

А. Д. ОБРУЧЕВА

ИЗМЕРЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 16 IX 1961)

В более ранних работах (¹⁻³) были определены смещения потенциалов, вызванные адсорбцией поверхностноактивных анионов и катионов на платинированной платине. В настоящей работе была сделана попытка определения адсорбционных потенциалов на гладком платиновом электроде. В этом случае применение разработанного метода затруднено тем, что в связи с малой величиной поверхности электрода присутствие хотя бы следов случайных деполяризаторов искажает результаты измерений. При исследовании поляризационной емкости гладкого платинового электрода Эршлером была применена капиллярная ячейка с незначительным объемом раствора, в которой влияние деполяризаторов было почти исключено (⁴). Однако, так как при измерении адсорбционных потенциалов необходимо проводить смену неактивного раствора на активный, капиллярная ячейка не могла быть использована в настоящей работе. Нами была применена ячейка, описанная в (³) с объемом раствора, не превышавшим 1,2 см³. Электрод из платиновой жести толщиной 0,1 мм с видимой поверхностью 18—20 см², свернутый в виде цилиндра, окружал стеклянный палец, впаянный в дно ячейки. В этой ячейке достигалось то же соотношение между поверхностью электрода и объемом раствора, как и в (⁴), и измерение кривой заряжения гладкой платины давало результаты, совпадающие с полученными в цитированной работе.

Измерения с гладкой платиной проводились следующим образом: перед каждым опытом платина травилась в горячей царской водке; следы кислоты многократно отмывались в горячем бидистилляте. После этого электрод отжигался в течение 3 мин. в кварцевой трубке при розовом калении. Последняя операция облегчает стабилизацию исходного потенциала, задерживая выход на поверхность растворенных в металле водорода и кислорода (^{5, 6}). Растворы приготавливались на дважды перегнанной воде из дважды перегнанной кислоты. Соли после двукратной кристаллизации прокаливались в атмосфере водорода при 400°. Раствор 1 N H₂SO₄ очищался в течение 20 час. на большом платинированном платиновом электроде в атмосфере очищенного пропусканием через ловушку с жидким азотом воздуха и в атмосфере очищенного тем же путем водорода. В этом растворе, который освобождался от водорода и кислорода длительным пропусканием очищенного азота, электрод доводился поляризацией до желаемого значения потенциала, после чего сила поляризующего тока снижалась до значений, необходимых для поддержания постоянства достигнутого потенциала. В этих условиях приблизительно через час наблюдалась полная стабилизация потенциала электрода, который сохранял постоянное значение после прекращения поляризации даже при часовом пропускании очищенного азота. Последнее являлось также контролем чистоты азота. С помощью подготовленного таким образом электрода производилось измерение адсорбционного сдвига потенциала, возникавшего при смене 1 N H₂SO₄ на раствор 1 N H₂SO₄, содержавший поверхностноактивные ионы J⁻. Однако полученные на гладкой платине значения адсорбционных потенциалов были

ниже полученных ранее на платинированной и результаты измерений были плохо воспроизводимы.

На рис. 1 нанесена типичная кривая изменения потенциала на гладкой платине во времени при исходном потенциале 0,6 в по н. в. э. Так же как в случае платинированного электрода, наблюдается резкий сдвиг потенциала в сторону более отрицательных значений, который, однако, составлял не 0,49—0,51 в (как на платинированной платине), а колебался в пределах 0,15—0,4 в. После первоначального сдвига в катодном направлении наблюдалось обратное смещение в сторону исходных значений. Такая же невоспроизводимость адсорбционных потенциалов на гладкой платине наблюдалась и в растворах сульфата таллия. Для выяснения причины описанных явлений были проведены опыты с электродами различной степени

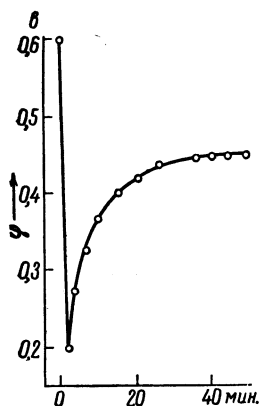


Рис. 1. Смещение потенциала на гладкой платине во времени под влиянием адсорбции иона йода из 0,1 N KJ + 1 N H₂SO₄

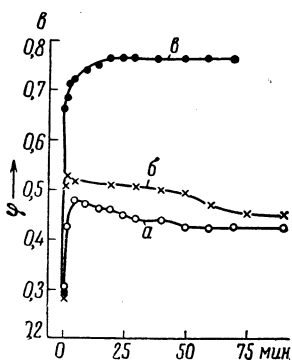


Рис. 2. Смещение потенциала во времени в 0,1 N Ti₂SO₄ + 1 N H₂SO₄ при различных степенях платинировки: а — длина водородной задержки 0,04 кул/см², б — 0,07 кул/см², в — 0,12 кул/см²

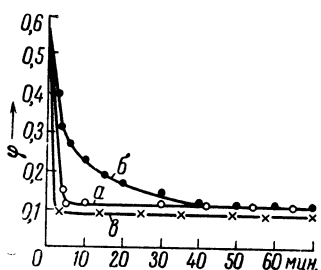


Рис. 3. Смещение потенциала во времени на гладкой и платинированной платине в предельно очищенном растворе 0,1 N KJ + 1 N H₂SO₄: а — гладкая, б — платинированная платина

платинировки, т. е. с различной величиной поверхности. Последняя оценивалась по длине водородной задержки на анодной кривой заряжения (от обратимого водородного потенциала до начала области двойного слоя). Кривые изменения потенциала во времени при адсорбции иона Ti⁺ из 0,1 N Ti₂SO₄ + 1 N H₂SO₄ для электродов с возрастающей степенью платинировки нанесены на рис. 2.

Поведение электрода с наименьшим покрытием приближается к поведению гладкого электрода — первоначальный скачок мал и наблюдается возвращение потенциала в сторону исходных значений, несмотря на то, что поверхность электрода была на два порядка больше поверхности гладкого электрода. По мере возрастания величины поверхности сдвиг потенциала увеличивается и одновременно улучшается воспроизводимость опытов.

Эти опыты заставили предположить, что наблюдавшаяся на гладкой платине зависимость потенциала от времени связана с присутствием в растворе незначительных количеств примесей, которые могут окисляться или восстанавливаться. При доведении потенциала электрода поляризацией до исходного в растворе создается некоторая окислительно-восстановительная система, которая стремится вернуть потенциал электрода к его исходному значению после вызванного адсорбцией первоначального сдвига потенциала. Кинетика возвращения определяется, вероятно, диффузией компонентов образовавшейся окислительно-восстановительной системы из объема раствора к поверхности электрода. Эти эффекты должны, очевидно, тем

меньше проявляться, чем больше поверхность электрода (при данном объеме раствора). Отсюда следовало, что для получения правильных значений адсорбционных потенциалов на гладкой платине требуется более высокая степень очистки растворов. С этой целью продолжительность очистки раствора на платинированной платине в атмосфере водорода была доведена до 60—100 час. Кроме того, была введена вторичная очистка на платинированной платине в атмосфере водорода небольшого объема раствора, использовавшегося в одном опыте, в части ячейки, примыкавшей непосредственно к электродному пространству, чем снижалась опасность загрязнения раствора по его пути. Во время проведения опыта оказалось, что такая очистка сокращает время, необходимое для стабилизации исходного значения потенциала электрода.

На рис. 3 приведены результаты, полученные после такой очистки при адсорбции J^- из раствора $0,1 N KJ$ на фоне $1 N H_2SO_4$. Кривые a и b относятся к гладкой, кривая $в$ — к платинированной платине. Как видно, адсорбционные сдвиги потенциала, полученные в этом растворе на гладкой и платинированной платине, почти совпадают, хотя адсорбционное равновесие устанавливается в случае гладкой platины как бы несколько медленнее. Рис. 4а и б дает зависимости потенциала от времени при адсорбции соответственно ионов Tl^+ из $0,1 N Tl_2SO_4 + 1 N H_2SO_4$ и ионов Cd^{2+} из $0,1 N CdSO_4 + 1 N H_2SO_4$ на гладкой platине. Кривая 2 на тех же рисунках передает те же зависимости для платинированной platины. Учитывая, что исходный потенциал для кривой 1 составлял 0,27 в, а для кривой 2 — 0,3 в, адсорбционные сдвиги потенциала на гладкой и платинированной platине можно считать практически совпадающими. На кривой 1 рис. 4а видны некоторые колебания потенциала во времени, причина которых пока не ясна. Возможно, что эти колебания связаны с выходом на поверхность растворенных в platине водорода и кислорода из глубины электрода.

Совпадение адсорбционных сдвигов потенциала на гладкой и на платинированной platине, поверхность которой на три порядка превышает поверхность гладкой, подтверждает правильность истолкования физического значения указанных величин. Следует, однако, отметить, что в случае гладкой platины мы приближаемся к пределу применимости разработанного метода из-за повышения требований к степени чистоты раствора.

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

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 IX 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Обручева, ЖФХ, 32, 2155 (1958). ² А. Д. Обручева, ДАН, 120, 1072 (1958). ³ А. Д. Обручева, ДАН, 141, № 6 (1961). ⁴ Б. В. Эршлер, Acta Physicochimica URSS, 7, 327 (1937). ⁵ Г. А. Деборин, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 14, 708 (1940). ⁶ А. Д. Обручева, ЖФХ, 26, 1472 (1952).

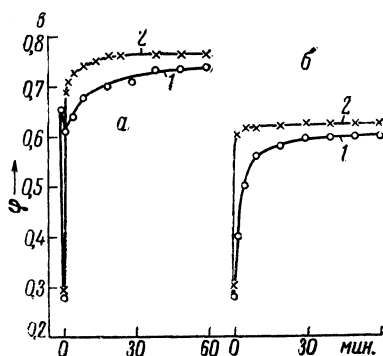


Рис. 4. Смещение потенциала во времени в предельно очищенных растворах: a — $0,1 N Tl_2SO_4 + 1 N H_2SO_4$; b — $0,1 N CdSO_4 + 1 N H_2SO_4$; 1 — гладкая platина; 2 — платинированная platина