

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. БАЛАШОВА, В. А. ИВАНОВ и В. Е. КАЗАРИНОВ

**ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИИ КАТИОНОВ ОТ ПОТЕНЦИАЛА
ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 8 III 1957)

Для большинства металлов изучение адсорбции катионов на их поверхности осложнено явлением обмена между катионами металла и собственными или посторонними катионами раствора. Такой обмен не обнаружен на платине ⁽¹⁾, что делает удобным сопоставление ее электрохимических и адсорбционных свойств. До настоящего времени не было известно специальных исследований по адсорбции катионов на платине. Некоторые результаты работ Эрбахера ⁽²⁾ и Лоренца ⁽³⁾, относящиеся к адсорбции ионов на платине, не позволяют сделать выводов о связи явлений адсорбции со строением двойного электрического слоя на поверхности металла. Из ряда работ, сделанных с ртутным электродом, вытекало, что неорганические катионы, за исключением иона таллия ⁽⁴⁾, не обладают специфической адсорбируемостью. Для однозарядных катионов было показано, что они проявляют даже некоторую отрицательную адсорбцию на ртути из концентрированных растворов ⁽⁵⁾. Лишь для многозарядных катионов лантана и тория по измерениям емкости был обнаружен эффект их сверхэквивалентной адсорбции по отношению к слабо отрицательному заряду, что было объяснено образованием пар анион-катион, адсорбирующихся на поверхности ртути так, что анион обращен к раствору ⁽⁶⁾.

Для изучения строения двойного электрического слоя на металлах представляло интерес выяснить зависимость адсорбции катионов от потенциала платинированного платинового электрода, что было сделано в настоящей работе методом меченых атомов. Адсорбция катионов измерялась по изменению радиоактивности раствора, меченого соответствующим радиоактивным изотопом. Методика подробно описана в работе ⁽⁷⁾. Потенциал электрода изменялся в интервале от значений обратимого водородного до воздушного путем поляризации. При каждом значении потенциала электрод выдерживался 10 мин. Опыты проводились в подкисленных хлорнокислых и сернокислых растворах солей цезия, стронция и лантана. Индикаторами служили радиоактивные изотопы цезия Cs^{-134} , стронция Sr^{-89} и лантана La^{-140} . Растворы готовились из дважды перегнанных кислот и перекристаллизованных солей. В работе строго учитывались условия всех предварительных операций при подготовке электродов, так как от этого сильно зависит воспроизводимость результатов. Электроды платинировались по способу, описанному в работе ⁽⁸⁾. Все опыты проводились при перемешивании очищенным азотом при комнатной температуре.

На рис. 1 изображена типичная кривая зависимости адсорбции катионов цезия из сернокислого раствора ($2 \cdot 10^{-2} N \text{ Cs}_2\text{SO}_4$, pH 2,5) от потенциала платины. Все потенциалы отнесены к нормальному водородному электроду. Адсорбция выражена в грамм-эквивалентах на 1 cm^2 истинной поверхности, определяемой в каждом опыте сравнением длины водородной части кривых заряжения с соответствующей величиной для гладкой платины, коэффициент шероховатости которой принимался равным 1,5. На рис. 2 дана аналогичная кривая для катионов стронция, адсорбированных из хлорнокислого раствора.

Из литературных данных известно, что точка нулевого заряда неокисленной платины лежит при потенциалах 0,11—0,27 в (^{8,10}). Следовательно, электростатическая адсорбция катионов, непосредственно вызванная притяжением зарядами поверхности платины, должна была бы наблюдаться только при отрицательных зарядах поверхности.

Представленные результаты показывают, что зависимость адсорбции катионов от потенциала имеет более сложный вид, чем это соответствует такому простому представлению. Как видно из рис. 1 и 2, в области наибольших отрицательных зарядов имеется максимальная величина адсорбции катионов, которая даже без учета возможной адсорбции H^+ -ионов, по-видимому, несколько превышает величину, необходимую для построения двойного слоя на поверхности, рассчитанной как это разъяснено выше. Со сдвигом потенциала в положительную сторону наблюдается быстрое спадание адсорбции катионов, соответствующее уменьшению отрицательного заряда поверхности, однако в нулевой точке адсорбция катионов не равна нулю. В области потенциалов от 0,20 до 0,45 в, соответствующей росту положительного заряда поверхности, наблюдается возрастание адсорбции катионов.

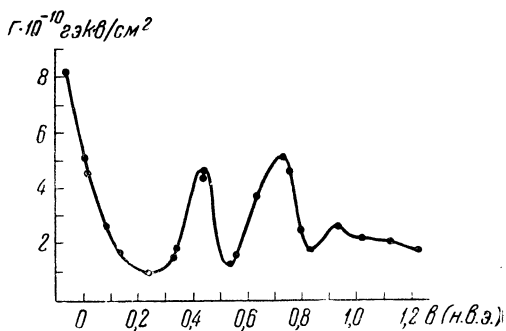


Рис. 1. Зависимость адсорбции катионов цезия от потенциала. Раствор Cs_2SO_4 ($2 \cdot 10^{-3} N$, pH 2,5)

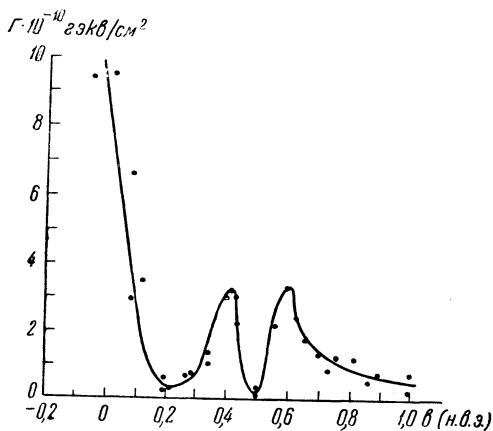


Рис. 2. Зависимость адсорбции катионов стронция от потенциала. Раствор $Sr(ClO_4)_2$ ($5 \cdot 10^{-3} N$, pH 1,85)

Обнаруженную в этой области зависимость адсорбции катионов от потенциала платины можно объяснить, учитывая специфическую адсорбцию анионов. Адсорбцию катионов на положительно заряженной платине мы объясняем сверхэквивалентной адсорбцией анионов SO_4^{2-} и ClO_4^- при этих потенциалах, которая была доказана прямыми опытами для случая SO_4^{2-} методом меченых атомов (¹¹). Там же было показано, что и при отрицательных и нулевом зарядах платины имеется заметная адсорбция анионов. Наличие специфически адсорбированных анионов при отрицательных зарядах должно приводить к адсорбции катионов, превышающей ту, которая соответствовала бы отрицательному заряду поверхности. Как известно, сверхэквивалентная адсорбция анионов приводит к адсорбции катионов на положительно заряженной поверхности и в случае ртути (⁶). При не слишком высоких концентрациях вблизи точки нулевого заряда адсорбция катионов в присутствии большинства анионов проходит через минимум (¹²).

Ход кривых рис. 1 и 2, который наблюдается при потенциалах более положительных, чем 0,45 в, связан, по всей вероятности, с появлением на поверхности адсорбированного кислорода. Как было показано ранее (^{8, 11}), с началом адсорбции кислорода на платине наблюдается десорбция анионов, адсорбированных при положительных зарядах поверхности, объясняемая

появлением отрицательных зарядов, обусловленных диполями кислород — платина, обращенными отрицательным концом к раствору. Десорбция анионов должна согласно вышесказанному привести к снижению адсорбции катионов, пока заряд поверхности остается положительным. Этим возможно объяснить убывание адсорбции катионов в интервале потенциалов 0,45—0,55 в. При дальнейшем увеличении количества адсорбированного кислорода заряд поверхности платины делается отрицательным и электростатическая адсорбция катионов растет. После достижения потенциала 0,7 в возрастание количества адсорбированного кислорода не может уже компенсировать влияния увеличения положительного скачка потенциала, и адсорбция катионов вновь начинает падать. При более положительных потенциалах на адсорбированных кривых можно наблюдать еще минимумы и максимумы, возможно связанные и с появлением поверхностных окислов, изученных В. И. Веселовским (¹³). Однако по этому поводу нельзя еще сделать определенных выводов, так как при быстром изменении потенциала, имевшем место в наших опытах, с окисленной платиной получаются плохо воспроизводимые результаты, что связано, вероятно, с неравновесным состоянием поверхности. Необходимо специальное изучение адсорбционных свойств окисленной платины, что еще не выполнено.

В настоящей работе получены некоторые результаты по адсорбции катионов на окисленной платине при высоких анодных потенциалах. В растворах кислот различных концентраций можно наблюдать при потенциалах выше 1,9 в практически полную десорбцию катионов Cs^+ и Sr^{2+} , адсорбированных при отрицательных зарядах платины. Адсорбции этих катионов при 1,9 в не наблюдается. Исходя из этих результатов, можно предположить, что при потенциалах, близких к потенциалу выделения кислорода, поверхность платины заряжена положительно. Катионы лантана и иттрия в этих условиях, однако, не десорбируются полностью. Это предположительно можно объяснить адсорбцией их на окислах платины, что подтверждается увеличением десорбции этих катионов при катодной поляризации, разрушающей окислы платины.

Большая величина адсорбции катионов, получаемая при всех значениях потенциала, связана, по всей вероятности, с тем, что происходит проникновение ионов в глубь платины по порам и микротрещинам и адсорбция их на поверхности больше, чем определяемая по кривым зарядения. Проникновение в глубь платины было доказано методом меченых атомов для анионов SO_4^{2-} (¹¹), J^- и Br^- .

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов этой работы.

Поступило
8 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Palacios, B. Baptista, Nature, 170, 665 (1952). ² O. Ergbacher, Zs. Phys. Chem., 182, 253 (1938); 182, 256 (1938). ³ W. Lorenz, H. Muhlberg, Zs. Elektrochem., 59, 736 (1955). ⁴ А. Фрумкин, А. Титиевская, ЖФХ, 31, №2 (1957). ⁵ А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, ЖФХ, 18, 932 (1939); З. А. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, ЖФХ, 18, 934 (1939). ⁶ М. А. Проскурин, М. А. Ворсина, ДАН, 24, 915 (1939); М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ДАН, 24, 918 (1939); ЖФХ, 17, 255 (1943). ⁷ Н. А. Балашова, Н. С. Меркулова, Сборн. новых методов исследования, Тр. ИФХ, М., 1957. ⁸ А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, Acta physicochim. URSS, 3, 791 (1935); А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. И. Медведовский, Acta Physicochim. URSS, 4, 911 (1936); А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим. 773 (1936). ⁹ Б. В. Эршлер, Acta Physicochim. URSS, 7, 327 (1937). ¹⁰ А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 4, 529 (1933). ¹¹ Н. А. Балашова, ДАН, 103, № 4, 639 (1955). ¹² D. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 76, 4819 (1954). ¹³ В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, ЖФХ, 24, 366 (1950); Л. Е. Елина, Т. И. Борисова, Ц. И. Залкинд, ЖФХ, 28, 785 (1954); К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ЖФХ, 27, 1163 (1953).