДНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Р. Нотоя, О. А. Петрий, С. Я. Васина, А. Н. Фрумкин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Для изучения строения двойного электрического слоя на платине Фрумкин и Шлыгин [1] предложили метод потенциометрического титрования с применением индикаторного электрода, обладающего большой истинной поверхностью. Этим методом была получена зависимость адсорбции ионов водорода Γ_{H^+} от потенциала ϕ при давлении водорода, равном атмосферному, в 1 N NaCl и NaBr [1, 2]. Однако в дальнейшем при исследовании поверхностных свойств платиновых металлов этот метод не применялся. Между тем он представляет значительный интерес, так как позволяет сравнительно просто найти Γ_{H^+} , ϕ -кривую при постоянном давлении водорода в системе, необходимую для построения зависимости обратимой работы образования единицы поверхности (избыточной свободной поверхностной энергии) σ от ϕ 2-го рода [3].

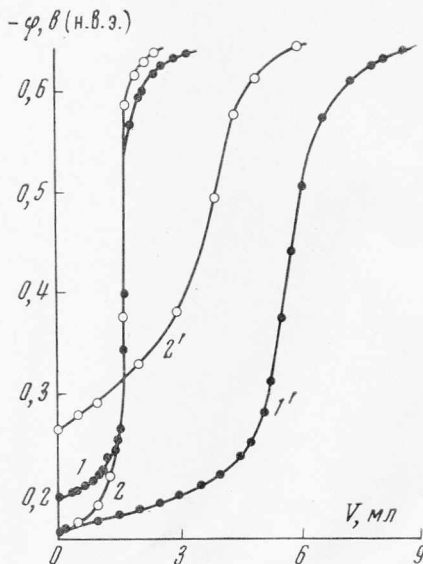
В настоящем исследовании метод потенциометрического титрования был использован для определения зависимости Γ_{H^+} от ϕ при атмосферном давлении водорода в 0,1 N Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaCl, NaBr, NaI, K_2SO_4 , Cs_2SO_4 , CsCl, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, BaCl_2 .

Рабочий электрод представлял собой платинированную платиновую сетку с видимой поверхностью 80 см^2 . Платинирование проводилось так же, как и в работах [4, 5], в течение 20—30 ч с тем, чтобы осадить 0,03—0,05 г платины на 1 см^2 видимой поверхности. Истинная поверхность рабочего электрода, определенная по адсорбции водорода стандартным методом [6], составляла $10 \div 20 \text{ м}^2$. Несмотря на то, что осадки были довольно толстыми, каких-либо отклонений кривых заряджения используе-

мых электродов от обычных кривых заряжения не наблюдалось. Для оценки изменения истинной поверхности электродов, происходящего в результате рекристаллизации, кривые заряжения измерялись периодически после нескольких опытов.

Опыт проводился следующим образом. Рабочий электрод, подвергнутый предварительной анодно-катодной поляризации в 0,1 N H₂SO₄, тщательно промывался бидистиллатом, встряхивался для удаления капель последнего и вносился в сухую ячейку. После насыщения системы водородом в ячейку заливалась порция подкисленного раствора (15 мл) соответствующей соли, которая также насыщалась водородом. Обычно использовались растворы, в которых концентрация кислоты составляла 10⁻³ N, например 0,1 N NaCl + 0,001 N HCl. При более высокой концентрации кислоты эффекты становились меньше и точность в случае использованных электродов при том же объеме титруемого раствора снижалась.

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов 0,1 N Na₂SO₄ + 0,001 N H₂SO₄ (1, 1') и 0,1 N NaI + 0,002 N HCl (2, 2') растворами 0,1 N Na₂SO₄ + 0,01 N NaOH и 0,1 N NaI + 0,02 N NaOH соответственно с маленьким (1, 2) и большим (1', 2') Pt/Pt-электродами при 20° С. Истинная поверхность большого электрода составляла 39 м² (1') и 26 м² (2')



Термостатированная ячейка была снабжена бюреткой, через которую можно было продувать водород. В бюретку заливался подщелоченный раствор соответствующей соли, например 0,1 N NaCl + 0,01 N NaOH, который насыщался водородом. Порции этого раствора вводились в рабочую часть ячейки через определенные интервалы времени после установления постоянного значения потенциала. Длительность интервалов была особенно большой в первый период титрования в иодидных растворах, в которых она составляла 2—3 ч при добавлении 0,5 мл щелочного раствора. Это связано с медленным установлением адсорбционного равновесия при адсорбции I⁻ на платиновом электроде [6]. Для проверки того, что в ходе измерений равновесие действительно достигалось, было проведено титрование подщелоченного иодидного раствора подкисленным иодидным раствором. Результаты этих двух титрований совпали. В других системах порции щелочного раствора добавлялись через 10—20 мин. Такие интервалы были необходимы, по-видимому, в основном для установления постоянного состава раствора в рабочей части ячейки и соответствующего температурного режима.

После опыта с большим Pt/Pt-электродом таким же образом проводилось титрование с маленьким слабо платинированным (видимая поверхность 2 см²) индикаторным платиновым электродом.

Опыты выполнены при 20 ± 0,02° С. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, соединенный с ячейкой через солевой мостик с насыщенным раствором KCl. Потенциалы φ в работе приведены по отношению к н.в.э.

Типичные кривые потенциометрического титрования с маленьким и большим электродами представлены на рис. 1. Из двух кривых по уравнению (1), выведенному из условия равенства состава раствора в разных опытах при одинаковых φ, рассчитывалась адсорбция ионов водорода в мккул/см²:

$$\Gamma_{H^+} = - \frac{(c_1 + c_2)(b - a) 96500 \cdot 10^6}{(1 + a/V) 1000S}, \quad (1)$$

где c_1 — концентрация кислоты в титруемом растворе, c_2 — концентрация щелочи, a и b — количества щелочи, добавленные для достижения данно-

го Φ в случае маленького и большого электродов соответственно, V — исходный объем раствора в рабочей части ячейки, S — истинная поверхность большого электрода *.

На рис. 2а представлены Γ_{H^+} , Φ -кривые в растворах различного состава, которые показывают влияние природы катиона соли на адсорбцию ионов водорода на Pt/Pt-электроде. Аналогичные кривые на рис. 2б для растворов солей натрия отражают влияние природы аниона на адсорбцию ионов водорода.

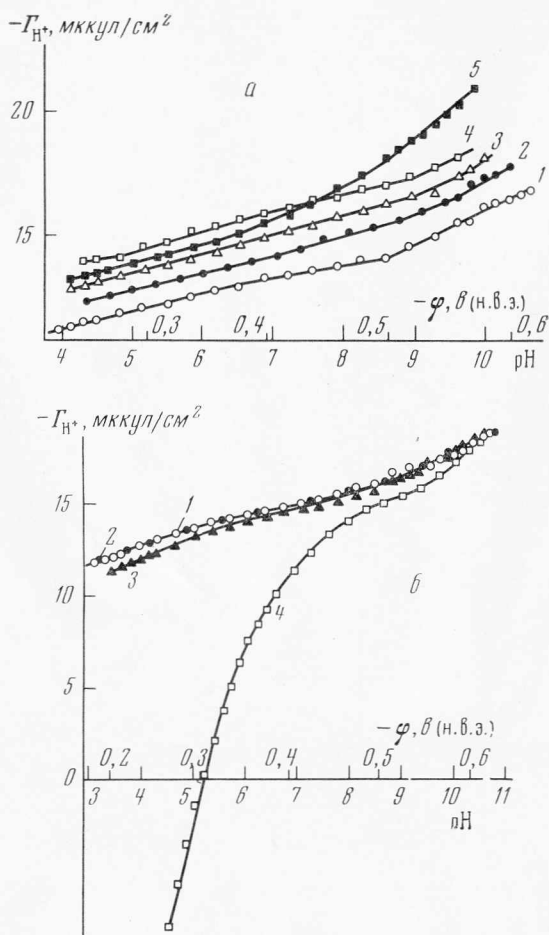


Рис. 2. Зависимость адсорбции ионов водорода на Pt/Pt-электроде при обратимом водородном потенциале от pH раствора в 0,1 N Li_2SO_4 (1), Na_2SO_4 (2), K_2SO_4 (3), Cs_2SO_4 (4) и $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (5) (а) и в 0,1 N Na_2SO_4 (1), NaCl (2), NaBr (3) и NaI (4) (б)

Как следует из рис. 2б в присутствии ионов SO_4^{2-} , Cl^- и Br^- величины Γ_{H^+} отличаются незначительно. Не было обнаружено также различий Γ_{H^+} , Φ -кривых в растворах 0,1 N Cs_2SO_4 и CsCl , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и BaCl_2 . В согласии с литературными данными [7, 8] это свидетельствует об отсутствии адсорбции указанных анионов при обратимом водородном потенциале в исследованных системах во всем интервале pH раствора. Эффект наблюдается только в присутствии I^- . При сильно отрицательных потенциалах, соответствующих щелочным растворам, ионы I^- десорбируются с поверхности [9]

* Аналогичное уравнение приведено в работе [2], однако условие равенства концентрации водородных ионов при одинаковом Φ записано в этой работе неправильно.

и величины Γ_{H^+} становятся такими же, как и в присутствии других анионов. Из рис. 2б видно, что в растворах солей, не содержащих сильно адсорбирующихся анионов, можно с достаточным приближением величину $-\Gamma_{H^+}$ приравнять величине адсорбции катиона на поверхности электрода Γ_{C^+} . Поэтому данные рис. 2а позволяют судить об относительной адсорбируемости различных катионов на платине. Вытекающий из рис. 2а вывод о возрастании адсорбируемости катионов при переходе от Li^+ к Cs^+ и сами величины Γ_{C^+} находятся в согласии с литературными данными [5, 7, 40]. Величины адсорбции катионов Ba^{2+} при низких рН лежат между величинами Γ_{C^+} — в случае K^+ и Cs^+ . При $pH > 8$ адсорбция Ba^{2+} начинает более резко возрастать с ростом рН, чем адсорбция других катионов. Увеличение адсорбции Ba^{2+} в щелочных растворах по сравнению с кислыми было отмечено ранее в [7, 41].

В рамках обычно используемой модели двойного электрического слоя на платине [12] Γ_{H^+} можно рассматривать как заряд металлической обкладки двойного слоя ϵ . Из рис. 2а и б видно, что в растворах сульфатов, хлоридов и бромидов ход ϵ , ϕ -кривой не является линейным, причем наклон кривых в области более отрицательных потенциалов возрастает. Так как наклон ϵ , ϕ -кривой дает емкость двойного слоя, то этот результат указывает на зависимость последней от потенциала электрода.

Несмотря на отклонения от линейности, ход ϵ , ϕ -кривых в данных случаях оказывается значительно более простым, чем ход аналогичных кривых при постоянной концентрации ионов водорода в растворе [1]. Это связано с тем, что покрытие поверхности адсорбированным водородом при постоянном давлении водорода, равном 1 атм, сохраняется приблизительно постоянным и близким к полному при всех потенциалах. Средняя величина емкости двойного слоя, рассчитанная из наклона Γ_{H^+} , ϕ -кривых в интервале потенциалов от -0.2 до -0.5 в растворах сульфатов лития и натрия равна 11–12 мкф/см². Это меньше, чем величины емкости при тех же зарядах поверхности на ртутном электроде, что, по-видимому, связано с заполнением поверхности платины адсорбированным водородом.

В растворах сульфатов, хлоридов и бромидов в изученном интервале рН поверхность электрода заряжена отрицательно и потенциал условного нулевого свободного заряда (п.н.з.) [12], отвечающий поверхности, полностью занятой адсорбированным водородом, может быть найден лишь путем грубой экстраполяции Γ_{H^+} , ϕ -кривой до пересечения с осью абсцисс в области потенциалов, которые не могут быть достигнуты на опыте путем уменьшения рН. Такая экстраполяция показывает, что в растворе Li_2SO_4 п.н.з. равен ~ 0.3 в. Это значение близко к величине, приведенной в [1]. Следует, однако, отметить, что при линейной экстраполяции начальных участков Γ_{H^+} , ϕ -кривых мы приходим к выводу об аномально большой разнице в п.н.з. в присутствии различных катионов щелочных металлов. Таким образом, вопрос о надежности экстраполяции требует дальнейшего исследования. В иодидном растворе п.н.з. равен -0.31 в.

По данным рис. 2б были рассчитаны σ , ϕ -кривые 2-го рода [3], которые

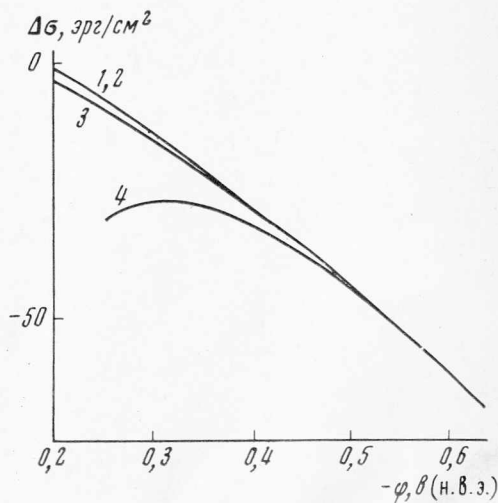


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые 2-го рода Pt / Pt-электрода в 0,1 N Na_2SO_4 (1), $NaCl$ (2), $NaBr$ (3) и NaI (4) при давлении водорода в системе, равном 1 атм

могут быть названы также электрокапиллярными кривыми 2-го рода. Расчет проводился по уравнению:

$$\Delta\sigma = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \Gamma_{H^+} d\varphi. \quad (2)$$

Величины σ получены с точностью до константы интегрирования. При сопоставлении кривых в разных растворах предполагалось, что величины σ должны быть одинаковыми в той области потенциалов, в которой совпадают Γ_{H^+} , φ -кривые. Результаты расчета $\Delta\sigma$, φ -кривых показаны на рис. 3. В соответствии с совпадением Γ_{H^+} , φ -кривых в растворах сульфатов, хлоридов и бромидов практически совпадают также соответствующие этим растворам $\Delta\sigma$, φ -кривые. В присутствии I^- значение σ ниже, чем в присутствии других анионов в области потенциалов адсорбции I^- на платине. Электрокапиллярные кривые 2-го рода, рассчитанные ранее приближенным методом в [3], находятся в согласии с кривыми, полученными в настоящей работе.

Поступила
12 октября 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, 773 (1936); Acta physicochim. URSS, **5**, 819 (1936).
2. А. И. Шлыгин, Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 3, 6 (1949).
3. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Докл. АН СССР, **196**, 1387 (1971).
4. О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **3**, 116 (1967).
5. О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, С. Я. Васина, Электрохимия, **6**, 729 (1970).
6. A. N. Frumkin, Adv. Electrochemistry and Electrochem. Engng **3**, 287 (1963).
7. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, Успехи химии, **34**, 1721 (1965); Electroanalytical Chemistry, V. 3, ed. A. J. Bard, Decker, New York, 1969, p. 135.
8. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, В. В. Тополев, Электрохимия, **5**, 1104 (1969).
9. V. E. Kazarginov, Z. phys. Chem. (Leipzig), **226**, 167 (1964).
10. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, И. Г. Щигорев, Электрохимия, **6**, 400 (1970).
11. Н. А. Балашова, М. И. Кулезнева, Электрохимия, **1**, 155 (1965).
12. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, **6**, 614 (1970).