

А. Д. ОБРУЧЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ КАТИОНОВ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ АДсорбЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 III 1958)

В работе (1) была исследована специфическая адсорбция анионов хлора, брома и йода и катиона таллия на платинированном платиновом электроде методом непосредственного определения адсорбционного сдвига потенциала. Некоторый электролит, например $1N H_2SO_4$, омывающий отполяризованный до лежащего в интервале потенциалов от 0,3 в до 0,7 в (против н. в. э.) электрод, в атмосфере азота вытеснялся электролитом, содержащим адсорбирующийся ион, после чего определялось смещение потенциала во времени, пока потенциал не приобретал нового устойчивого значения. Сдвиг потенциала может служить приближенной мерой специфической адсорбции. Кроме того, мерой адсорбции и степени десорбции катионов служило определение изменения формы анодных кривых заряжения, как это было описано ранее (1) для случая адсорбции таллия.

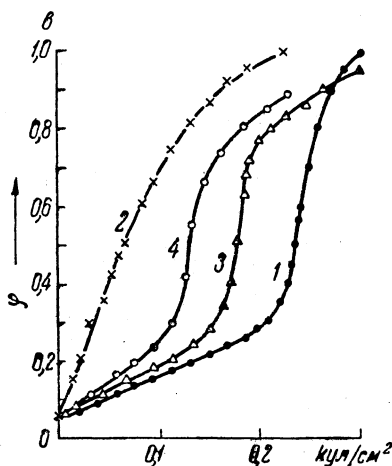


Рис. 1. Влияние адсорбции ионов свинца на анодные кривые заряжения платинированной Pt. 1 — в $1N HClO_4$; 2 — в $1N HClO_4 + 0,1N Pb(ClO_4)_2$; 3 — после многократного отмывания $HClO_4$ при одновременной анодной поляризации; 4 — после пребывания в $HClO_4$ в течение 20 час.

блуждающийся ион, после чего определялось смещение потенциала во времени, пока потенциал не приобретал нового устойчивого значения. Сдвиг потенциала может служить приближенной мерой специфической адсорбции. Кроме того, мерой адсорбции и степени десорбции катионов служило определение изменения формы анодных кривых заряжения, как это было описано ранее (1) для случая адсорбции таллия.

Этими методами в настоящей работе была исследована специфическая адсорбция ионов свинца, цинка и кадмия, смещающих потенциал электрода в положительную сторону. Свинец адсорбировался из $0,1N Pb(ClO_4)_2$ на фоне $HClO_4$, цинк из $0,1N ZnSO_4$ на фоне $1N H_2SO_4$, кадмий — на том же фоне из сульфата, хлорида и йодида кадмия. Адсорбционное равновесие практически достигалось через 20—60 мин.

В случае адсорбции свинца сдвиг потенциала при исходном значении потенциала 0,3 в составлял 0,46 в. Анодная кривая заряжения, снятая в растворе перхлората свинца после пребывания в нем в течение 24 час. электрода,

исходный потенциал которого составлял 0,3 в, не обнаруживает разделения на водородную и кислородную области (рис. 1, 2). После многократного отмывания электрода хлорной кислотой при одновременной анодной поляризации до потенциала 1,6 в почти восстанавливается нормальная форма кривой заряжения, однако водородная часть остается несколько сокращенной, а начало окисления — смещенным к менее положительным значениям потенциала (рис. 1, 3). При последующем пребывании такого отмытого электрода в не содержащей ионов свинца хлорной кислоте в течение 20 час. в атмосфере азота водородная часть анодной кривой укорачивается еще более и начало окисления еще сильнее смещается к менее анодным значениям потенциала (рис. 1, 4). Последнее указывает на то, что

при соприкосновении платины с раствором $Pb(ClO_4)_2$ свинец частично проникает в глубь платины и выходит постепенно обратно на поверхность после ее очистки. Аналогичный эффект проникновения анионов в глубь платины наблюдался впервые Н. А. Балашовой методом радиоактивных индикаторов ⁽²⁾ и подтвержден настоящим методом для случая йода и таллия ⁽¹⁾. Смещение начала окисления к более катодным значениям потенциала при прибавлении соли свинца к хлороплатинату при платинировании было уже описано ранее ⁽³⁾.

Опыты по адсорбции из 0,1 N $CdSO_4$ производились при исходных значениях потенциала 0,3 в и 0,6 в. В первом случае адсорбционный сдвиг потенциала составлял +0,32 в. Анодная кривая заряжения в растворе $CdSO_4$ (рис. 2, 2) имеет необычную форму, указывающую на значительное упрочнение связи водорода с металлом; эта искаженная анодная кривая, однако, в отличие от того, что наблюдается в большинстве случаев при наличии значительных адсорбционных эффектов, не укорочена и практически сливается с исходной кривой при 0,9 в. Отмыванием в серной кислоте при одновременной анодной поляризации до 1,6 в можно восстановить исходную форму анодной кривой заряжения (рис. 2, 3). В случае адсорбции кадмия наблюдается более раннее окисление платины, которое наблюдалось и при адсорбции таллия и свинца, а также выход на отмытую поверхность платины кадмия из более глубоких слоев металла. Последнее явление, однако, гораздо слабее выражено, чем в случае Pb. При исходном потенциале 0,6 в адсорбционный сдвиг потенциала составлял всего 0,085 в и проникновение кадмия в глубь металла не наблюдалось.

Т а б л и ц а 1

Адсорбционные сдвиги потенциала (в) платинированного Pt-электрода при адсорбции $CdSO_4$, $CdCl_2$, CdJ_2 , KCl и KJ . Фон 1N H_2SO_4

№№ п/п.	Исходный потенциал, в	0,1N $CdSO_4$	0,1N $CdCl_2$	0,1N CdJ_2	0,1N KCl	0,1N KJ
1	0,3	0,32	0,177	-0,06	-0,06	-0,27
2	0,4		0,146		-0,12	
3	0,5		0,085			
4	0,6	0,085	-0,015	-0,3		
5	0,65		-0,085			-0,46

хлорида и йодида кадмия и, для сравнения, адсорбционные сдвиги потенциала в растворах хлорида и йодида калия в некотором интервале исходных потенциалов.

Как видно из табл. 1 смещение исходного потенциала в анодную сторону сопровождается уменьшением положительного сдвига потенциала в случае $CdSO_4$, переходом от положительных значений к отрицательным

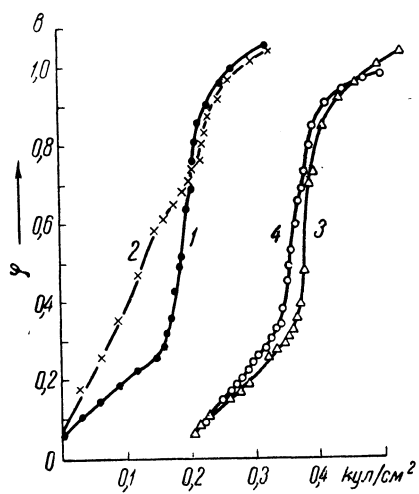


Рис. 2. Влияние адсорбции ионов Cd из сульфата кадмия на анодные кривые заряжения платинированной Pt. 1 — в 1N H_2SO_4 ; 2 — в 1N H_2SO_4 + 0,1N $CdSO_4$; 3 — после адсорбции из 1N H_2SO_4 + 0,1 N $CdSO_4$ при исходном потенциале 0,3 в течение 20 час. и многократного отмывания в 1N H_2SO_4 ; 4 — после пребывания в растворе H_2SO_4 в течение 80 час. Начало кривых 3 и 4 сдвинуто по оси абсцисс на 0,2 в

Нами было рассмотрено также поведение Pt-электрода в растворах хлорида и йодида кадмия. Поскольку в этих солях активными являются как катион, так и анион, то знак адсорбционного сдвига потенциала в присутствии соли зависит от значения исходного потенциала. В табл. 1 даны значения адсорбционных сдвигов потенциала в растворах сульфата,

в CdCl_2 и возрастанием абсолютного значения отрицательного сдвига потенциала в CdJ_2 . Таким образом, более положительные значения исходного потенциала во всех случаях благоприятствуют адсорбции аниона и мешают адсорбции катиона. Сдвиги потенциала, наблюдаемые в растворе солей кад-

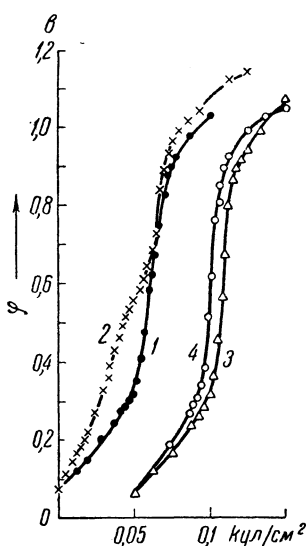


Рис. 3. Влияние адсорбции CdCl_2 на анодные кривые заряжения платинированной Pt. 1 — в 1N H_2SO_4 ; 2 — в 1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{N}$ CdCl_2 ; 3 — в 1N H_2SO_4 после адсорбции из 1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{N}$ CdCl_2 при 0,3 в и многократного отмывания в H_2SO_4 ; 4 — в 1N H_2SO_4 после пребывания в растворе в течение 20 час. Начало кривых 3 и 4 сдвинуто по оси абсцисс на 0,05 в

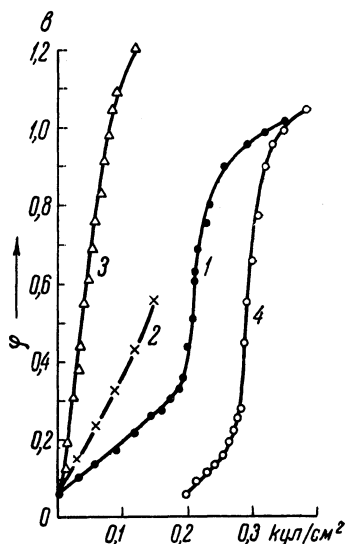


Рис. 4. Влияние адсорбции CdJ_2 на анодные кривые заряжения платинированной Pt. 1 — в 1N H_2SO_4 ; 2 — в растворе 1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{N}$ CdJ_2 ; 3 — после адсорбции CdJ_2 при исходном потенциале 0,3 в, отмывания в H_2SO_4 и однократной катодной поляризации; 4 — после дальнейшего многократного отмывания в 1N H_2SO_4 при попеременной анодной и катодной поляризации. Начало кривой 4 сдвинуто по оси абсцисс на 0,2 в

мия, во всех случаях имеют более положительное или менее отрицательное значение по сравнению с растворами солей калия с тем же анионом, что вызвано наложением эффекта адсорбции катиона Cd^{2+} на эффект адсорбции аниона. Для случая границы раствор — воздух, на которой специфическая адсорбция катионов отсутствует, А. Н. Фрумкин (4) наблюдал более отрицательное значение адсорбционного сдвига потенциала в присутствии CdJ_2 по сравнению с растворами КJ той же концентрации, что связывалось им с наличием в растворе CdJ_2 комплексных анионов типа CdJ_3^- , обладающих повышенной адсорбируемостью.

Анодные кривые заряжения, полученные в присутствии CdCl_2 (рис. 3, 2), указывают на наличие прочно связанного водорода и на смещение начала окисления к более анодным значениям. Последнее, очевидно, надо отнести за счет влияния иона хлора, перекрывающего смещение начала окисления в катодную сторону, вызванное адсорбцией кадмия. Многократное смывание серной кислотой возвращает анодную кривую заряжения исходную форму (рис. 3, 3), после чего после пребывания электрода в серной кислоте в течение 20 час. можно вновь обнаружить появление кадмия на поверхности электрода (рис. 3, 4).

Анодная кривая заряжения в растворе CdJ_2 (рис. 4, 2) доводилась только до 0,55 в из-за наступающего при более анодных потенциалах окисления. После адсорбции CdJ_2 при потенциале 0,3 в и отмывания в H_2SO_4 полу-

чается кривая заряжения (рис. 4, 3), характерная для йода. При дальнейшем отмывании и попеременной анодной и катодной поляризации форма кривой заряжения приближается к исходной, однако водородная область остается укороченной и начало окисления смещенным к более положительным потенциалам, как это наблюдалось после адсорбции йода из растворов KJ. Задержка начала окисления после адсорбции из раствора CdJ_2 выражена слабее, чем в случае адсорбции из раствора KJ. В этом проявляется влияние ионов Cd. Влияние иона йода на форму кривой заряжения выражено сильнее после адсорбции Cd при исходном потенциале 0,6 в; начало окисления смещено в этом случае в сторону более анодных потенциалов.

Адсорбционные сдвиги потенциала в случае Zn^{2+} были выражены слабее, чем в случае других исследованных в настоящей работе катионов и составляли на фоне 1N H_2SO_4 при исходном потенциале 0,3 в для 0,1N $ZnSO_4$ 0,12 в и для 1N $ZnSO_4$ 0,31 в.

Адсорбция Li^+ , Cs^+ , Sr^{2+} и Ba^{2+} не могла быть обнаружена ни по искажению формы анодных кривых заряжения, ни по сдвигу потенциала. Ранее (¹) аналогичный результат был получен в случае сульфата лантана и тория. Отсутствие заметной специфической адсорбции этих высокозарядных ионов можно связать с их большой энергией гидратации.

Приведенные результаты вместе с данными, полученными ранее для таллия на платине (¹) и ртути (⁵), не оставляют сомнения в том, что катионы, электронная оболочка которых не обладает конфигурацией благородных газов, могут обнаруживать столь же сильно выраженную специфическую адсорбцию на поверхности металлов, как типичный поверхностно-активный анион — йод. Сопоставление данных, полученных в настоящей работе по кадмию, с данными, относящимися к адсорбции Cd на ртути (⁵), заставляет предполагать, что явления эти выражены гораздо сильнее в случае адсорбции на платине.

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

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Обручева, ЖФХ, 32 (в печати). ² Н. А. Балашова, ЖФХ, 32 (в печати); ДАН, 115, 336 (1957); Zs. phys. Chem., 207, 340 (1957). ³ А. И. Шлыгин, Уч. зап. Кишиневск. унив., 8, 3 (1953). ⁴ А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 109, 34 (1924). ⁵ А. Н. Фрумкин, А. С. Титиевская, ЖФХ, 31, 485 (1957); А. Н. Фрумкин, Н. С. Поляновская, ЖФХ, 32, 157 (1958).