

ВЛИЯНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ НА ЕМКОСТЬ ГЛАДКОГО ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Б. Эршлер

Недавно Шлыгиным, Разумовской и Розенталь¹ было детально изучено влияние отравителей на адсорбционные свойства платинированного платинового электрода. При этом удалось установить ряд весьма важных зависимостей между количеством отравителя и изменением способности электрода адсорбировать водород. В настоящей работе мы произвели такие же измерения для гладкого платинового электрода. Результаты этих измерений, излагаемые ниже, позволяют выяснить некоторые свойства поверхности гладкой платины.

Методика работы

Для снятия кривых заряжения гладкого электрода мы пользовались ранее разработанным методом². В капилляр, служивший сосудом, вводился обескислороженный азотом раствор электролита, содержащий точно известное количество отравителя. Далее туда бросали очищенный в теплой царской водке и прокаленный на воздухе¹) электрод в форме проволоки диаметром 1 мм и длиной 22,5 мм. Сосуд закрывали шлифом, электрод доводили путем катодной поляризации до потенциала 0,080 V (все потенциалы даны относительно обратимого водородного потенциала в том же растворе) и выдерживали при этом потенциале около 2—3 час., причем сосудик время от времени встряхивали для того, чтобы ускорить доставку к электроду свежих порций жидкости, еще содержащих отравитель. Так как объем жидкости в сосудике составлял всего 7 мм³, то мы считали, что за это время весь отравитель целиком извлечется из жидкости и адсорбируется на электроде. Затем электрод поляризовали анодно током $2 \cdot 10^{-7}$ А, пока потенциал его не принимал значения 0,8—0,9 V (во время поляризации потенциал электрода определяли каждую минуту). После этого направление тока меняли и катодной поляризацией доводили электрод до потенциала 0,080 V, также при ежеминутной записи значений потенциала. Далее, как обычно, строились кривые анодной и катодной поляризации.

Отравление сулемой

Отравление сулемой производилось в 0,5 N растворе сернокислого натрия, подкисленном 0,02 N серной кислотой. Как показали первые измерения, гладкий электрод, отравленный сулемой, дает весьма необратимые поляризационные кривые. Снятие водорода на нем сильно замедленно, так что кривые анодной поляризации имеют в области двойного слоя несколько больший наклон, чем для неотравленного электрода (рис. 1. Кривые А, сплошная и пунктирная, являются соответственными кривыми анодной и катодной поляризации для отравленного электрода. Кривые В то же для неотравленного.) Кривые же обратного хода (полученные при катодной поляризации) имеют более близкие друг к другу наклоны в области двойного слоя. Поэтому мы для количественного изучения отравления сулемой воспользовались кривыми катодной поляризации. Серия таких кривых изображена на рис. 2. Для определения количества водо-

¹) Как выяснилось в результате работы, электрод необходимо прокалить перед тем как погрузить его в жидкость, так как непрокаленный электрод несколько отравляется при самом процессе переноса его в жидкость.

рода, адсорбируемого на электроде, прямую линию, соответствующую области двойного слоя на поляризационной кривой, продолжали до пересечения с осью абсцисс: отрезок на оси абсцисс от начала координат до точки этого пересечения принимался равным количеству электричества, расходуемому на снятие (посадку) адсорбированного водорода¹⁾. Результаты этих определений приведены в табл. 1.

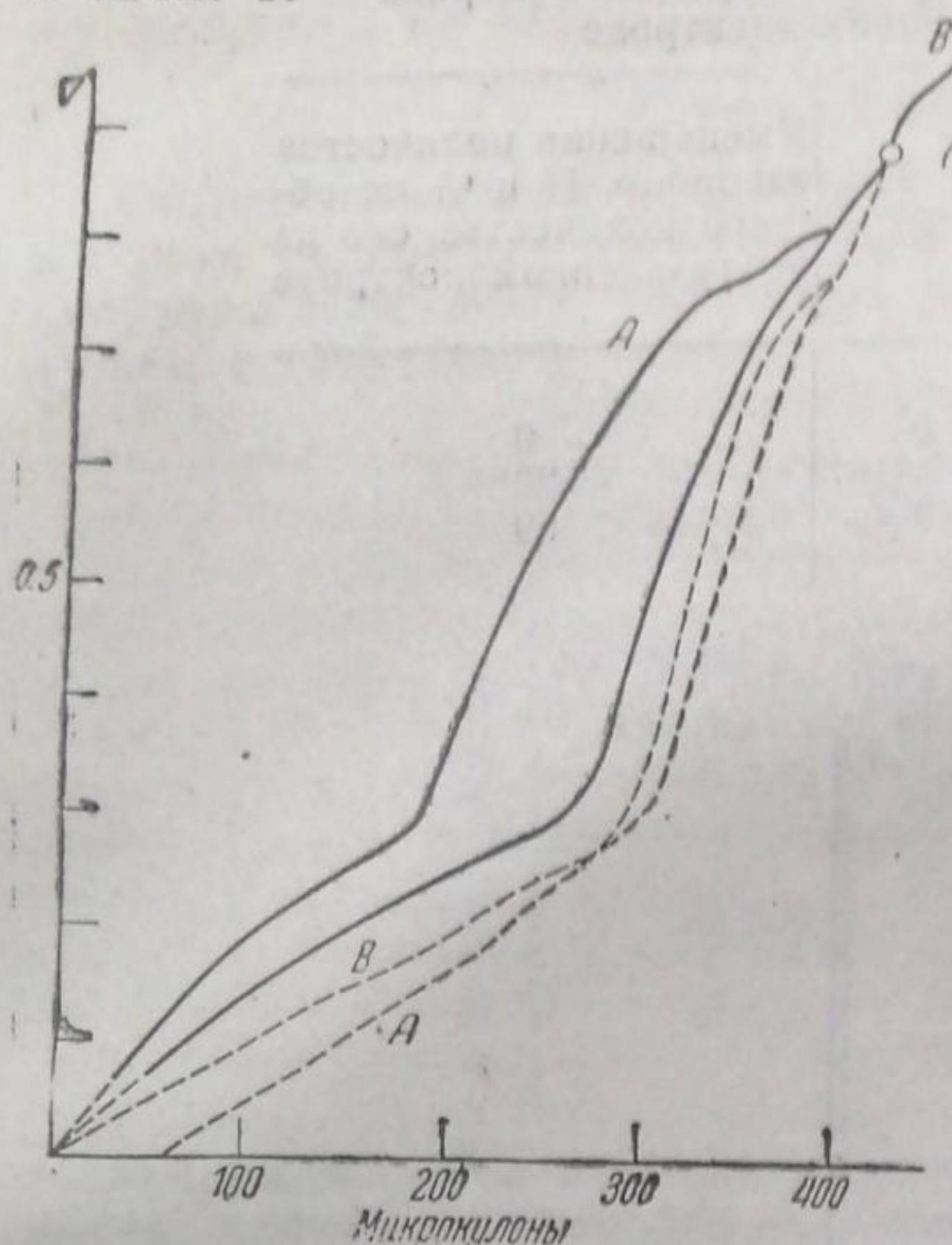


Рис. 1

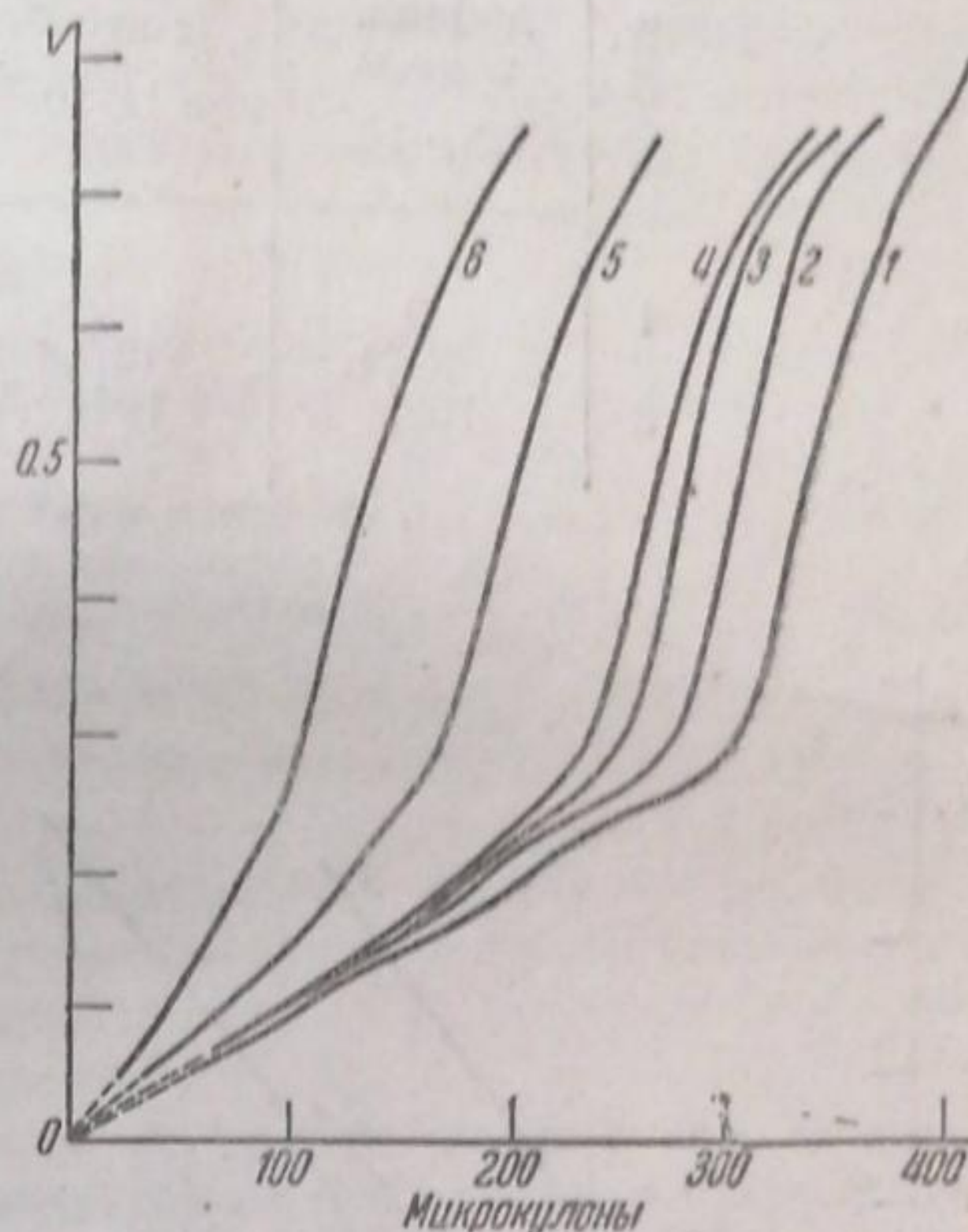


Рис. 2

Таблица 1

Влияние сулемы на адсорбцию водорода на платиновом электроде

Кривая	Колич. добавл. 2-атомов Hg · 10 ⁻¹¹	Колич. адсорб. 2-атомов Н · 10 ⁻¹¹	Убыль 2-атомов Н · 10 ⁻¹¹	$\frac{\Delta H}{Hg}$	%-ное отношение 2-атомов Hg, адсорбированных на электроде, к количеству 2-атомов Н, находившемуся на неотравленном электроде
1	0	271	0	—	0
2	4,16	244	27	6,5	1,8
3	16,6	220	51	3,08	7,1
4	33,2	202	69	2,1	14,3
5	66,5	126	145	2,2	28,7
6	133	44	216	1,62	57

Отравление цианистым калием

Те же измерения были затем произведены с платиной, отравленной цианистым калием. Электролитом в этом случае служил 0,5 N раствор сернокислого натрия, подщелоченный 0,02 N NaOH*). По-

¹⁾ При этом предполагается, что в области двойного слоя действительно происходит только зарядка двойного слоя и что емкость двойного слоя не меняется при измерении потенциала до значения обратимого водородного потенциала.

*) Приготовление кислых и подщелоченных растворов, употреблявшихся в нашей работе описано в статье Б. Эршлер, Г. Деборин и А. Фрумкин, Известия Академии Наук, 1065, 1937.

сколько в этом случае кривые анодной поляризации для отравленного и неотравленного электродов имели в области двойного слоя одинаковые наклоны, мы воспользовались для наших расчетов анодными кривыми; соответствующие данные см. на рис. 3 и в табл. 2.

Таблица 2
Влияние цианистого калия на адсорбцию водорода
на гладком платиновом электроде

Кривая	Колич. добавл. г-моль $\text{KCN} \cdot 10^{-11}$	Убыль г-ато- мов $\text{H} \cdot 10^{-11}$	$\frac{\text{H}}{\text{KCN}}$	Уменьшение количества адсорбир. H в % от об- щего количества его на неотравленном электроде
1	0	0	0	0
2	34,1	37,8	1,08	20
3	102	101	1,0	60

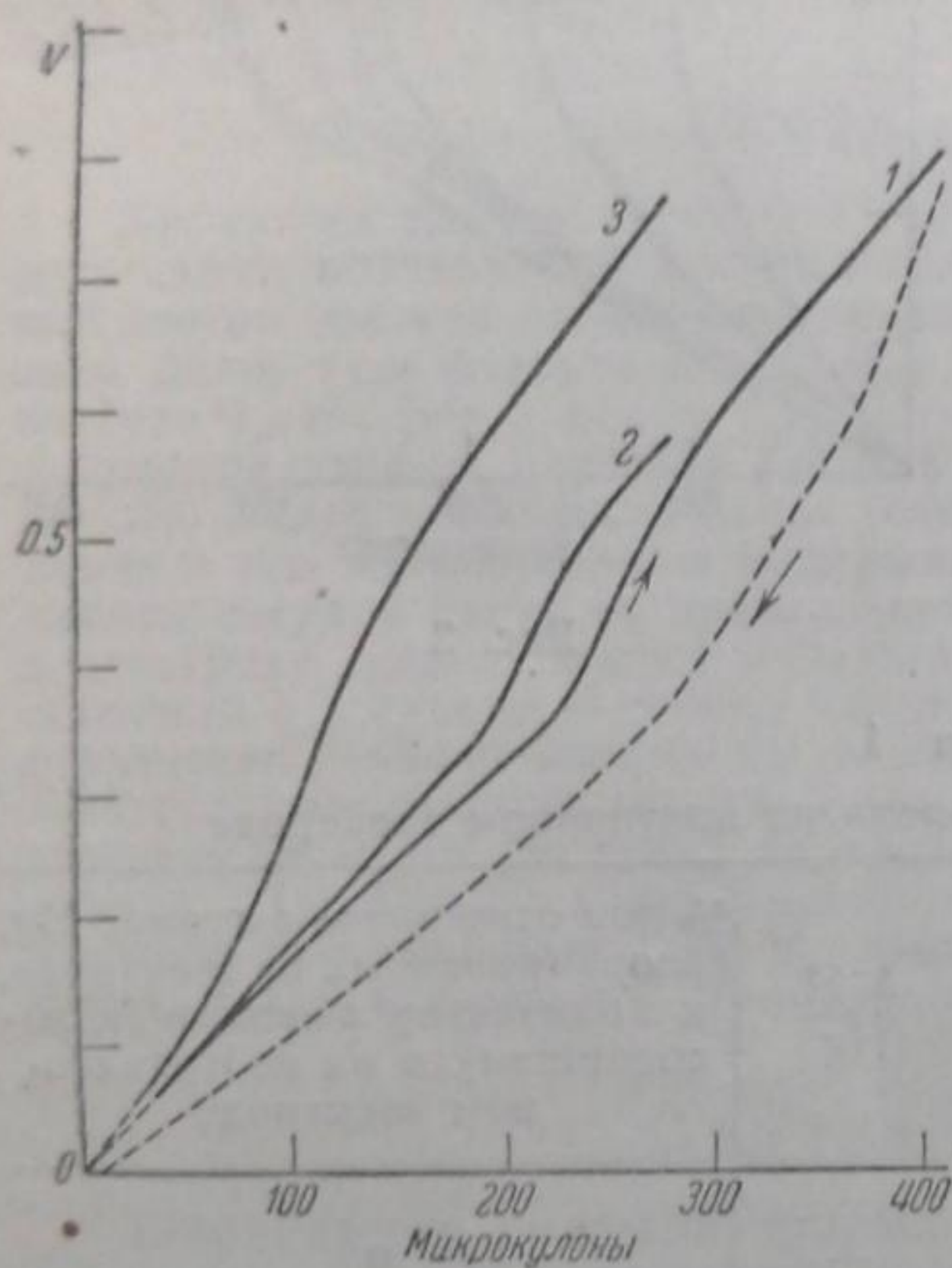


Рис. 3

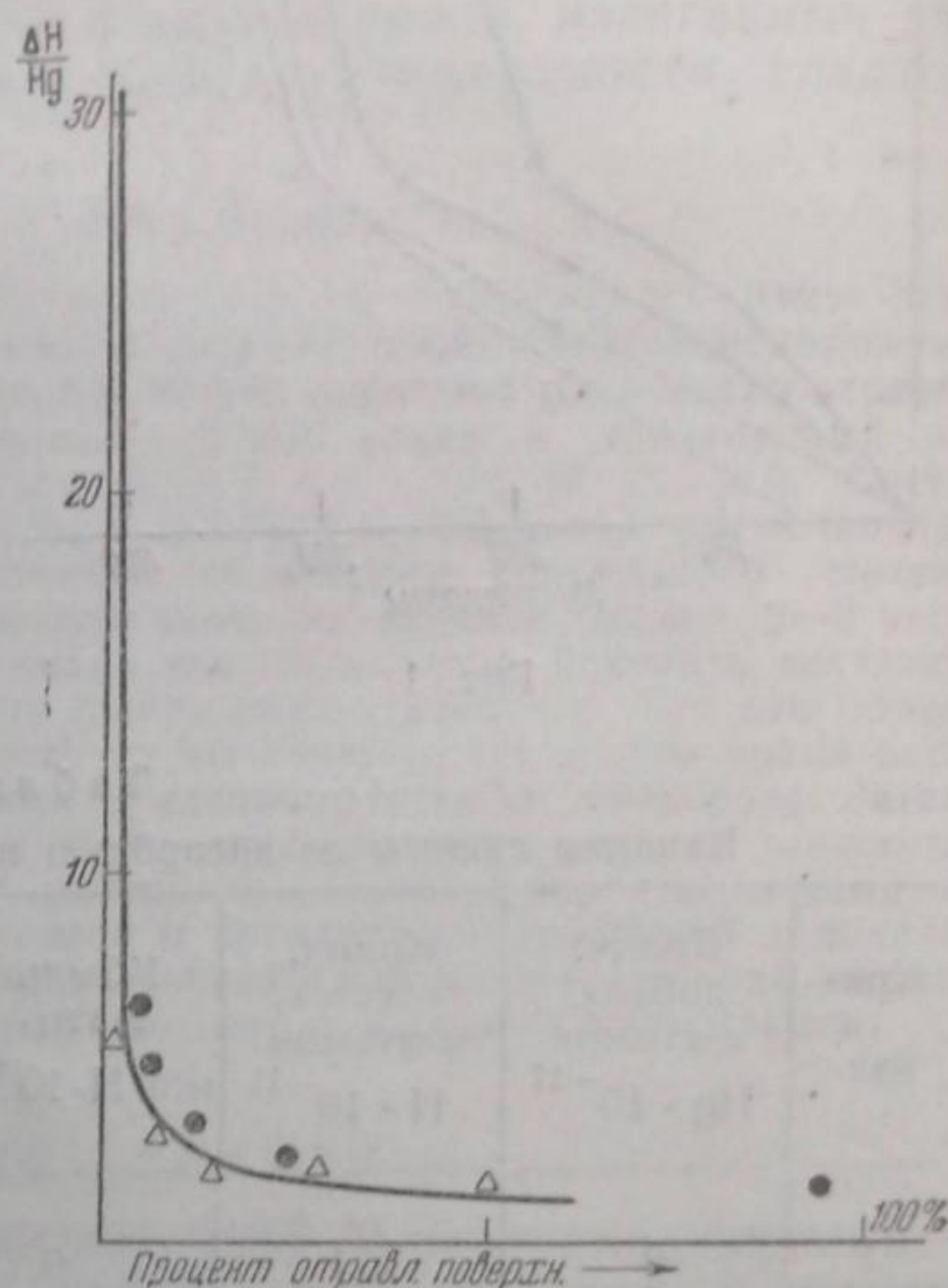


Рис. 4

Следует отметить, что кривые, полученные для гладкого электрода, отравленного цианистым калием, существенно отличаются от соответствующих кривых для платинированного электрода. Отравление платинированного электрода цианистым калием приводит к уменьшению прочности связи адсорбированного на нем водорода, о чем свидетельствует более ранний подъем кривых отравленного электрода по сравнению с кривыми неотравленного. Приводимая нами кривая для гладкого электрода (кривая 2 рис. 3), отравленного цианистым калием, начинает подниматься почти при тех же потенциалах, что и кривая неотравленного. Только при сильном отравлении (кривая 3) подъем начинается раньше. Такое различие может объясняться тем, что условия опыта для гладкого и платинированного электрода не вполне сравнимы. В случае платинированного

электрода цианистый калий вводится в раствор, насыщенный водородом, и адсорбируется на электроде, потенциал которого близок к обратимому водородному потенциалу. При методике, применявшейся нами с гладким электродом, раствор цианистого калия первое время соприкасается с электродом, находящимся при высоком анодном потенциале (0,8—0,9 V), и поэтому возможно окисление части отравителя с образованием продуктов, отличающихся по своему действию на электрод от исходных молекул.

Отравление мышьяком¹⁾

Опыты по отравлению гладкой платины мышьяком описаны нами в одном из предыдущих сообщений. Здесь мы приводим лишь результаты подсчетов, сделанных по кривым, помещенным в предыдущем сообщении¹⁾.

Таблица 3

Влияние мышьяка на адсорбцию водорода на гладком платиновом электроде¹⁾

Кривая	Добавлено 2-атомов As · 10 ⁻⁹	Убыль водорода по сравнению с неотр. электродом 2-атомы H · 10 ⁻⁹	$\frac{\Delta H}{As}$
b	0,073	0,26	3,56
c	0,367	1,33	3,62
d	0,735	1,65	2,24

Мы видим, что вначале каждый атом As, попавший на поверхность, влияет на адсорбцию приблизительно 4 атомов водорода. Такое же соотношение между мышьяком и водородом было найдено и для платинированного электрода при малых и средних отравлениях. При увеличении количества мышьяка отношение $\frac{\Delta H}{As}$ сильно уменьшается, что также качественно согласуется с результатами для платинированной платины.

Обсуждение результатов

Из приведенных нами результатов видно, что первые порции отравителя сильно изменяют способность гладкой платины адсорбировать водород. Так, в случае ртути, при отравлении 2% поверхности, 1 атом ртути вытесняет 6—7 атомов водорода. По мере увеличения количества ртути на поверхности электрода эффективность ее действия уменьшается. Следует отметить, что эти результаты почти количественно совпадают с данными, найденными для платинированного электрода. Это особенно хорошо видно на рис. 4. Здесь по оси абсцисс отложено процентное отравление поверхности (процент введенных атомов ртути от количества атомов водорода на неотравленном электроде), а по оси ординат отношение

$$\frac{\text{убыль атомов H}}{\text{колич. адсорб. атомов ртути}}$$

Сплошная кривая отвечает данным для платинированного электрода, треугольники отвечают публикуемым нами здесь результатам для гладкого электрода, а кружки — результатам другой серии наших измерений для гладкого электрода.

¹⁾ Известия Академии Наук СССР, 1967, фиг. 3, кривые a, b, c, d, 1937.

Как мы видим, для гладкого электрода не удалось получить тех высоких значений коэффициента отравления, которые наблюдались в работах с платинированными электродами при введении первых порций отравителя; однако, следует отметить, что измерения с гладким электродом менее надежны, чем с платинированным, и при отравлении весьма небольшой доли поверхности в случае гладкого электрода трудно определить уменьшение количества адсорбированного водорода с достаточной степенью точности. Самый высокий коэффициент $\frac{\Delta H}{Hg}$, найденный нами (равный ~ 7), относится к поверхности, отравленной количеством грамм-атомов ртути, составляющим 1,8% от общего количества грамм-атомов водорода, находящегося на неотравленной поверхности, в то время как максимальный коэффициент для платинированного электрода (равный 40) соответствует отравлению его количеством ртути, составляющим только 0,23% от всего водорода, расположенного на неотравленной поверхности; таким образом эти максимальные значения нельзя сравнивать друг с другом. При введении же 2% г-атомов ртути платинированный электрод уже дает отношение, весьма близкое к гладкому (около 7), и далее кривые зависимости отношения $\frac{\Delta H}{Hg}$ от процента введенных атомов ртути для гладкого и платинированного электрода количественно довольно хорошо совпадают. Наблюдаемое количественное совпадение кажется удивительным, так как следовало ожидать, что платинированный электрод обладает значительно более неоднородной поверхностью и относительно большим числом активных участков, а потому и его адсорбционные свойства должны существенно отличаться от свойств гладкого электрода.

В случае цианистого калия для гладкого электрода нами получены цифры только для сравнительно сильно отравленной поверхности. Здесь 1 молекула цианистого калия вытесняет 1 атом водорода. Мы уже указывали, что для цианистого калия данные для платинированного и гладкого электрода не вполне сравнимы.

В случае мышьяка при малых заполнениях 1 атом отравителя вытесняет 4 атома водорода, точно так же, как это наблюдается и для платинированного электрода. При увеличении количества мышьяка отношение $\frac{\Delta H}{As}$ сильно уменьшается как и в случае платинированного электрода.

На основе всего изложенного экспериментального материала можно предполагать, что чистый гладкий платиновый электрод, полученный восстановлением окисленной платины, имеет неоднородную поверхность, поведение которой по отношению к отравителям близко к поведению платинированного электрода.

Считаю приятным долгом выразить благодарность А. Н. Фрумкину, по предложению которого была поставлена эта работа, за ряд ценных советов.

Москва
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
9 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Шлыгин, Э. Разумовская и К. Розенталь, Журнал физич. химии, 13, 1075, 1939.
2. B. Ershler, Acta Physicochimica URSS, 7, 327, 1937.
3. Б. Эршлер, Г. Деборин и А. Фрумкин, Известия Акад. Наук СССР, 1065, 1937.