Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. БАЛАШОВА

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VI 1955)

При исследовании электрохимических свойств платинового электрода в кислых растворах адсорбционными и электрохимическими методами было показано, что в интервале потенциалов от обратимого водородного до точки нулевого заряда наблюдается уменьшающаяся адсорбция катионов, при более положительных потенциалах возрастающая адсорбция анионов и с началом окисления платины (выше 0,5 в) — вновь адсорбция катионов ([1]).

Изменения концентрации ионов в растворе в результате их адсорбции на электроде можно определять также методом электропроводности. Этим методом в 1945 г. автору удалось показать, что, кроме эффектов, связанных с изменением заряда поверхности неокисленной платины, можно наблюдать при потенциалах выше 1,0 в появление адсорбции анионов на окисленной платине ([2]) *. В цитированных работах наблюдалась небольшая адсорбция анионов и при слабо отрицательных зарядах поверхности неокисленной платины, возрастающая с приближением к точке нулевого заряда.

Для уточнения сведений об адсорбции серной кислоты на платинированной платине в настоящей работе был применен метод меченых атомов. Этот метод в сочетании с электрохимическими измерениями позволяет с большой точностью определять изменения концентрации ионов, происшедшие за счет образования двойного слоя без нарушения хода самого процесса адсорбции. Для сопоставления результатов параллельно производились измерения концентрации ионов и методом электропроводности.

Принцип разработанной методики заключается в том, что при выдерживании в определенных условиях металла, в растворе, содержащем стабильные и радиоактивные ионы того же состава, измеряется изменение концентрации радиоактивных ионов по активности раствора или самого электрода, а также изменение общей концентрации электролита по электропроводности раствора. Эти изменения можно наблюдать в зависимости потенциала при постоянной температуре или в зависимости от температуры и времени при постоянной потенциале.

В качестве индикатора в работе использовался радиохимически чистый радиоактивный изотоп серы S^{35} в виде меченой серной кислоты. Опыты проводились в стеклянном приборе, изображенном на рис. 1 следующим образом. Очищенный раствор меченой серной кислоты из средней части прибора *1* (закрытой притертой пробкой) передавливался очищенным азотом через трубки *2* и *3* в ячейку *9*, служащую для измерения активности, и обратно до получения постоянных значений активности и электропроводности, соответствующих адсорбционному насыщению стенок прибора. После

* Качественно сходный эффект наблюдал А. И. Шлыгин на платинированной платине в растворе серной кислоты методом титрования ([3]).

этого измерялась удельная активность раствора путем отбора пробы, и в раствор при непрерывном перемешивании его азотом погружались электроды *4—4′* под поляризацией, проводившейся при помощи электрода *6*. Поляризация обеспечивала определенное значение потенциала, измерявшегося через сифон *7*. В качестве электродов, на которых измерялась адсорбция, использовались две параллельно укрепленные платинированные платиновые пластинки, впаянные в шлиф *5* *.

В определенный момент измерялась электропроводность раствора, часть его передавливалась в ячейку *9*, производилось измерение активности раствора с его поверхности на торцовом счетчике *11* (после снятия пришлифованной крышечки *10*), а затем раствор вновь передавливался в основной прибор **. Для нагревания и термостатирования раствора через рубашку *8* пропускалась вода из ультратермостата Геплера. После каждого опыта вновь измерялась удельная активность раствора и активность электродов в одинаковых геометрических условиях ***. Адсорбция вычислялась из изменения концентрации неактивных ионов определяемого по изменению активности раствора или электрода, а также по изменению электропроводности.

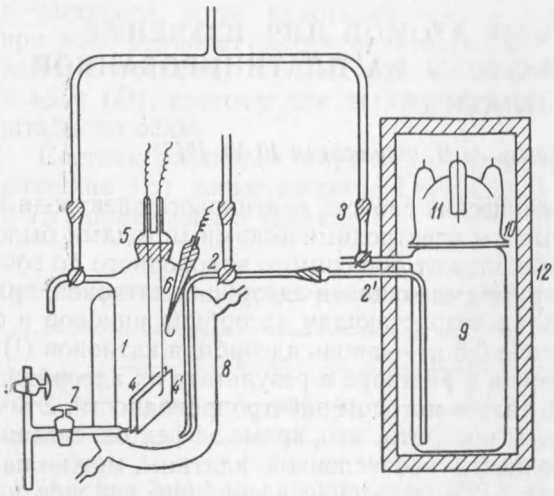


Рис. 1

Были проведены измерения величины адсорбции ионов серной кислоты из 0,01 *н* раствора в зависимости от потенциала, значения которого изменялись каждые 2—3 мин. на 0,1 в, так что в целом проходился интервал от водородного потенциала до кислородного и обратно. Определенную таким образом адсорбцию мы будем называть быстрой. Полученные результаты представлены на рис. 2. По оси абсцисс отложены значения потенциала против нормального водородного электрода, по оси ординат — адсорбция в эквивалентах на 1 см^2. Измерения адсорбции проводились одновременно по активности раствора (кривая *I*) и по его электропроводности (кривая *II*). Как видно из рисунка, между обеими кривыми имеется вполне удовлетворительное согласие, что подтверждает применимость метода радиоактивных индикаторов для этих целей. При обратимом водородном потенциале в данном растворе (—0,12 в по н. в. э.) почти не наблюдается быстрой адсорбции серной кислоты. При изменении потенциала в положительную сторону на небольшую величину, когда поверхность заряжена еще отрицательно, появляется заметная адсорбция анионов, возрастающая с приближением к точке нулевого заряда. Вблизи нулевой точки или несколько положительнее наблюдается небольшое снижение адсорбции анионов, а при переходе в область положительных зарядов новое ее возраста-

* Непосредственно перед каждым опытом электроды в отдельном приборе подвергались катодной поляризации в течение 2 час. в растворе неактивной серной кислоты той же концентрации, что и в основном приборе.

** Ячейка *9* вместе со счетчиком помещалась в защитном свинцовом домике *12*.

*** Для определения истинной поверхности электродов после каждого опыта снимались кривые заряжения в 1 *н* серной кислоте. Вычисление поверхности производилось путем сопоставления длины водородной части полученной кривой с длиной той же части кривой заряжения для гладкого электрода по работе Б. В. Эршлера. Для учета шероховатости поверхности гладкого электрода брался коэффициент 1,5 (4).

ние до достижения максимума*. Максимум адсорбции серной кислоты наблюдается при потенциале 0,5 в, после которого, в результате адсорбции атомов кислорода, образующих на поверхности диполи, обращенные своим отрицательным концом в сторону раствора, начинается десорбция анионов. Величина адсорбции в максимуме составляет $2{,}17 \cdot 10^{-10}$ г-экв/см^2, т. е. соответствует количеству, необходимому для образования ионного двойного слоя или, может быть, несколько больше такового. При потенциале 0,9 в быстрая адсорбция серной кислоты очень мала, а при дальнейшем окислении платины вновь несколько возрастает, что указывает на появление на поверхности платины положительных зарядов при потенциалах выше 1,0 в. При потенциалах выше 1,3 в методом радиоактивных индикаторов вновь можно наблюдать уменьшение адсорбции анионов вплоть до потенциала 1,5 в. Методом электропроводности при этих потенциалах уже нельзя получить правильных результатов из-за непрерывного увеличения электропроводности за счет растворения образующихся кислых окислов платины. Следует, однако, заметить, что при этих потенциалах и методом меченых атомов трудно получить хорошо воспроизводимые результаты, вероятно, по причине неравновесности состояния поверхности платины.

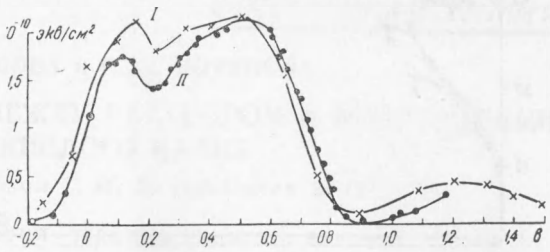


Рис. 2

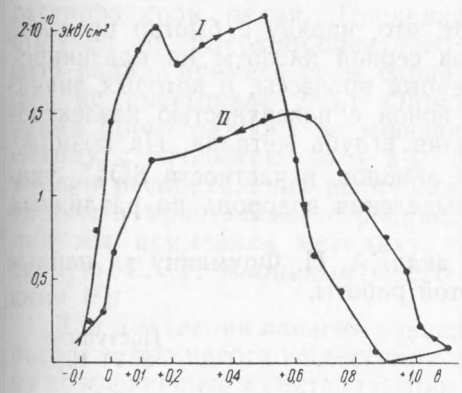


Рис. 3

Быстрая адсробция серной кислоты при потенциалах менее положительных, чем 0,5 в, почти полностью обратима; при более положительных потенциалах появляется необратимость адсорбции, которая тем больше, чем выше потенциал. На рис. 3 приведены адсорбционные кривые, полученные при анодной (кривая *I*) и катодной (*II*) поляризации платины. Из кривых видно, что при восстановлении поверхности платины, окисленной до потенциала 1,1 в, адсорбция серной кислоты изменяется с потенциалом по иному закону, чем при анодной поляризации платины, проведенной от водородного потенциала. Это можно объяснить различной адсорбируемостью серной кислоты на окисленной и неокисленной поверхности платины в сочетании с малой обратимостью процесса ее окисления **.

Необратимость адсорбции возрастает при увеличении продолжительности времени контакта платины с раствором. Изменения адсорбции во времени наблюдались нами для окисленной и неокисленной платины при различных потенциалах. На рис. 4 даны некоторые из полученных кривых адсорбции серной кислоты во времени для потенциалов — 0,03 в (I), 0,23 в (II) и 0,96 в (III). Как видно из кривых, величина медленной адсорбции составляет весьма большую часть общей величины адсорбции.

* Значение этого небольшого минимума адсорбции при слабо положительном заряде остается пока неясным.

** На такого рода необратимость указывалось ранее при изучении адсорбции Na_2SO_4 на платинированной платине, потенциал которой изменялся водородом или кислородом (5).

Адсорбированная в таких условиях серная кислота десорбируется в различных растворах при катодной и анодной поляризации медленно и неполностью. Это может быть связано как с необратимостью адсорбционного процесса (упрочнение связи адсорбированных анионов с металлом и окислами), так и с проникновением аниона или, вероятнее, продуктов его распада вглубь платины. Проникновение вглубь было доказано прямыми опытами, проведенными с электродами, длительно находившимися в меченой серной кислоте и затем отмытыми в воде. Активность таких электродов после пребывания на воздухе или в воде в течение нескольких суток может возрастать в 1,5—2 раза, что указывает на диффузию активной серы из глубины металла наружу.

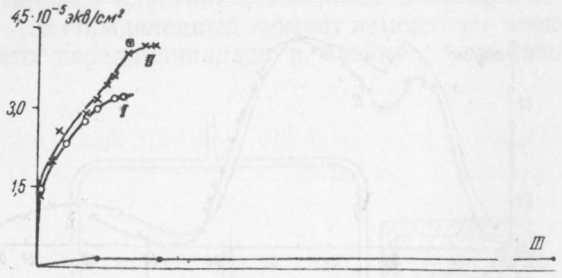


Рис. 4

Наличие предварительно длительно и необратимо адсорбированной серной кислоты не сказывается на форме адсорбционных кривых и положении максимума адсорбции, но уменьшает величину быстрой адсорбции, зависящей от потенциала.

Полученные результаты доказывают, что, наряду с быстро протекающими процессами адсорбции анионов серной кислоты на платинированной платине, имеют место и медленные процессы, в которых значительную роль играет взаимодействие ионов с поверхностью неэлектростатическими силами, а также диффузия вглубь металла. На возможность медленных процессов адсорбции анионов, в частности SO_4^{2-} указывалось в ряде работ по кинетике выделения водорода на различных металлах из кислых растворов ([6]).

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

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
8 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Фрумкин, А. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 773 (1936); Н. А. Бах, Н. А. Балашова, ЖФХ, 10, 575 (1937); Н. А. Балашова, А. Н. Фрумкин, ДАН, 20, 449 (1938); А. Шлыгин, А. Фрумкин, В. Медведовский, Acta Physicochim. URSS, 4, 911 (1936). [2] А. Н. Фрумкин, Усп. хим., 15, в. 4, 385 (1946). [3] Цит. по А. Н. Фрумкину, ЖФХ, 5, 240 (1934). [4] Б. Эршлер, Acta Physicochim. URSS, 7, 327 (1937). [5] А. Шлыгин, А. Фрумкин, В. Медведовский, Acta Physicochim. URSS, 4, 911 (1936). [6] Я. М. Колотыркин, ЖФХ, 20, 667 (1946); Я. М. Колотыркин, Н. Я. Буне, ЖФХ, 20, 581 (1947); Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, ЖФХ, 25, 1355 (1951).