

А. Д. ОБРУЧЕВА

**ВЛИЯНИЕ АДсорбированного ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА
НА АДсорбЦИОННЫЕ СДВИГИ ПОТЕНЦИАЛА
НА ПЛАТИНИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 24 VII 1961)

Ранее было показано (^{1, 2}), что сдвиги потенциала платинового электрода, наблюдаемые в отсутствие окислителей и восстановителей при смене поверхностно-неактивного электролита, например 1 N H₂SO₄, на электролит, содержащий поверхностно-активные ионы, позволяют сделать вывод об адсорбции последних. Наблюдаемые сдвиги потенциала могут быть истолкованы с некоторым приближением как адсорбционные потенциалы, если на поверхности отсутствует адсорбированный водород и кислород, ионизация которых искажает полученные результаты (¹). В связи с этим исходные значения потенциалов φ выбирались в интервале потенциалов, лежащих примерно между 0,3 и 0,7 в. Однако в случае адсорбции анионов конечное значение потенциалов попадает в водородную область, адсорбция же катионов сдвигает потенциал в область начала окисления.

В настоящей работе исследовано влияние адсорбированного водорода и кислорода на сдвиг потенциала, вызванного специфической адсорбцией ионов. Условия проведения опытов были несколько видоизменены по сравнению с ранее описанными, а именно, объем раствора был доведен до 1,2 см³, а очистка исходного раствора и раствора, содержащего адсорбирующийся ион, была сделана более длительной. Эти мероприятия привели к некоторым изменениям наблюдавшихся адсорбционных сдвигов потенциала. Так, в случае 10⁻¹ N KJ при исходном значении 0,6 в $\Delta\varphi$ составляло от -0,49 до -0,51 в, вместо -0,46 в, полученных в прежних условиях опыта, для 10⁻¹ N KBr -0,38, вместо -0,35 в. Более значительным было различие в случае сульфата таллия. При исходном значении $\varphi = 0,3$ в $\Delta\varphi$ равнялось 0,465 в вместо 0,6 в в прежних опытах. Возможно, что полное восстановление примесей — трехвалентного таллия или других окислителей, которые могли несколько увеличивать сдвиг потенциала в анодную сторону, — достигалось лишь при более длительной очистке на платинированном электроде.

Первая серия опытов была посвящена изучению влияния введения в раствор поверхностно-активных ионов на потенциал водородного электрода. Испытуемый электрод в растворе 1 N H₂SO₄ приводился поляризацией к значению обратимого водородного потенциала. Тот же раствор, содержащий поверхностно-активный ион и насыщенный водородом, переводился давлением водорода в сосуд с испытуемым электродом, после чего смещение потенциала наблюдалось во времени при пропускании водорода. На рис. 1а приведены результаты для 0,1 N KJ. Все потенциалы отнесены к н. в. э. Как видно, в присутствии KJ потенциал смещался в катодную сторону на 0,018 в, однако через 15—20 мин. возвращался к исходному значению обратимого водородного потенциала. Аналогичные явления были ранее наблюдаемы в случае Pd-электрода (³). Наблюдаемое смещение может быть частично вызвано непосредственно адсорбцией иона J⁻, сдвигающей потенциал в отрицательную сторону, но часть смещения несомненно связана с десорбцией адсорбированного на платине водорода под влиянием адсорбированного J⁻. Десорбирующее действие J⁻ на адсорбированный на платине водород вытекает из сокращения длины водородной задержки на кривых заряжения

в растворах KJ (¹). Десорбируясь, атомы водорода переходят в молекулярный водород и частично в ионы H^+ , что вызывает смещение потенциала в катодную сторону. Через некоторое время повышение концентрации растворенного водорода в приэлектродном слое выравнивается и потенциал электрода возвращается к равновесному для данной системы нормальному водородному потенциалу за счет разряда ионов водорода раствора. В случае йода эффекты, связанные с десорбцией водорода и с непосредственным действием адсорбции иона J^- , имеют одинаковый знак. С этой точки зрения представляло интерес рассмотреть случай иона Tl^+ . Ранее полученные кривые заряжения в растворе сульфата таллия указывают на десорбцию водорода при адсорбции Tl^+ , как и при адсорбции J^- , между тем как адсорбционный потенциал Tl^+ имеет знак, обратный знаку адсорбционного потенциала J^- . Опыт показывает (рис. 1б), что при обратимом водородном потенциале ионы Tl^+ подобно ионам J^- первоначально смещают потенциал водородного электрода в катодную сторону, после чего через 15 — 20 мин. потенциал

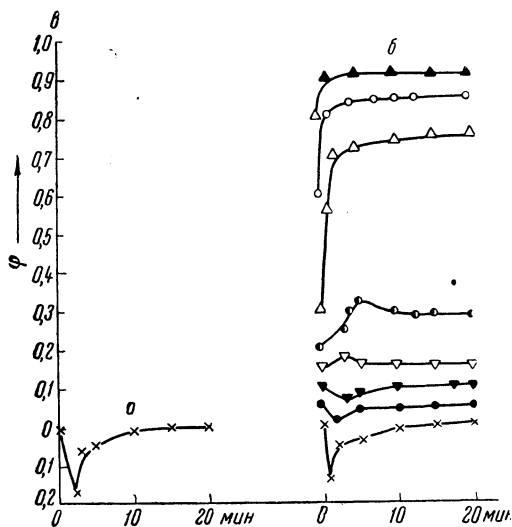


Рис. 1. а — смещение потенциала во времени под влиянием иона йода при обратимом водородном потенциале; б — то же под влиянием иона таллия при различных исходных потенциалах

возвращается к исходному значению. Поскольку специфическая адсорбция Tl^+ должна повышать потенциал, описанное смещение может быть объяснено лишь десорбцией водорода с поверхности платины, которая, следовательно, в условиях опыта имеет преобладающее значение.

Варьируя значения исходного потенциала в интервале от обратимого водородного до 0,8 в мы получаем ряд кривых изменения потенциала во времени после смены 1 N H_2SO_4 на 1 N $H_2SO_4 + 10^{-1}$ N Tl_2SO_4 . В случае положительных исходных потенциалов (рис. 1б) измерения проводились при пропускании через ячейку тщательно очищенного азота. При исходных значениях 0,06 в и 0,1 в наблюдается первоначальный сдвиг в катодную сторону, после чего потенциал возвращается к более положительным значениям. Очевидно, что уменьшение энергии адсорбции атомарного водорода, вызванное адсорбцией Tl^+ , должно приводить к его частичной ионизации, а также (при не слишком положительных исходных значениях ϕ) к десорбции в виде H_2 . На связанное с ионизацией адсорбированного водорода смещение ϕ в катодную сторону накладывается имеющий обратный знак адсорбционный сдвиг потенциала иона Tl^+ ; кроме того, выделяющийся H_2 удаляется азотом. Последние два обстоятельства приводят к постепенному возвращению потенциала к более анодным значениям.

Начиная с исходного потенциала 0,2 в наблюдается смещение ϕ в анодную сторону, иначе говоря, адсорбционный сдвиг потенциала перекрывает эффект, связанный с десорбцией водорода, которым можно пренебречь. При

возвращается к исходному значению. Поскольку специфическая адсорбция Tl^+ должна повышать потенциал, описанное смещение может быть объяснено лишь десорбцией водорода с поверхности платины, которая, следовательно, в условиях опыта имеет преобладающее значение.

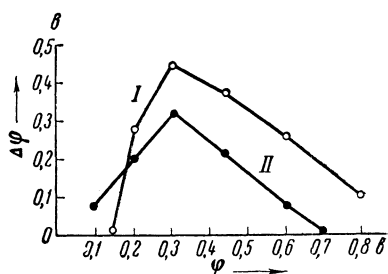


Рис. 2. Зависимость $\Delta\phi$ от исходного ϕ для иона Tl^+ (I) и для иона Cd^{2+} (II)

достижении значения $\varphi = 0,3$ в наблюдается максимальное значение $\Delta\varphi = 0,48$ в, которое непосредственно отражает изменение строения двойного слоя под влиянием специфической адсорбции иона Tl^+ . При дальнейшем увеличении исходных значений φ величина $\Delta\varphi$ падает, как вследствие уменьшения адсорбции катиона при более положительных φ , так и, особенно, вследствие того, что конечные значения φ в этом случае попадают в область потенциалов, соответствующих значительному окислению поверхности электрода, которая облегчается в присутствии поверхностно-активных катионов Tl^+ и Cd^{2+} (2). Появление на поверхности адсорбированных групп OH или атомов O сопровождается отдачей электронов платине и останавливает смещение потенциала в положительную сторону. Вследствие этого кривая, выражающая зависимость $\Delta\varphi$ от исходного потенциала φ при росте φ (рис. 2, I) проходит через максимум. Аналогичные кривые получены для ионов кадмия (рис. 2, II) и брома (рис. 3). Для Tl^+ максимум лежит при 0,36 в, для Cd^{2+} при 0,32 в, для Br^- при 0,7 в.

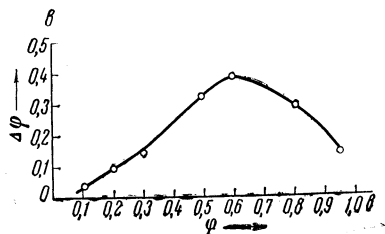


Рис. 3. Зависимость $|\Delta\varphi|$ от исходного φ для иона Br^-

При истолковании характера наблюдаемых $|\Delta\varphi|$, φ кривых необходимо иметь в виду следующее обстоятельство. Если бы на поверхности платины отсутствовали адсорбированные водород и кислород, величина $|\Delta\varphi|$ должна была бы монотонно возрастать с ростом φ в случае поверхностно-активных анионов и монотонно убывать в случае катионов. При учете влияния адсорбированных водорода и кислорода несколько отличные выводы получаются при двух различных предположениях.

1. Адсорбция поверхностно-активного иона не влияет на адсорбцию водорода при постоянном потенциале. Как это было показано в (1) на примере иона J^- , в этом предположении присутствие адсорбированного водорода должно снижать абсолютную величину $\Delta\varphi$. Легко убедиться, что этот вывод в равной мере применим к адсорбции катионов в водородной области.

2. Адсорбция поверхностно-активного иона уменьшает адсорбцию водорода при постоянном потенциале. Как было разобрано в начале настоящей статьи, такая десорбция должна увеличивать величину $|\Delta\varphi|$ по сравнению с тем, что следовало бы ожидать в первом случае для анионов и еще больше уменьшать ожидаемый эффект для катионов. Этим объясняется весьма резкий спад кривой $|\Delta\varphi|$, φ в случае Tl^+ при приближении к водородному потенциалу. В случае иона Cd^{2+} , который не сокращает водородной задержки на кривых заряжения (2) и, следовательно, не десорбирует водород, спад этот происходит гораздо медленнее. То же рассуждение объясняет относительно медленный спад $|\Delta\varphi|$ при приближении к водородному потенциалу в случае иона Br^- . Аналогичные выводы могут быть сделаны и применительно к действию адсорбированного кислорода.

Особенности процесса при столь малых исходных значениях φ , при которых содержание водорода в объеме электролита делается сравнимым или превышает его содержание на поверхности, были рассмотрены в начале настоящего сообщения.

Выражаю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 VII 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Обручева, ЖФХ, 32, 2155 (1958). ² А. Д. Обручева, ДАН, 120, 1072 (1958). ³ Л. Т. Шанина, ДАН, 134, 141 (1960).