

УДК 541.135.5—183:547

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА, ФЕНОЛА И НАФТАЛИНА НА ПЛАТИНЕ

В. Е. Казаринов, А. Н. Фружкин, Е. А. Пономаренко,
В. Н. Андреев

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

Методом радиоактивных индикаторов в сочетании с электрохимическими методами изучена адсорбция бензола, фенола и нафталина на гладкой и платинированной платине. Измерены кинетика адсорбции этих веществ при различных рН раствора, зависимости адсорбции от потенциала электрода и концентрации адсорбата в растворе. Доказан необратимый характер адсорбции бензола, фенола и нафталина на платине. Установлено, что в случае фенола и нафталина при $\varphi_r \leq 0,05$ в на электроде происходит накопление продуктов их гидрирования.

Исследованию адсорбционного поведения бензола, фенола и нафталина на гладкой и платинированной платине посвящен ряд работ [1–7]. Согласно [1–3, 7], адсорбция этих веществ имеет обратимый характер. Куполообразная зависимость величин адсорбции бензола, нафталина и фенола от потенциала с максимумом при $\varphi_r \approx 0,5$ в объясняется равновесной конкурентной адсорбцией молекул воды и органического вещества, а потенциал максимума адсорбции связывается с потенциалом нулевого заряда [8–10]. Аналогичные представления использовались и в более поздней работе [11]. Эта точка зрения была подвергнута критике в [6, 12]. Однако прямые экспериментальные данные, подтверждающие необратимый характер адсорбции указанных веществ, отсутствовали.

Для выяснения адсорбционного поведения бензола, нафталина и фенола на гладкой и платинированной платине в настоящей работе использована радиохимическая методика, предложенная в [13–17], в сочетании с электрохимическими методами. Истинная поверхность электродов определялась по адсорбции водорода: в случае гладкой платины (Pt) использовался метод быстрых i, φ -кривых*, в случае платинированной платины (Pt/Pt) — метод кривых заряджения. Истинная поверхность превышала видимую в ~ 5 раз в случае Pt и в 1000 раз в случае Pt/Pt. Платинировка электродов проводилась при комнатной температуре из растворов 3%-ной H_2PtCl_6 в ячейке с неразделенным анодным и катодным пространством током 2 ма/см^2 видимой поверхности. После электроосаждения электроды подвергали катодной поляризации в $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ при 50°C в течение 2 ч для получения стабильных (устойчивых к «старению») Pt/Pt-электродов [15].

Были использованы радиоактивные препараты бензола ($1-6-\text{C}^{14}$; МРТУ 6-02-356-66; удельная активность $1,1 \text{ мкюри/ммоль}$), фенола ($1-\text{C}^{14}$; МРТУ 6-02-356-66; удельная активность $0,4 \text{ мкюри/ммоль}$), нафталина ($1-\text{C}^{14}$; производства Радиохимического центра в Америке, Англия; удельная активность 2 мкюри/ммоль **). Абсолютные величины адсорбции бензола, фенола и нафталина рассчитывали путем сравнения с эталоном, которым служила предельная величина адсорбции метанола ($3,6 \cdot 10^{14} \text{ частиц/см}^2$) на том же электроде [15]. Концентрация бензола и фенола во всех опытах была 10^{-2} M , а нафталина — $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ в случае Pt/Pt и $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ в случае Pt. Для поддержания постоянной концентрации водных растворов бензола и нафталина периодически проводили замену раствора новыми порциями.

Кинетика адсорбции бензола, нафталина и фенола в $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ и $0,1 \text{ N NaOH}$ была изучена в области $\varphi_r = 0,0-1,2$ в. Стационарные величины адсорбции бензола, нафталина и фенола на гладкой платине в области потенциалов $0,05-1,2$ в достигались в течение 10–15 мин.

* Эти опыты были выполнены с помощью О. А. Хазовой и Ю. Б. Васильева, за что авторы приносят им свою благодарность.

** Авторы пользуются случаем выразить свою благодарность доктору Р. Парсонсу за предоставление препарата меченого нафталина.

Для достижения стационарных величин адсорбции на Pt/Pt требуется значительно больше времени: в случае бензола — 20–30 мин, фенола и нафталина — более 5 ч. (рис. 1). Из рисунка также видно, что кинетика адсорбции бензола, нафталина и фенола подчиняется закономерностям, характерным для процессов адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности. Для расчетов кинетических параметров таких процессов может быть использовано уравнение Рогинского — Зельдовича:

$$V_{\text{адс}} = \frac{d\theta}{d\tau} = K_{\text{адс}} c \exp(-\alpha f \theta),$$

где $V_{\text{адс}}$ — скорость адсорбции; θ — степень заполнения поверхности, равная $\Gamma/\Gamma_{\text{max}}$; τ — время адсорбции; $K_{\text{адс}}$ — константа скорости адсорбции; c — концентрация адсорбируемого вещества; α — коэффициент, равный отношению изменения энергии активации адсорбции к изменению характеристической теплоты адсорбции ($0 \leq \alpha \leq 1$); f — коэффициент, характеризующий степень неоднородности поверхности.

Нами были рассчитаны коэффициенты αf и константы скорости адсорбции, входящие в это уравнение,

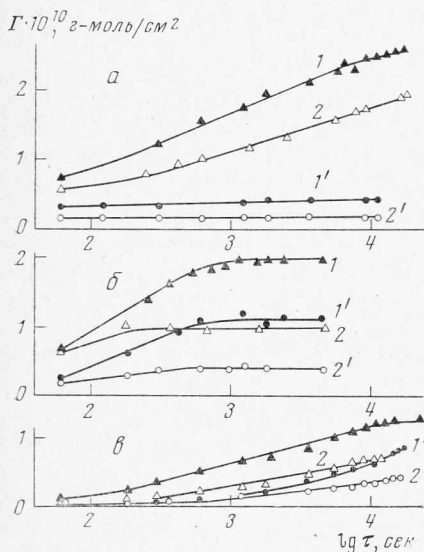


Рис. 1

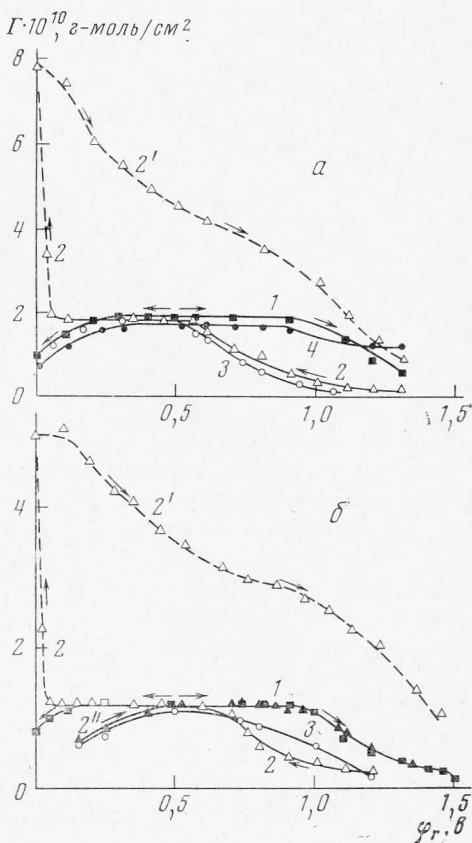


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика адсорбции на Pt/Pt фенола (а), бензола (б) и нафталина (в) в 0,1 N H₂SO₄ (1, 2) и в 0,1 N NaOH (1', 2') при потенциалах 0,5 в (1, 1') и 0,15 в (2, 2')

Рис. 2. Зависимость величин адсорбции нафталина от потенциала (на рис. 2–4 стрелками показано направление изменения потенциала, пояснения в тексте). а — Pt: 1 — в 0,1 N H₂SO₄ (поведение в хемосорбированном слое); 2, 2' — в растворе $4 \cdot 10^{-5}$ M C₁₀H₈+0,1 N H₂SO₄; 3 — построена по предельным величинам адсорбции, достигнутым при постоянном потенциале в том же растворе, что и кривая 2; 4 — в растворе $4 \cdot 10^{-5}$ M C₁₀H₈+0,1 N NaOH при произвольном направлении изменения потенциала. б — Pt/Pt: 1 — в 0,1 N H₂SO₄ (поведение в хемосорбированном слое); 2, 2' — в растворе $2 \cdot 10^{-4}$ M C₁₀H₈+0,1 N H₂SO₄; 3 — построена по величинам адсорбции, достигнутым за 5 ч при постоянном потенциале в том же растворе, что и кривая 2

для разных потенциалов Pt/Pt-электрода и pH раствора (таблица). За Γ_{max} условно были приняты величины адсорбции бензола, нафталина и фенола из их насыщенных растворов при $\phi_r = 0,5$ в в 0,1 N H₂SO₄ ($2 \cdot 10^{-10}$,

$1,2 \cdot 10^{-10}$ и $2,6 \cdot 10^{-10}$ г-моль/см² соответственно). В случае нафталина и фенола эти величины действительно близки к предельным величинам адсорбции, а в случае бензола она меньше, чем $\Gamma_{\max}$, как это будет видно из представленных ниже данных.

Разброс значений определяемых величин адсорбции для разных электродов составлял $\pm 5\%$. Были проведены аналогичные расчеты αf при других потенциалах в области $\varphi_r = 0,1-1,2$ в. Оказалось, что величины αf мало зависят от потенциала в интервале $\varphi_r = 0,2-0,7$ в и резко возрастают при $\varphi_r < 0,2$ и $\varphi_r > 0,7$ в.

Такое изменение величин αf нельзя объяснить только тем, что расчет αf проводился без учета доли поверхности, занятой адсорбированными

Зависимость величин αf и $K_{\text{адс}}$ бензола, фенола и нафталина от потенциала Pt/Pt-электрода и pH раствора

Вещество	pH	φ_r	$K_{\text{адс}}$	αf	Вещество	pH	φ_r	$K_{\text{адс}}$	αf
Нафталин	1	0,15	2,4	9	Бензол	4	0,15	0,3	6
		0,25	4,5	8			0,5	1,4	4
		0,50	8	5			0,15	0,4	6
		0,8	7	8			0,5	0,5	5
		1,2	0,4	34			0,15	0,3	18
	2,7	0,15	1,2	10	Фенол	13	0,5	0,5	5
		0,5	3,3	5			0,15	0,3	15
		0,15	0,5	10			0,5	1	8
		0,5	0,7	5					

водородом и кислородом. Если рассчитать свободную поверхность с учетом этого обстоятельства, то αf уменьшается, но все же остается более 8 (доля поверхности, занятая адсорбированным водородом и кислородом, была определена исходя из предположения, что каждый адсорбированный атом водорода или кислорода связывает один атом платины). Изменения αf за пределами интервала потенциалов 0,2—0,7 в объясняется, по-видимому, значительным увеличением энергии активации адсорбции органических веществ на поверхности, частично занятой хемосорбированными водородом и особенно кислородом.

Сравнение данных по кинетике адсорбции из кислых и щелочных растворов показывает, что константа скорости адсорбции бензола, нафталина и фенола на Pt/Pt в щелочном растворе в зависимости от потенциала в 2—10 раз ниже, чем в кислом, что наблюдалось ранее при адсорбции и других органических соединений [16].

Для выяснения характера адсорбции нафталина, бензола и фенола на Pt и Pt/Pt была изучена зависимость величины адсорбции от потенциала электрода. Вид этой зависимости определяется условиями проведения опыта. Кривые 1 на рис. 2—4 отражают поведение нафталина, бензола и фенола в адсорбированном слое при изменении потенциала от 0,5 в в анодную или катодную сторону в 0,1 N H₂SO₄. Адсорбция органического вещества проводилась при $\varphi_r = 0,5$ в. Отсутствие изменения величины радиоактивности адсорбированного вещества (при постоянном потенциале электрода) при замене раствора органического вещества на 0,1 N H₂SO₄ указывает на прочную хемосорбцию нафталина, бензола и фенола. Уменьшение степени заполнения поверхности продуктом хемосорбции при $\varphi_r < 0,2$ в можно отнести за счет гидрирования продуктов адсорбции нафталина, бензола и фенола, а при $\varphi_r > 0,8$ в, как будет показано ниже, оно происходит вследствие их окисления.

Кривые 2, 2', 2'' (рис. 2—4), полученные при изменении φ_r от 1,3 до 0,0 в (кривая 2) и от 0,0 (кривая 2') или 0,15 (кривая 2'') до 1,3 в, показывают Γ , φ_r -зависимости в растворе с органическим веществом (скорость из-

менения потенциала 3 мВ/мин). Кривые 3 (рис. 2—4) отражают Γ, φ_r -зависимость, построенную по предельным величинам адсорбции, достигнутым при заданных значениях потенциала. Сравнение Γ, φ_r -зависимостей, полученных при изменении потенциала электрода в растворе с органическим веществом, с Γ, φ_r -зависимостью, отражающей поведение хемосорбированных при $\varphi_r = 0,5 \text{ в}$ бензола, нафталина и фенола при изменении потенциала электрода в растворе фона, показывает, что в интервале потенциалов $0,2-0,7 \text{ в}$ величины адсорбции не зависят от потенциала. Γ, φ_r -зависимости,

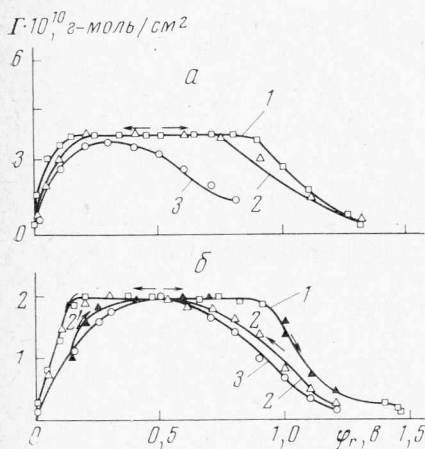


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величин адсорбции бензола от потенциала: *а* — Pt: 1 — в $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (поведение в хемосорбированном слое); 2 — в растворе $10^{-2} \text{ M C}_6\text{H}_6 + 0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ при произвольном направлении изменения потенциала; 3 — построена по предельным величинам адсорбции, достигнутым при постоянном потенциале в том же растворе, что и кривая 2. *б* — Pt/Pt: 1 — в $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (поведение в хемосорбированном слое); 2, 2' — в растворе $10^{-2} \text{ M C}_6\text{H}_6 + 0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$; 3 — построена по предельным величинам адсорбции, достигнутым при постоянном потенциале в том же растворе, что и кривая 2

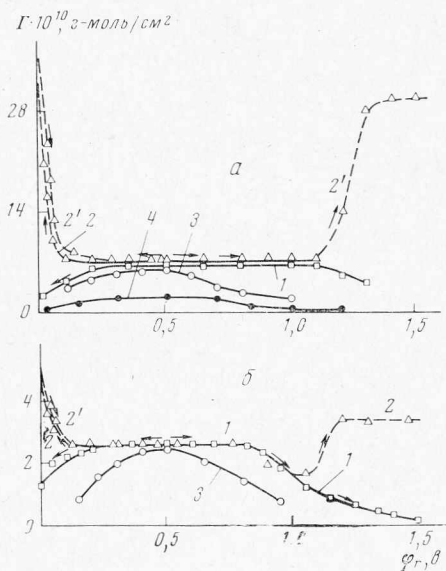


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость величин адсорбции фенола от потенциала: *а* — Pt: 1 — в $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (поведение в хемосорбированном слое); 2, 2' — в растворе $10^{-2} \text{ M C}_6\text{H}_5\text{OH} + 0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$; 3 — построена по предельным величинам адсорбции, достигнутым при постоянном потенциале в том же растворе, что и кривая 2; 4 — в растворе $10^{-2} \text{ M C}_6\text{H}_5\text{OH} + 0,1 \text{ N NaOH}$ при произвольном направлении изменения потенциала. *б* — Pt/Pt: 1 — в $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (поведение в хемосорбированном слое); 2, 2' — в растворе $10^{-2} \text{ M C}_6\text{H}_5\text{OH} + 0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ после достижения предельной величины адсорбции фенола при $\varphi_r = 0,5 \text{ в}$; 3 — построена по предельным величинам адсорбции, достигнутым за 5 ч при постоянном потенциале в том же растворе, что и кривая 2

построенные по предельным величинам адсорбции, достигнутым при постоянном потенциале, имеют более куполообразную форму. Это можно объяснить влиянием хемосорбированных водорода и кислорода на величину адсорбции органических веществ.

При снятии Γ, φ_r -зависимости в растворе нафталина при $\varphi_r < 0,05 \text{ в}$ наблюдается резкое увеличение радиоактивности электрода, соответствующее при формальном расчете нескольким монослоям. Это связано, по-видимому, с накоплением продукта гидрирования нафталина. Приведенные на рис. 2 значения количества этого продукта на электроде при $\varphi_r = 0,05 \text{ в}$ достигались на Pt за 60—70 мин, а на Pt/Pt — за $\sim 7 \text{ ч}$. При уменьшении концентрации нафталина в растворе или более интенсивной продувке ячейки аргон-

ном радиоактивность электрода резко падает. Количество продукта адсорбции нафталина, оставшееся на электроде после промывки ячейки 0,1 N H_2SO_4 при $\varphi_r=0,0$ в, соответствует величине адсорбции нафталина при этом потенциале по кривым 1 рис. 2. При смещении потенциала электрода в растворе нафталина от $\varphi_r=0,0$ в в анодную сторону без продувки раствора газом происходит постепенное удаление находящегося на электроде продукта вплоть до 1,4 в. Скорость удаления этого продукта не зависит от скорости наложения потенциала ($V=0,001-0,1$ в/мин). Эти факты дают основание предположить, что продукт, образующийся на электроде при $\varphi_r<0,05$ в, является малорастворимым продуктом восстановления нафталина.

Аналогичные явления наблюдаются на платиновых электродах и в присутствии фенола (рис. 4, кривые 2). При смещении потенциала платинового электрода в растворе фенола от $\varphi_r=1,2$ в в сторону положительных значений наблюдалось увеличение количества продукта, находящегося на

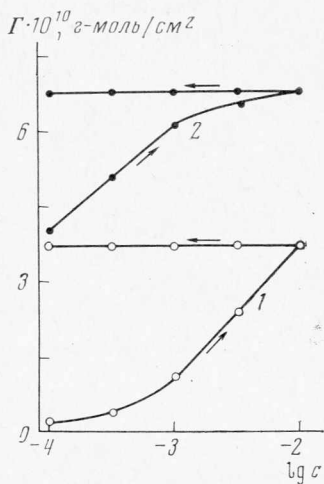


Рис. 5

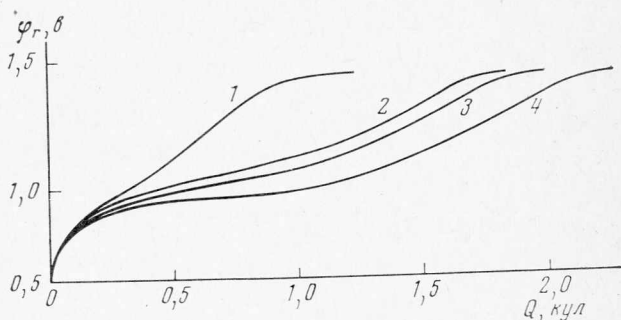


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость величины адсорбции бензола (1) и фенола (2) на Pt от их концентрации в растворе при $\varphi_r=0,3$ в. Стрелками указано направление изменения концентрации. Фон — 0,1 N H_2SO_4

Рис. 6. Кривые заряжения Pt/Pt-электрода в 0,1 N H_2SO_4 : 1 — в отсутствие на электроде хемосорбированных органических веществ; 2 — в присутствии на электроде хемосорбированного бензола; 3 — в присутствии на электроде хемосорбированного нафталина; 4 — в присутствии на электроде хемосорбированного фенола

электроде (рис. 4). Частицы, адсорбированные при $\varphi_r>1,4$ в, нельзя удалить с поверхности ни катодной, ни анодной поляризацией в растворе 0,1 N H_2SO_4 в отличие от частиц, хемосорбированных при $\varphi_r<1,1$ в. Резкое изменение адсорбционного поведения платинового электрода при $\varphi_r>1,1$ в в присутствии фенола в растворе наблюдалось ранее в работах [5, 18, 19], а для *n*-нитрофенола — в работе [20], выполненной методом радиоактивных индикаторов. В [5] было показано, что продукт адсорбции фенола на Pt при $\varphi_r>1,1$ в удалялся с поверхности электрода лишь при обжиге. Вероятно, при $\varphi_r>1,1$ в происходит образование полимерного продукта, прочно связанного с поверхностью электрода.

Нами была также изучена зависимость величины адсорбции бензола и фенола на гладкой платине от концентрации при постоянном потенциале. Эта зависимость определялась следующим образом. Так как после достижения стационарной величины адсорбции бензола и фенола при $\varphi_r=0,3$ в в растворе 10^{-4} M органического вещества в 0,1 N H_2SO_4 при замене раствора новой порцией той же концентрации величина адсорбции не возрастала, увеличивали концентрацию соответствующего вещества в растворе до $3 \cdot 10^{-4}$ M и достигали стационарной величины адсорбции при этой концент-

рации. Затем вновь увеличивали концентрацию до 10^{-3} *М* и следили за изменением количества адсорбированного вещества до достижения постоянного значения и т. д., вплоть до концентрации 10^{-2} *М* (рис. 5). После этого электрод приводили в контакт с более разбавленными по бензолу (или фенолу) растворами. Изменения радиоактивности электрода не наблюдалось вплоть до практически нулевого содержания бензола или фенола в растворе. Из рис. 5 видно, что зависимость величины адсорбции бензола и фенола от объемной концентрации формально описывается уравнением изотермы Темкина. В случае бензола величина $\Gamma_{\text{пред}}$ не достигается при концентрации 10^{-2} *М*, близкой к насыщенному раствору. По данным Бокриса и сотрудников [1], адсорбционная изотерма бензола выходит на предел уже при концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ *М*. Причина такого расхождения неясна.

Для выяснения механизма десорбции в области анодных потенциалов проводилось электроокисление органических веществ в адсорбированном слое с одновременным определением количества десорбированных частиц по снижению радиоактивности адсорбированного вещества. На анодных кривых заряжения Pt/Pt-электрода с хемосорбированными бензолом, фенолом и нафталином (рис. 6) имеются площадки, соответствующие электроокислению хемосорбированных частиц, которые окисляются при потенциалах посадки кислорода на поверхность платины (0,85–1,25). Сопоставление количества электричества, пошедшего на окисление органического вещества, с числом десорбированных частиц приводит к заключению, что в случае бензола расходуется 26 ± 4 , фенола — 25 ± 8 , нафталина — 45 ± 6 электронов на частицу. Эти значения близки к величинам, рассчитанным из стехиометрии превращений бензола, фенола и нафталина до CO_2 , а именно 30, 28 и 48 электронов соответственно. Вывод о полном окислении хемосорбированного бензола до CO_2 находится в согласии с данными работы [2].

Абсолютные количества хемосорбированных бензола, фенола и нафталина на Pt/Pt равны соответственно $2 \cdot 10^{-10}$, $2,6 \cdot 10^{-10}$ и $1,2 \cdot 10^{-10}$ г-моль/см². Это указывает на то, что молекулы бензола, фенола и нафталина занимают на поверхности платины соответственно 9, 7 и 15 адсорбционных центров. На гладкой платине абсолютные количества хемосорбированных бензола, фенола и нафталина равны соответственно $3,8 \cdot 10^{-10}$, $7 \cdot 10^{-10}$ и $2 \cdot 10^{-10}$ г-моль/см². Это равносильно тому, что молекулы этих веществ занимают на поверхности Pt 5,3 и 9 адсорбционных центров. Причина различия величин максимальной адсорбции на гладкой и платинированной платине в ~ 2 раза не совсем ясна. Выяснение этого вопроса представляет интерес, так как это позволило бы сделать вывод об ориентации органического вещества на поверхности платины. Исходя из приведенных выше данных о величинах Γ_{max} на Pt/Pt, можно полагать, что на поверхности последней молекулы органического вещества располагаются плоско. В случае гладкой Pt, по-видимому, может иметь место вертикальная ориентация органических молекул на поверхности. Необходимо отметить, что полученное выше различие в характере расположения органических молекул на поверхности Pt и Pt/Pt получено при условии одинаковой доступности адсорбционных мест для молекул органического вещества на гладкой Pt и Pt/Pt и одинаковой величины максимальной степени заполнения поверхности гладкой и платинированной платины метанолом, равной 0,8*. Однако эти условия, как будет показано ниже, не всегда выполняются, т. е. расчет числа адсорбционных мест, занимаемых молекулой органического вещества, формален. Эффект недоступности большей части водородных адсорбционных мест (поверхностных атомов платины) для адсорбции даже таких сравнительно небольших молекул, как N_2 , O_2 , H_3COH и т. п., наблюдался ранее на электролитических осадках Pt, полученных при отрицательных потенциалах осаждения $\varphi_{\text{r}}^{\text{oc}}$ [21, 22], и на некоторых химически осажденных образцах платиновых черней [23]. Приведенный результат позволяет пола-

* Если используется Pt/Pt, полученная при достаточно положительных потенциалах осаждения [24].

гать, что аналогичное явление имеет место и на Pt-осадках с положительным $\varphi_{г.о.с.}$, но лишь при адсорбции значительно больших по размеру органических частиц.

Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о необратимом характере адсорбции нафталина, бензола и фенола на платине. Следовательно, теоретические представления, развитые Бокрисом и сотрудниками [⁸⁻¹¹] и использованные ими для интерпретации данных, полученных в [^{1-3, 7}], и термодинамическая теория адсорбции на водородном электроде Фрумкина не могут быть применены к этим системам.

Поступила
12 февраля 1974 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Heiland, E. Gileadi, J. Bockris, J. Phys. Chem., **70**, 1207 (1966).
2. E. Gileadi, L. Duič, J. Bockris, Electrochim. Acta, **13**, 1915 (1968).
3. J. Bockris, M. Green, D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., **111**, 743 (1964).
4. I. Bejerano, Ch. Forgacs, E. Gileadi, J. Electroanal. Chem., **27**, 69 (1970).
5. В. Гинзбург, Ж. физ. химии, **33**, 1504 (1959).
6. G. Horanyi, J. Solt, F. Nagy, J. Electroanal. Chem., **31**, 87 (1971); App. 1-2 (1971); G. Horanyi, F. Nagy, J. Electroanal. Chem., **32**, 275 (1971).
7. M. Green, D. Swinkels, J. Bockris, Rev. Scient. Instrum., **33**, 18 (1962).
8. J. Bockris, D. Devanathan, K. Müller, Proc. Roy. Soc. B, **274**, 55 (1963).
9. E. Gileadi, J. Electroanal. Chem., **11**, 137 (1966).
10. B. Piersma, E. Gileadi, Modern Aspects of Electrochemistry, No. 4, ed. J. Bockris, N. Y., Plenum Press, 1966, p. 47.
11. E. Gileadi, J. Electroanal. Chem., **30**, 115 (1971).
12. B. Damaskin, J. Electroanal. Chem., **30**, 129 (1971).
13. В. Казаринов, Электрохимия, **2**, 1170 (1966); **8**, 393 (1972).
14. В. Казаринов, В. Андреев, Электрохимия, **9**, 506 (1973).
15. В. Казаринов, Г. Тысячная, Электрохимия, **7**, 1552 (1971).
16. В. Казаринов, Г. Тысячная, В. Андреев, Электрохимия, **8**, 396 (1972).
17. В. Казаринов, Н. Балашова, Передовой научно-технич. опыт № 17-63-883/7, М., ГОСИНТИ, 1963, стр. 18.
18. J. Bejerano, E. Gileadi, J. Electroanal. Chem., **38**, 37 (1972).
19. E. Zeigerson, E. Gileadi, J. Electroanal. Chem., **28**, 42 (1970).
20. G. Horanyi, J. Electroanal. Chem., **43**, 441 (1973).
21. Б. Подловченко, Р. Петухова, Электрохимия, **5**, 380 (1969); **6**, 498 (1970).
22. Р. Петухова, И. Астахов, Б. Подловченко, Электрохимия, **7**, 1548 (1971).
23. Н. Каган, Г. Мучник, Ю. Писарев, Я. Каллер, В. Панченко, Электрохимия, **9**, 1498 (1973).