Доклады Академии наук СССР
1973. Том 208, № 5

УДК 541.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Е. КАЗАРИНОВ, Л. А. МИРКИНД, А. Г. ДУБИНИН, М. Я. ФИОШИН

НЕПОСРЕДСТВЕННЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА АДСОРБЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ ПРИ ВЫСОКИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 VII 1972)

Обнаруженное ранее ([1, 2]) явление адсорбции нейтральных органических соединений на платине при высоких положительных потенциалах (φ) представляет интерес для ряда областей электрохимии ([3]). Исследование этого явления до настоящего времени проводилось лишь косвенными методами, прямые доказательства адсорбции органических веществ в области потенциалов выделения кислорода до сих пор отсутствовали. С целью получения таких данных в настоящей работе методом радиоактивных индикаторов изучена зависимость величин адсорбции Г бензола и нафталина от потенциала гладкого платинового электрода в диапазоне $\varphi_r = 1{,}2-2{,}3$ в (φ_r – значение потенциала относительно обратимого водо-

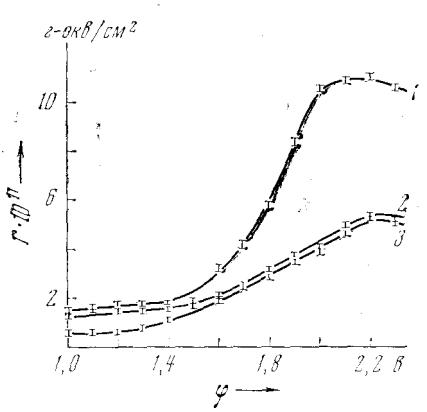

Рис. 1. Зависимость адсорбции серной кислоты от потенциала платинового электрода из раствора 0,01 N H_2SO_4 (*1*) и с добавками $2\cdot10^{-2}$ M бензола (*2*) или $2\cdot10^{-4}$ M нафталина (*3*)

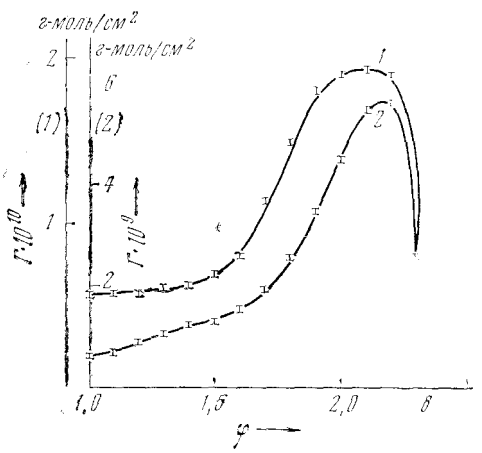

Рис. 2. Зависимость адсорбции бензола (*1*) и нафталина (*2*) от потенциала платинового электрода из растворов $2\cdot10^{-2}$ M бензола и $2\cdot10^{-4}$ M нафталина соответственно. Фон 0,1 N H_2SO_4

родного электрода в том же растворе). Исследовано также влияние этих веществ на адсорбцию анионов серной кислоты в той же области потенциалов.

Измерения проводились в термостатированной ($t = 20 \pm 1°$) ячейке на вращающемся дисковом платиновом электроде, впрессованном в тефлон, с геометрической поверхностью 0,68 см². Скорость вращения 6500 об/мин. Потенциал задавался с помощью потенциостата П-5827. В работе использовались следующие реактивы: дважды перегнанная серная кислота; бензол криоскопический, дважды перегнанный; нафталин х.ч., дважды во-

зогнанный; меченая серная кислота $H_2S^{35}O_4$ ($I_{уд} \simeq 200$ мС/ммол); меченый ($1C^{14}$) бензол ($I_{уд} \simeq 0{,}5$ мС/ммол); меченый ($1C^{14}$) нафталин ($I_{уд} \simeq 2$ мС/ммол) *. Растворы готовились на бидистилляте.

Перед каждым измерением электрод активировался однократной анодно-катодной поляризацией ($i_a = 30$ ма, 10 мин., $i_к = 30$ ма, 10 мин.), промывался в бидистилляте на воздухе и выдерживался при потенциале адсорбции в исследуемом растворе в течение 5 мин. Затем его вынимали из ячейки, промывали при вращении в трех порциях бидистиллята по 10 сек. и высушивали фильтровальной бумагой. Радиоактивность измерялась на проточном газовом счетчике. Количество адсорбированного радиоактивного вещества рассчитывалось общепринятым способом ([4]). Среднее отклонение в трех параллельных определениях не превышало ±7%. Величины адсорбции даны в расчете на 1 см^2 видимой поверхности.

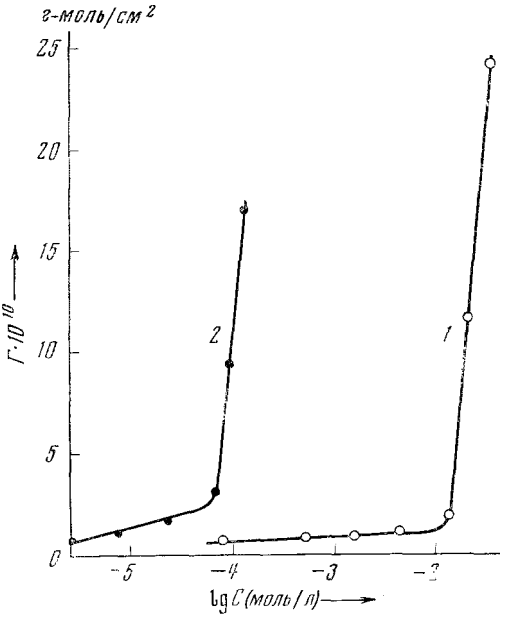

Рис. 3. Зависимость адсорбции бензола (*1*) и нафталина (*2*) от их концентрации на платиновом электроде при $\varphi_r = 2{,}0$ в. Фон 0,1 *N* H_2SO_4

Результаты измерений с меченой серной кислотой представлены на рис. 1. При потенциалах 1,0—1,5 в адсорбция сульфат-ионов невелика ($1{,}2-1{,}6 \cdot 10^{-11}$ г-экв/см^2). Затем, начиная с $\varphi_r = 1{,}6$ в она возрастает, достигая при $\varphi_r = 2{,}2$ в величины $\Gamma = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$ г-экв/см^2. Результаты измерений при $\varphi \leqslant 1{,}8$ в согласуются с опубликованными ранее ([5]). Приведенные в работе ([6]) более высокие значения адсорбции при $\varphi = 2{,}3$ в, по-видимому, обусловлены существенными различиями в условиях эксперимента, а именно, значительно более высокими концентрациями растворов и низкими температурами.

При добавлении в раствор бензола ($C = 2 \cdot 10^{-2}$ мол/л) происходит значительное уменьшение адсорбции сульфат-ионов в диапазоне 1,6—2,3 в (кривая *2*) вследствие вытеснения их с поверхности органическими молекулами. Аналогичный эффект вызывает и добавление нафталина ($C = 2 \cdot 10^{-4}$ мол/л); в этом случае уменьшение адсорбции наблюдается во всем изученном интервале потенциалов (кривая *3*). Несмотря на значительную разницу в концентрациях, степень вытеснения анионов для обоих веществ при $\varphi_r > 1{,}6$ в практически одинакова. Необходимо иметь в виду, что раствор нафталина близок к насыщенному. Как будет показано ниже, это обстоятельство существенно влияет на величину адсорбции органического вещества.

На рис. 2 представлена зависимость адсорбции бензола и нафталина от потенциала электрода из $2 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ молярных растворов соответственно. Как видно, кривые $\Gamma - \varphi_r$ имеют максимум в области $\varphi_r = 2{,}1-2{,}2$ в. Величины адсорбции достигают весьма высоких значений ($\Gamma_{C_{10}H_8} = 5{,}7 \cdot 10^{-9}$ г·мол/см^2, $\Gamma_{C_6H_6} = 1{,}9 \cdot 10^{-10}$ г·мол/см^2).

---

* Авторы благодарны проф. Р. Парсонсу за любезно предоставленный препарат радиоактивного нафталина.

При изменении потенциала от φ_{max} в отрицательную сторону между «прямым» и «обратным» ходом кривых $\Gamma - \varphi_r$ наблюдается значительный гистерезис (величины Г, соответствующие обратному ходу, выше, чем при прямом); заметная десорбция углеводородов не происходит и при низких потенциалах, вплоть до $\varphi_r = 0$. Следует отметить, что предварительное окисление платины в растворе $1\,N$ H_2SO_4 при $\varphi_r = 2{,}2$ в лишь незначительно (на 20—25%) уменьшает адсорбционную активность электрода по отношению к указанным соединениям.

В диапазоне потенциалов экстремума зависимость адсорбции обоих углеводородов от их концентрации C (при $C \ll C_{насыщ}$) в первом приближении аппроксимируется уравнением логарифмической изотермы (рис. 3). На основе потенциодинамических измерений ранее было установлено, что в растворах углеводородов при концентрациях $C \geqslant 0{,}2C_{насыщ}$ происходит резкий, почти скачкообразный рост степени заполнения ([8]). Как видно из рис. 3, непосредственные адсорбционные измерения подтверждают этот эффект. В указанном интервале концентраций независимо от абсолютного значения $C_{насыщ}$ наблюдается резкий рост величины Г вплоть до значений, соответствующих десяткам монослоев (в насыщенном растворе бензола, например, $\Gamma = 5{,}3 \cdot 10^{-8}$ г-мол/см^2). Адсорбированные бензол и нафталин не удаляются многократной промывкой электрода в бидистилляте или серной кислоте. Очистка поверхности происходит лишь после длительной катодно-анодной поляризации.

Таким образом, в настоящей работе впервые получены непосредственные доказательства значительной по величине необратимой адсорбции органических соединений на платине при потенциалах вплоть до 2,3 в. Истолкование адсорбционных явлений, наблюдаемых на окисленной платине, требует новых подходов. Природа явления вряд ли исчерпывается представлениями лигандной теории хемосорбции ([7]) или π-электронного взаимодействия адсорбата с положительно заряженной поверхностью электрода ([1]), на основе которых следовало бы ожидать более высокой адсорбируемости непредельных или ароматических соединений, что не подтверждается экспериментально ([8]). Характерно, что экстремум на зависимости адсорбции органического вещества от потенциала окисленной платины, существование которого обнаружено в работе ([9]) и недавно подтверждено ([7]), совпадает с областью потенциалов достижения предельного заполнения поверхности хемосорбированным кислородом ([10]), а также анионами серной кислоты ([5, 6]). Энергия связи платины с органическим адсорбатом настолько высока, что нейтральные молекулы вытесняют прочно связанный с металлом хемосорбированный кислород ([1, 7]) и специфически адсорбированные анионы сульфата. Адсорбция носит необратимый характер, что, по-видимому, связано с глубоким внедрением органической молекулы в окисел и образованием весьма устойчивых поверхностных соединений. Не исключено, что при концентрациях адсорбата, близких к насыщению, на поверхности электрода образуется полимерная пленка, имеющая высокую проводимость. Из приведенных результатов вытекает также, что при количественных исследованиях адсорбции в рассматриваемых условиях нельзя игнорировать вклад анионов электролита ([11]).

В электрохимической литературе распространены представления о том, что анодная поляризация платиновых металлов при потенциалах $\varphi_r \geqslant$ $\geqslant 1{,}2-1{,}4$ в, когда заполнение поверхности $O_{адс}$ достигает значительных величин, приводит к полной десорбции и окислению адсорбированных органических молекул. Широко используется «очистка» поверхности путем окисления электрода при этих потенциалах (см., например, ([12])). Представленный материал показывает, что эту точку зрения нельзя считать достаточно обоснованной.

С целью выяснения природы описанных явлений необходимо детальное исследование состояния поверхности электрода, а также состава продуктов десорбции и окисления нейтральных веществ.

Авторы выражают искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценное обсуждение полученных результатов.

Поступило
27 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. А. Миркинд, М. Я. Фиошин, ДАН, **154**, 1163 (1964); Л. А. Миркинд, М. Я. Фиошин, В. И. Романов, ЖФХ, **38**, 223, 2840 (1964). [2] А. Г. Корниенко, Л. А. Миркинд, М. Я. Фиошин, Электрохимия, **4**, 69 (1968). [3] М. Я. Фиошин, Л. А. Миркинд, Итоги науки. Электрохимия, М., 1968, 1972, стр. 114. [4] В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, Передовой научно-технич. и произв. опыт, № 17-63-883/7, М., 1963. [5] В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, ДАН, **157**, 1174 (1964); Г. П. Гирина, М. Я. Фиошин, В. Е. Казаринов, Электрохимия, **1**, 477 (1965); В. Е. Казаринов, Электрохимия, **2**, 835 (1966). [6] Н. В. Поспелова, А. А. Раков, В. И. Веселовский, Электрохимия, **5**, 1318 (1969); **6**, 722 (1970). [7] Ю. М. Тюрин, Г. Ф. Володин, Электрохимия, **6**, 1186 (1970); В. И. Наумов, Л. А. Смирнова и др., Электрохимия, **7**, 1872 (1971). [8] Л. А. Миркинд, М. Я. Фиошин, А. Г. Дубинин, Электрохимия, **8**, 794 (1972). [9] Л. А. Миркинд, М. Я. Фиошин, Д. Константинеску, Электрохимия, **2**, 193 (1966). [10] I. S. Mayell, S. H. Langer, J. Electrochem. Soc., **111**, 438 (1964); T. Biegler, R. Woods, J. Electroanal. Chem., **20**, 73 (1969); Ю. М. Тюрин, Г. Ф. Володин, Электрохимия, **6**, 1186 (1970). [11] S. Shibata, M. P. Sumino, Electrochim. acta, **16**, 1089 (1971). [12] В. С. Багоцкий, Ю. Б. Васильев, Усп. электрохимии органических соединений, «Наука», 1966, стр. 41.