

А. ФРУМКИН и А. ШЛЫГИН

О ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Роль адсорбированных атомов и ионов в возникновении скачка потенциала на платиновом электроде

В этой работе, на основании измерений зависимости потенциала от заряда и адсорбционных свойств платинового электрода по отношению к электролитам, дана картина состояния поверхности платинового электрода в водных растворах.

Показано, что по электрохимическим данным можно определить изо-термы адсорбции водорода на платине и исследовать влияние поверхности платины и ионов двойного слоя на адсорбцию водорода.

Введение

Классическая электрохимия предполагала, что разность потенциалов между электродом и раствором φ определяется двойным слоем из свободных зарядов и ионов в растворе. Боуден и Райдиль (1) высказали предположение, что эта разность потенциалов зависит от атомов адсорбированного водорода или кислорода, связь которых с металлом обладает определенным дипольным моментом. Это предположение встретило возражения со стороны Эрдей Груза и Фольмера (2). Фрумкин (3) указал, что в случае металла, адсорбирующего газы, как платина, условия равновесия между металлом и раствором могут быть удовлетворены, только если предположить, что в образовании скачка потенциала участвуют как атомы адсорбированного газа, так и ионы двойного слоя.

В первой (4) и второй (5) частях этой работы был приведен довольно обширный опытный материал о процессе заряжения и адсорбционных свойствах платинированного платинового электрода, позволяющий сделать некоторые выводы о механизме возникновения скачка потенциала. В этом разделе работы мы ограничимся теоретической обработкой части полученного материала, отсылая за всеми экспериментальными подробностями к уже опубликованным статьям. В этих же статьях имеются данные, по которым можно судить, с какой степенью точности осуществлены в действительности наши предположения о поведении электрода.

Экспериментальные методы

Для изучения состояния поверхности электрода применялись три экспериментальных метода.

1. Подобно тому, как это делали Боуден и Батлер с сотрудниками (6), мы определяли то количество электричества Q на 1 см^2 , которое необходимо, чтобы в растворе с определенной концентрацией водородных ионов сдвинуть потенциал электрода с некоторого исходного, близкого к обратимому водородному, значения (обычно на 0.02 V аноднее обратимого) в сторону кислородного потенциала. Мы нашли, что если вести зарядение в жидкости, насыщенной азотом, и пользоваться платинированными электродами с очень большой поверхностью, то электрод можно считать в определенном интервале поляризации с некоторым приближением, «вполне поляризуемым», т. е. принять, что состояние его при данном составе раствора определяется только величиной Q . Приближение это тем ближе к действительности, чем меньше анодная поляризация электрода; оно перестает быть верным при покрытии электрода окисной пленкой. В кислых растворах оно оправдывается значительно лучше, чем в щелочных. Кривые, выражающие зависимость ϕ от Q , мы будем называть кривыми зарядения. Обозначим через A количество водорода, адсорбированное на 1 см^2 , через E — величину свободного заряда на 1 см^2 видимой поверхности металла, через Γ_{H} —, поверхностную плотность водорода в смысле термодинамики Гиббса т. е. количество водорода, которое тратится при образовании 1 см^2 поверхностного слоя металл — раствор. Тогда, предполагая, что A и Γ_{H} , как и E выражены в кулонах на 1 см^2 видимой поверхности,

$$\Gamma_{\text{H}} = A - E, \quad [1]$$

так как при возникновении положительных зарядов в двойном слое, которое происходит за счет разряжения ионов водорода, выделяется водород. Далее, если обозначить через A_0 , E_0 и $(\Gamma_{\text{H}})_0$ значения этих переменных, соответствующие $Q=0$, то

$$Q = (\Gamma_{\text{H}})_0 - \Gamma_{\text{H}} = (A_0 - A) + (E - E_0). \quad [2]$$

Таким образом, кривая зарядения электрода даст нам зависимость между Γ_{H} и ϕ . Поверхность раздела металл — раствор мы предполагаем проведенной таким образом, что $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}=0$. Величина A может иметь и отрицательное значение, если на поверхности металла имеется адсорбированный кислород. Зависимость между Γ_{H} и ϕ в то же время определяет зависимость между Γ_{H} и μ_{H} , где μ_{H} — термодинамический потенциал атомарного водорода. Действительно, выражая термодинамические потенциалы в электрических единицах и обозначая через μ_{H} термодинамический потенциал Π_0 мы имеем

$$\phi = \mu_{\text{H}} - \mu_{\text{H}} + \text{const.} \quad [3]$$

Примем, что $\mu_{\text{H}} = 0$ для 1 атм, и обозначим через φ_r $\varphi - \varphi_0$, где φ_0 — обратимый водородный потенциал в данном растворе; тогда из [3] получаем соотношение:

$$\mu_{\text{H}} = -\varphi_r. \quad [3a]$$

2. Второй метод позволяет найти зависимость между величиной Γ_{H} и составом раствора, например величиной μ_{H} . Поясним его на конкретном примере. Электрод в растворе $n\text{NaCl} + 0.01\ n\text{HCl}$ поляризуется до некоторого значения φ_r , для чего необходимо затратить количество электричества Q . После этого поляризация прекращается, проверяется устойчивость потенциала и в атмосфере азота к раствору прибавляется некоторое количество щелочи, доводящее его состав примерно до $1\ n\text{NaCl} + 0.05\ n\text{NaOH}$, вслед за тем измеряется потенциал электрода и количество электричества, необходимое, чтобы вернуть электрод к некоторому исходному значению φ_r , от которого производилось обычно определение φ_r , Q -кривой. При переходе от одного раствора к другому без пропускания тока сохраняется постоянным значение Γ_{H} , таким образом, мы находим на двух φ_r Q -кривых точки, соответствующие одинаковым значениям Γ_{H} , и отсюда определяем ($\Delta\Gamma_{\text{H}}$) разность значений Γ_{H} , соответствующих одинаковым значениям Q в обоих растворах. Величина эта должна была бы сохранять постоянное значение, независимое от выбора Q , опыт подтверждает этот вывод, как будет видно ниже, с известным приближением, пока величина φ_r не превышает 0.2 — 0.3 V; при более высоких анодных поляризациях потенциал электрода после размыкания менее устойчив, что делает применение метода затруднительным. Этот метод был пока применен лишь в ограниченном масштабе, и полученные данные публикуются здесь впервые.

3. Третий метод заключается в измерении изменения количества ионов водорода в растворе, вызванного образованием двойного слоя при определенном потенциале. Подробное описание его дано во второй части работы. Этот метод непосредственно дает величину Γ_{H} — поверхностную плотность ионов водорода. Если измерения производятся в растворе, в котором концентрации ионов водорода мала по сравнению с концентрацией других катионов, то практически все ионы водорода, которые могли бы находиться в двойном слое, оказываются замещенными этими катионами и попадают в раствор. В этом случае количество ионов водорода, появляющихся в растворе при возникновении отрицательных зарядов двойного слоя, эквивалентно количеству этих зарядов, т. е.

$$\Gamma_{\text{H}} = E, \quad [4]$$

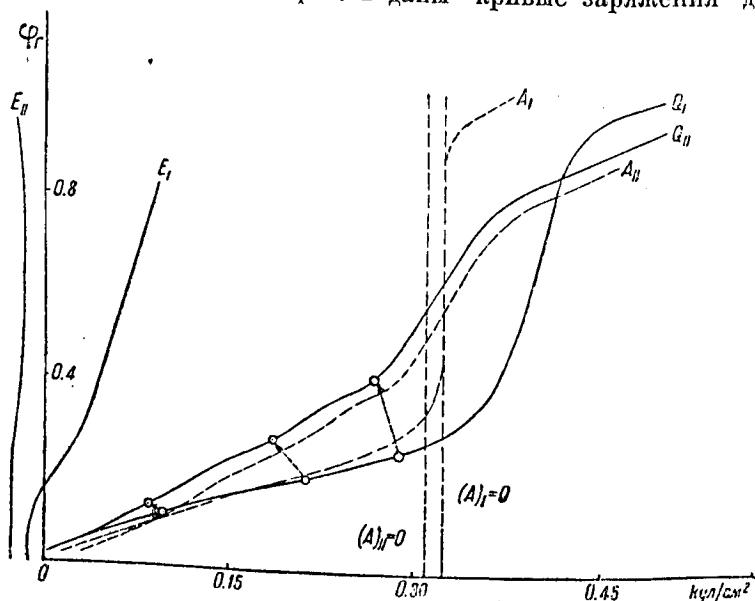
если Γ_{H} выражено в кулонах на 1 см^2 . То же самое рассуждение применимо и к процессу возникновения положительных зарядов на поверхности. Из [4] и [1] следует:

$$A = \Gamma_{II} + \Gamma_{II} \quad [4]$$

Нужно отметить, что в случае, когда в поверхностном слое имелись бы ионы водорода, связанные не чисто электростатическими силами и не обменивающиеся с другими катионами раствора, то они не учитывались бы при определении Γ_{II} , и соответствующая часть заряда поверхности не вошла бы в E . Водород, связанный таким образом, учитывался бы нами не как ионный, а как атомный. Очевидно так же, что в случае растворов кислот, не содержащих избытка других катионов, и отрицательно заряженной поверхности, соотношение [4] не оправдывается, так как в этом случае в первом приближении $\Gamma_{II} = 0$ не зависимо от значения E . Кривую, выражающую зависимость Γ_{II} или E от φ_r , мы будем называть адсорбционной кривой раствора; сочетание этой кривой с кривой заряжения позволяет, согласно уравнению [1], найти величину A и с помощью второго метода определить зависимость этой величины от состава раствора.

Состояние поверхности платинового электрода в подкисленных и подщелоченных растворах NaCl и NaBr

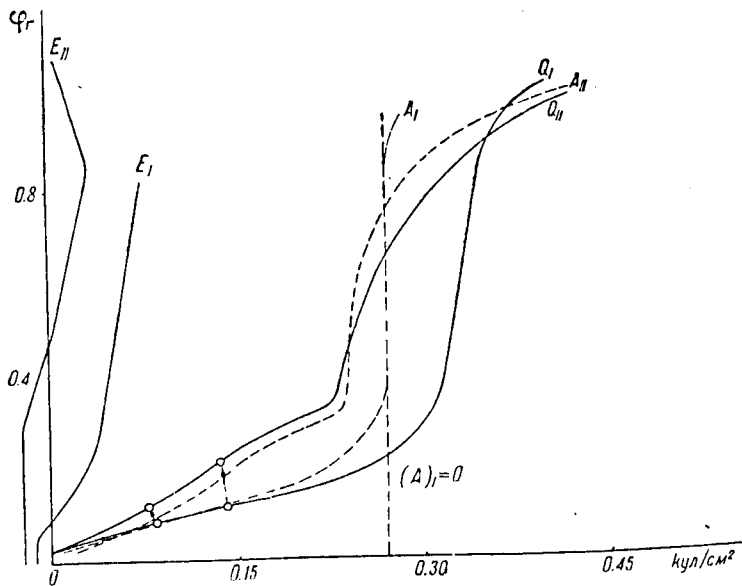
В дальнейшем мы покажем, к каким результатам приводит применение этих методов к растворам NaCl и NaBr; на других исследованных нами электролитах (Na_2SO_4 , H_2SO_4 , HCl , и HBr) мы останавливаться не будем, потому что они или не были изучены с такой полнотой, или представляют дополнительные трудности, которые еще нуждаются в выяснении. На фиг. 1 даны кривые заряжения для под-



Фиг. 1. Кривые заряжения и адсорбционные кривые в подкисленном (I) и подщелоченном (II) NaCl

кисленного ($n\text{NaCl} + 0.01\ n\text{HCl}$, сплошная кривая I) и подщелоченного ($n\text{NaCl} + 0.05\ n\text{NaOH}$, сплошная кривая II) хлористого натрия; на фиг. 2 — аналогичные кривые для NaBr . Потенциалы отсчитаны от обратимого водородного в том же растворе.

Далее, на этих чертежах приведены кривые, дающие зависимость между φ_r и E (обозначения I и II опять относятся к кислому и щелоч-



Фиг. 2. Кривые зарядки и адсорбционные кривые в подкисленном (I) и подщелоченном (II) NaBr

ному раствору), и полученные вычитанием E из Q значения A (пунктирные кривые), для которых пока остается неопределенной абсцисса, соответствующая $A=0$. Рассмотрим пунктирные кривые A_I в подкисленных растворах. Эти кривые в довольно значительном интервале потенциалов идут вертикально; в этом интервале величина A не зависит от φ ; все количество Q согласно уравнению (2) тратится на увеличение E , т. е. на зарядку двойного слоя. Независимость A от φ естественно объяснить предположением, что $A=0$, т. е. что в этом интервале поверхность металла свободна от адсорбированных газов. При меньших φ_r A положительно, — на платине адсорбируется водород; при больших φ_r A отрицательно, что соответствует окислению электрода. Не располагая экспериментальными значениями E , можно, в первом приближении, получить φ_r , A -кривую в кислом растворе проведением касательной к φ_r , Q -кривой в ее прямолинейной части. При этом значение A для каждого φ_r следует принять равным горизонтальному расстоянию между φ_r , Q -кривой и этой касательной. Этот способ вычисления равнозначен допущению, что емкость двойного слоя остается постоянной

при всех значениях φ , что конечно неверно. Ошибка однако мало сказывается на значениях A , так как поправка на E на большей части кривой мала по сравнению с A ; в той же части, где она велика, величина ее учитывается правильно.

Особый интерес представляют два значения потенциала электрода: точка пересечения кривой зарядения с прямой $A=0$, в которой обращается в нуль величина Γ_H , и точка, в которой $E=0$, т. е. точка нулевого заряда двойного слоя. Зависимость положения этой точки от природы аниона, связанная с адсорбцией последнего, подробно разобрана во второй части работы.

В случае подщелоченных растворов φ, A -кривые, полученные вычитанием из Q найденных на опыте значений E , не имеют вертикального участка. Этим путем нельзя найти значения Q , соответствующего $A=0$.

Недостаток этот может быть восполнен с помощью второго метода, описанного выше. Точки, соответствующие равным значениям Γ_H на кривых Q_1 и Q_2 , соединены стрелками. Для разности значений $\Delta\Gamma_H$ между подкисленным и подщелоченным раствором при одинаковом Q получается в среднем величина $1.6 \cdot 10^{-2}$ кул/см² в NaCl и $0.2 \cdot 10^{-2}$ кул/см² в NaBr. Если провести прямую $A_H=0$, параллельную прямой $(A)_H=0$, на расстоянии $\Delta\Gamma_H$ от нее (фиг. 1), то точка пересечения ее со сплошной кривой Q_{II} даст значение φ , при котором Γ_H обращается в нуль в подщелоченном растворе, а пересечение с пунктирной кривой A_H даст значение φ , при котором в этом растворе обращается в нуль величина A . Так как в подщелоченных растворах в отличие от подкисленных не имеется интервала потенциалов, в котором бы A равнялось нулю, то водородная область не отделяется от кислородной, а непрерывно в нее переходит¹. Иначе говоря, поверхность металла в щелочных растворах при всех поляризациях сохраняет покрытие адсорбированными газами, и посадка кислорода начинается раньше, чем весь водород снимается с поверхности.

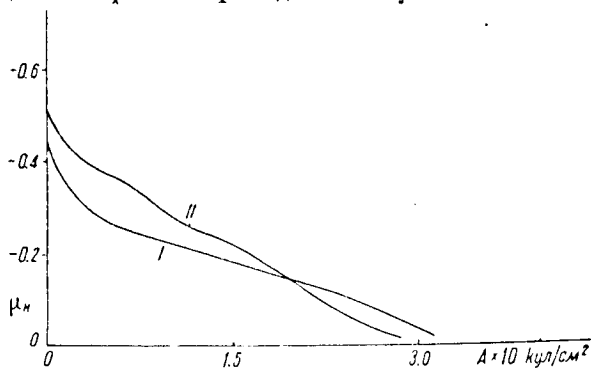
Адсорбция водорода на платине

Полученные таким образом значения A определяют «характеристическую кривую» адсорбции водорода на платине, т. е. зависимость между термодинамическим потенциалом $\mu_H = -\varphi$ и количеством адсорбированного водорода A , с которой оперирует теория адсорбции Полаanyi².

¹ В случае NaBr перегиб на пунктирной кривой II , возможно, указывает на некоторое, хотя и не совсем ясно выраженное, разделение между водородной и кислородной областями. Положение его однако несколько расходится с тем, что можно было бы ожидать на основании опытов, проведенных по второму методу. На кривой II в растворе NaCl такого интервала совершенно нет.

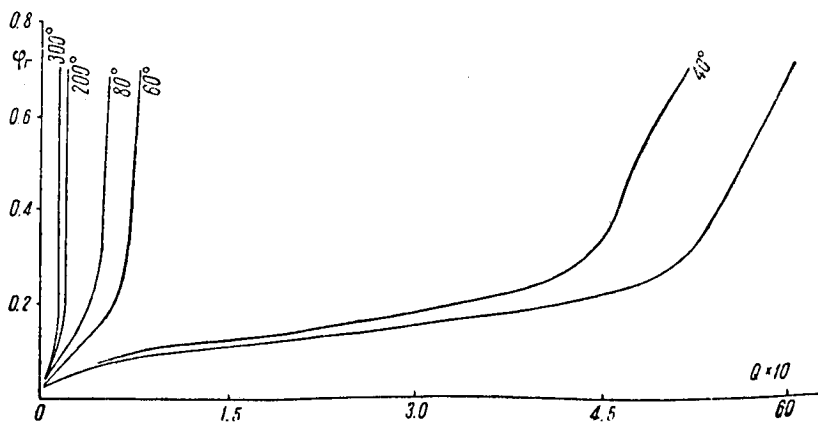
² В одной из прежних работ Полаanyi (ZS. Phys. Chem., 88, 628, 1914) имеется и указание на возможность нахождения этой кривой из измерений электродного потенциала.

Для того чтобы получить эту кривую в том виде, в каком ею обычно пользуются, нужно только повернуть водородную левую часть φ , A -кривой на 180° вокруг прямой $A=0$ и пересчитать вольты и кулоны на калории и моли. Мы предпочитали однако сохранить везде электрические единицы. На фиг. 3 приведены полученные таким образом ха-



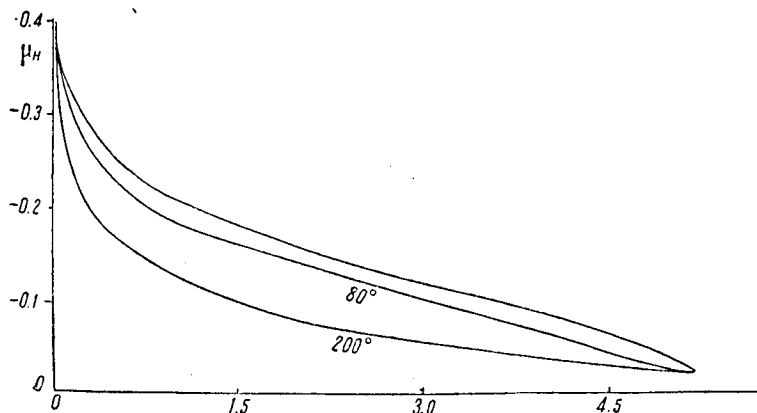
Фиг. 3. Характеристические кривые адсорбции водорода на платине в подкисленном (I) и подщелоченном (II) NaCl

рактеристические кривые для адсорбции водорода на платине в подкисленном (I) и подщелоченном (II) растворах NaCl. Кривые эти в общем, похожи на те кривые, которые обычно получаются при адсорбции на пористых адсорбентах. Интересна большая протяженность линейной части кривой. Линейная зависимость между адсорбированным количеством и химическим потенциалом, а следовательно и логарифмом давления водорода, может быть объяснена на основании допущения об отталкивательных силах между адсорбированными атомами водорода или же при допущении, что теплота адсорбции убывает по линейному закону по мере заполнения поверхности адсорбированным водородом



Фиг. 4. Изменение кривых заряжения при прогрессивной дезактивации платины нагреванием

[М. Темкин (7)]. Если характеристическая кривая определяется неравномерностью поверхности платины, то форма ее должна сильно меняться при спекании осадка, так как относительное число точек, имеющих меньшее значение адсорбционного потенциала, должно уменьшиться при уменьшении дисперсности. Если же решающим фактором являются силы взаимодействия между адсорбированными атомами, то в первом



Фиг. 5. Изменение формы характеристических кривых адсорбции при нагревании осадка. Абсциссы: $A \times 10$; $80^\circ A \times 110$; $200^\circ A \times 230$ кул/см²

приближении можно ожидать, что характеристические кривые разной степени дисперсности будут отличаться только масштабом оси абсцисс. Как показывают фиг. 4 и фиг. 5, опыт решает в пользу первого предположения¹. На фиг. 4 даны φ_r , Q -кривые для обычного платинового осадка и для осадков, полученных его дезактивацией двухчасовым нагреванием соответственно на 40, 60, 80, 200 и 300° С в атмосфере водорода. Поверхность электрода уменьшается при этом в конечном счете в 30 раз.

Нужно заметить, что по мере дезактивации электрода чрезвычайно затрудняется кинетика ионизации адсорбированного водорода. Для того чтобы достигнуть возможно большего приближения к равновесным условиям, сила тока при измерениях с дезактивированным электродом уменьшалась так, что время снятия кривой заряжения растягивалось до 6 часов вместо 2, в течение которых проводился опыт с исходным электродом. Несмотря на это, кривые, полученные с дезактивированным электродом, являются худшим приближением к состоянию равновесия, чем нормальные φ_r , Q -кривые. Более подробные данные об этом будут опубликованы в другом месте.

Из этих кривых описанным выше приближенным способом были вычислены характеристические кривые; на фиг. 5 приведены μ_H , A -кри-

¹ Эти данные заимствованы из дипломной работы студента МГУ Хахаева.

вые для исходного осадка и осадков, нагретых до 80 и 200°, растянутые по оси абсцисс так, чтобы значения A , соответствующие $\mu_H = -0.02$ V совпали бы. Из фиг. 5 следует, что спекание осадка не только вызывает уменьшение его общей поверхности, но и изменение формы характеристической кривой как-раз в том направлении, как это можно было ожидать для неоднородной поверхности. Для спекания осадка чрезвычайно важна атмосфера газа, в которой производится его нагревание. При двухчасовом нагревании до 100° на воздухе поверхность уменьшается только на 8%, а при нагревании до 300° — наполовину; очевидно, пленка химически связанного кислорода стабилизирует в этом случае кристаллиты платины.

Сравнение μ_H , A -кривых, полученных в подкисленном и подщелоченном растворах (фиг. 3), показывает, что адсорбционный потенциал водорода сильно зависит от μ_H , причем при малых значениях A прочность связи гораздо больше в щелочном растворе; при больших же значениях A , вблизи потенциала, соответствующего нормальному водородному, знак этого эффекта меняется на обратный. Ниже мы еще вернемся к рассмотрению некоторых следствий такого расположения этих кривых.

Представляет значительный интерес также вопрос и о максимальном количестве водорода, который связывается электродом; для решения его необходимо однако знать истинную величину поверхности платинового электрода. Наиболее достоверные данные можно получить, сравнивая емкость платинированного электрода с емкостью гладкого в интервале потенциалов, в котором на поверхности обоих имеется только электрический двойной слой. Измерения, выполненные в физико-химическом институте им. Карпова Б. Эрнлером, дали в этом интервале потенциалов значение $17 \cdot 10^{-6}$ фар/см², для емкости гладкого платинового электрода в n KCl, которое можно сравнить с величиной 0.101 фар/см², получаемой с платинированным электродом в подкисленном KCl. Если считать, что истинная поверхность гладкого электрода равна кажущейся, то истинная поверхность нашего платинированного электрода (около 0.05 г Pt на 1 см²) превышала его кажущуюся поверхность в $6 \cdot 10^3$ раз. В действительности это отношение должно было быть еще несколько больше. Максимальное значение A , наблюдаемое для этого электрода в исходной точке кривой заряжения ($\varphi_s = 0.02$), равнялось 0.326 кул/см²; при пересчете на истинную поверхность отсюда получается

$$\frac{0.326 \cdot 6.06 \cdot 10^{23}}{96500 \cdot 6 \cdot 10^3} = 0.34 \cdot 10^{15} \text{ атомов}$$

на 1 см², в то время как число атомов платины, если считать, что кристаллиты имеют кубическую форму, равно

$$\frac{2}{(3.91 \cdot 10^{-8})^3} = 1.31 \cdot 10^{15}$$

на 1 см² истинной поверхности.

Таким образом, можно считать, что один атом водорода приходится, примерно, на четыре атома платины¹.

Платиновый электрод как двухкомпонентная адсорбционная система

E , φ -кривые для подкисленных (I) и подщелоченных (II) растворов NaCl и NaBr даны на фиг. 6 и 7.² Если бы емкость двойного слоя оставалась постоянной при изменении φ и связь между металлом и водородом не имела дипольного характера, то E , φ -кривая превратилась бы в прямую. В действительности эти кривые имеют прямолинейный ход при значениях φ , при которых $A=0$, сильно от него отклоняясь при других значениях φ . Здесь мы не будем касаться влияния окисления поверхности электрода на ход E , φ -кривой.

Аномалии, наблюдающиеся в водородной области ($A>0$), которые были уже разобраны во второй части работы, могут быть истолкованы по крайней мере качественно, если предположить, что введение водородных атомов в поверхностный слой при постоянном E повышает значение φ , одновременно снижая емкость двойного слоя. Первый из этих выводов показался нам сначала несколько неожиданным и заставил усомниться в правильности всех рассуждений; однако, как будет показано сейчас, он может быть подтвержден и независимым путем.

Состояние поверхности платинового электрода в подкисленном или подщелоченном растворе NaCl определяется поверхностными плотностями Γ_H , Γ_{H^+} , Γ_{Cl^-} и Γ_{Na^+} , причем по Гиббсу имеет место соотношение

$$dz = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} - \Gamma_{Cl^-} d\mu_{Cl^-} - \Gamma_{Na^+} d\mu_{Na^+}, \quad (5)$$

где z — пограничное натяжение на границе металл — раствор.

Так как μ_{Cl^-} и μ_{Na^+} в условиях нашего опыта можно считать практически постоянными, то уравнение (5) сводится к

$$dz = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+}. \quad (5a)$$

Из уравнения (5a) следует:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} = \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \mu_H} \right)_{\mu_{H^+}}. \quad (6)$$

или

$$\left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\varphi} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \mu_H} \right)_{\varphi}. \quad (6a)$$

¹ В первой части этой работы (4) было дано значительно более высокое значение для концентрации водородных атомов на поверхности, основанное на предположении о равенстве емкости двойного слоя на платине и на ртути, оказавшемся неверным.

² Ординаты на фиг. 6 и 7 отсчитаны от значения $E = \Gamma_H$ при $\varphi_n = 0$. Истинное положение нулевых значений E определяется пунктирными прямыми $I = 0$ и $II = 0$.

Соотношения типа уравнения (6) являются весьма полезными при изучении явлений электрокапиллярности (8).

Частный случай уравнения (6) был уже использован одним из нас при изучении водородных электродов.

Из уравнения (6) и (3) следует:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{II}}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{II}} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{H\cdot}}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{II}}. \quad (7)$$

Если предположить, что атомарный водород никак не влияет на разность потенциалов между металлом и раствором, то $\Gamma_{H\cdot} = E$ зависит только от φ и из уравнения (7) получается:

$$(\Gamma_{II} + \Gamma_{H\cdot})_{\mu_{II}} = \text{const.}$$

Уравнение (6) сводится в этом случае к очевидному стехиометрическому соотношению между водородом, исчезающим из газовой фазы, и ионами водорода, появляющимися в растворе. Это соотношение подтверждается в известных пределах при измерении поглощения водорода, сопровождающего адсорбцию щелочи на платинированном угле (9), но не применимо к нашему случаю.

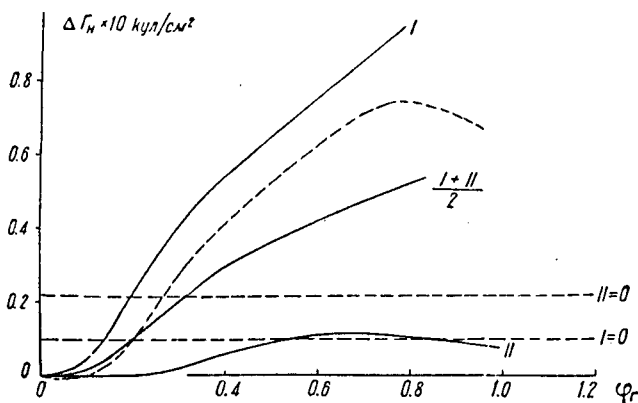
Для проверки термодинамического соотношения (6) нужно было бы знать две Q, φ_r -кривые, соответствующие близким значениям μ_{II} в растворе, и определить вторым методом изменение Γ_{II} в зависимости от μ_{II} для какого-нибудь φ_r . Уравнение (6а) позволяет тогда найти Γ_{II} , φ_r -кривую по ее начальной точке и сравнить ее с опытной кривой. Имеющийся экспериментальный материал не дает пока к сожалению возможности произвести проверку таким образом. При снятии φ_r, Q -кривой представляется затруднительным поддерживать концентрацию ионов водорода строго постоянной; кроме того сравнение значений Γ_{II} , найденных для близких значений состава раствора, привело бы к слишком большим ошибкам при вычислении $\frac{\partial \Gamma_{II}}{\partial \mu_{II}}$. Для такого рас-

чета пришлось бы значительно уточнить применявшуюся методику. Мы ограничились поэтому более грубой проверкой, а именно из φ_r, Q -кривых для подкисленного и подщелоченного раствора и найденных выше разностей величин Γ_{II} при одинаковых Q были вычислены отношения $\left(\frac{\Delta \Gamma_{II}}{\Delta \mu_{II}}\right)_{\varphi_r}$; величина $\Delta \mu_{II}$ в нашем случае равна 0.62. Из этих значений по уравнению

$$\Delta \Gamma_{II} = \Gamma_{II} - (\Gamma_{II})_{\varphi_0} = - \int_{\varphi_0}^{\varphi_r} \left(\frac{\Delta \Gamma_{II}}{\Delta \mu_{II}}\right)_{\varphi_r} d\varphi,$$

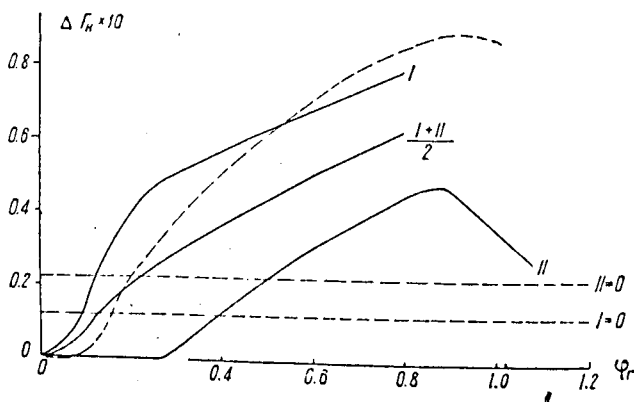
где $(\Gamma_{II})_{\varphi_0}$ — значение Γ_{II} , при $\varphi = \varphi_0$, вычислялась $\Delta \Gamma_{II}$, φ_r -кривая.

Вычисленные таким образом $\Delta\Gamma_H$, φ_r -кривые для NaCl и NaBr приведены на фиг. 6 и 7 (пунктирные кривые). Для сравнения приведены опытные $\Delta\Gamma_H$, φ_r -кривые для n NaCl + 0.01 n HCl и n NaBr + 0.01 n HBr (I) и $\Delta\Gamma_H$, φ_r -кривые для n NaCl + 0.05 n NaOH и



Фиг. 6. Вычисленная и наблюдаемые адсорбционные кривые в NaCl

n NaBr + 0.05 n NaOH (II), а также полусуммы этих кривых. Из фиг. 6 и 7 видно, что вычисленная $\Delta\Gamma_H$, φ_r -кривая обладает всеми характерными особенностями наблюдаемых кривых: вначале имеется почти го-



Фиг. 7. Вычисленная и наблюдаемые адсорбционные кривые в NaBr

ризонтальный участок, затем резкий подъем, который переходит в почти прямолинейный участок, и наконец максимум адсорбции.

Хотя и нельзя говорить о количественном совпадении вычисленных $\Delta\Gamma_H$, φ_r -кривых с кривыми, дающими средние значения из опытных данных $1/2 (I+II)$, но сходство между ними весьма разительно. Этим подтверждается законность нашей трактовки Γ_H , φ_r -кривых и тех выводов о состоянии адсорбированного водорода, к которым мы приходим на основании их изучения.

Количественно влияние атомной и ионной обкладки на величину скачка потенциала определяется величинами

$$X = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial A} \right)_{\Gamma_{\text{H}}} \text{ и } Y = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \Gamma_{\text{H}}} \right)_A. \quad (8)$$

Величины эти могут быть определены, если известны кривые зарядения и адсорбционные кривые при разных μ_{H} . Из соотношения $d\varphi = XdA + Yd\Gamma_{\text{H}}$ мы получаем, вводя независимые переменные φ_{H} и μ_{H} и заменяя $d\mu_{\text{H}}$ на $d\mu_{\text{H}} - d\varphi$ согласно (3):

$$X \left(\frac{\partial A}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\varphi_{\text{H}}} + Y \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\varphi_{\text{H}}} = -1, \\ X \left[\left(\frac{\partial A}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} + \left(\frac{\partial A}{\partial \varphi_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} \right] + Y \left[\left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} + \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \varphi_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} \right] = 0. \quad (9)$$

Из (9), принимая во внимание (6) и (4а), следует

$$X = - \left(\frac{\partial A}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\varphi_{\text{H}}} : Z \quad (10)$$

и

$$Y = \left[\left(\frac{\partial A}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} + \left(\frac{\partial A}{\partial \varphi_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} \right] : Z, \quad (10а)$$

где

$$Z = \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\varphi_{\text{H}}} \left(\frac{\partial A}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} \left(\frac{\partial A}{\partial \varphi_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} = \\ = \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \varphi_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \varphi_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}}^2$$

Наконец из (10) и (10а) мы получаем

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial A} \right)_{\varphi} = - \frac{X}{Y} = \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\varphi_{\text{H}}}}{\left(\frac{\partial A}{\partial \mu_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}} + \left(\frac{\partial A}{\partial \varphi_{\text{H}}} \right)_{\mu_{\text{H}}}}. \quad (11)$$

Представляется естественным, что при всех обстоятельствах введение атома водорода в поверхностный слой оказывает меньшее влияние на скачок потенциала, чем введение иона и соответствующего ему

противоположного заряда; величина $\left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial A} \right)_{\varphi}$ по своему абсолютному

значению должна быть следовательно меньше единицы. Так как

$\left(\frac{\partial A}{\partial \mu} \right)_{\mu_{\text{H}}} > 0$, то отсюда вытекает, что и

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \mu_H}\right)_{\mu_H} + \left(\frac{\partial A}{\partial \mu_H}\right)_{\mu_H} > 0.$$

Наконец, так как $Y > 0$, то из (10а) следует, что $Z > 0$ и следовательно X имеет знак обратный $\left(\frac{\partial A}{\partial \mu_H}\right)_{\mu_H}$.

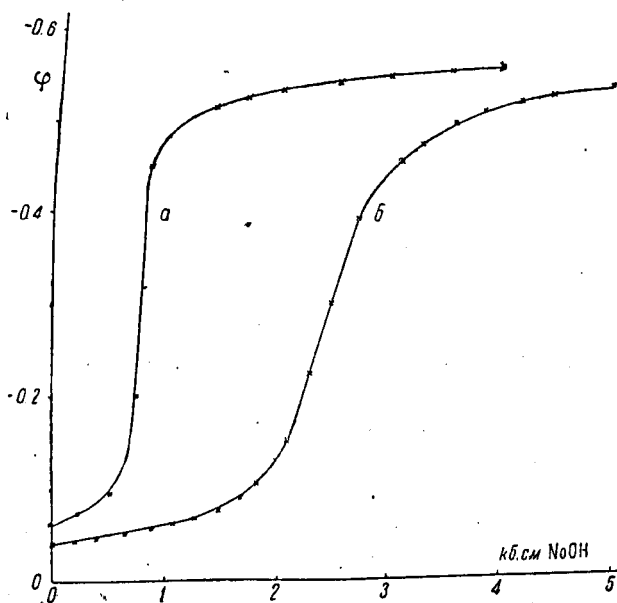
Из уравнения (10) и фиг. 3 следует, что при не слишком больших значениях $A, X > 0$, иначе говоря, введение атома водорода в поверхностный слой, увеличивает разность потенциалов металл — раствор. Действие адсорбированного водорода на разность потенциалов может зависеть от двух причин: 1) связь между металлом и водородом имеет полярный характер; 2) введение водорода изменяет емкость ионного двойного слоя, так что при постоянном Γ_H скачок потенциала в двойном слое растет по своему абсолютному значению. В последнем случае

величина $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial A}\right)_{\Gamma_H}$ должна была бы иметь всегда тот же знак, что

и Γ_H , и обращаться в нуль вместе с этой величиной. Рассмотрение кривых фиг. 1 показывает, что этот фактор не может объяснить положительных значений X в рассматриваемом интервале. Действительно, возьмем например на кривых I и II фиг. 1 точки, соответствующие $\mu_H = -0.3$. Значения Γ_H для подкисленного и подщелоченного раствора в этом случае близки по величине и обратны по знаку, так что среднее значение Γ_H при $\mu_H = -0.3$ во всем интервале μ_H близко к нулю. Между тем, как раз в этой области μ_H величина X достигает своего максимального значения. Приходится, таким образом, обратиться для объяснения наблюдаемых явлений к дипольному характеру связи металл — водород. Если предположить, что атомы водорода лежат ближе к раствору, чем внешний слой металлической решетки, то, чтобы объяснить наблюдаемый эффект, водород надо считать отрицательным концом диполя. Быть может вероятнее, что атомы водорода лежат глубже в металле, чем внешний слой решетки металла, и несут положительный заряд. Однако имеющиеся данные не позволяют решить этот вопрос.

При больших значениях A величина $\left(\frac{\partial A}{\partial \mu_H}\right)_{\mu_H}$ делается положительной и X — отрицательным. Можно предположить, что разность потенциалов, определяемая дипольными моментами связей металл — водород, при увеличении количества водорода проходит через максимум и затем падает, подобно тому как это наблюдается для Cs на W, однако такое предположение не является необходимым. В этой области значений A величина Γ_H отрицательна при всех μ_H , и отрицательное значение X может объясняться уменьшением емкости двойного слоя с ве-

дением водорода. Что подобное уменьшение емкости действительно происходит, может быть доказано непосредственным измерением зависимости Γ_H от ρ_H для обыкновенного водородного обратимого электрода. Правильнее было бы вести измерения не при постоянном атмосферном давлении водорода, а при постоянном A , но, как видно из кривых фиг. 3, величина A вблизи обратимого водородного потенциала сравнительно мало меняется при изменении ρ_H при постоянном ρ_H . Опыты эти, о которых будет сообщено подробнее в другом месте¹, производились следующим образом. Сначала снималась кривая потенциметрического титрования 20 см³ n NaCl + 0.0009 n HCl раствором n NaCl + 0.0244 n NaOH (фиг. 8, а) с обычным небольшим водородным электродом, затем то же титрование производилось с платинированным электродом, с види

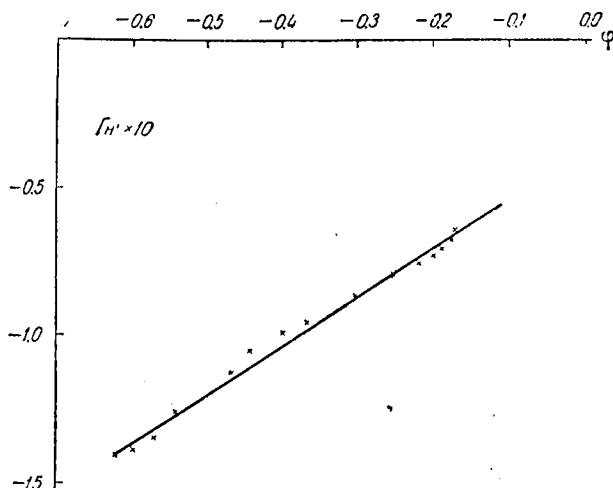


Фиг. 8. Потенциметрическое титрование NaCl + HCl раствором NaCl + NaOH с маленьким (а) и с большим (б) платиновым электродом

мой поверхностью в 39.6 см², на который было нанесено 2.1 г Pt (фиг. 8, б). Этот электрод имел истинную поверхность, в несколько раз превышавшую поверхность электродов, с которыми были сняты кривые фиг. 1 и 2. Из двух кривых потенциметрического титрования простым расчетом получается зависимость между количеством катионов Na, адсорбированных электродом, а следовательно и величиной $E = \Gamma_H$, и по-

¹ Из дипломной работы Платонова, студента химического факультета Московского университета.

тенциалом электрода φ , меняющимся при переменном p_H и постоянном p_H . Как видно из фиг. 9, в отличие от весьма сложных адсорбционных кривых, которые наблюдаются при изменении потенциала электрода поляризацией при постоянном p_H , эта кривая имеет почти прямолинейный характер.¹ Это и понятно, так как здесь в значительной мере отпадают те осложнения, которые вызывает в строении двойного слоя изменение атомных обкладок. Вычисленная по кривой средняя емкость



Фиг. 9. Адсорбция катиона Na из раствора NaCl на обратимом водородном электроде при разных p_H

электрода однако примерно в 3.7 раза меньше, чем емкость, которая наблюдается при равной поверхности электрода в средней прямолинейной части кривой заряжения подкисленного хлористого натрия, в которой мы имеем дело с двойным слоем, сидящим на чистой поверхности металла. Продолжение прямой фиг. 9 пересекает ось абсцисс при 0.24 V, при этом значении φ величина Γ_H обращается в нуль. В других опытах были получены несколько иные значения; среднее из всех данных равно 0.29. Определенное таким образом положение точки нулевого заряда заметно отличается от найденного опытным путем из адсорбционных кривых, получаемых при поляризации электрода. Различие это обусловлено тем, что в первом случае мы имеем дело с поверхностью, несущей гораздо большее количество адсорбированного водорода, чем во втором. Кроме того положение точек нулевого заряда, найденных опытным путем в подкисленных растворах NaCl и NaBr, искажено специфической адсорбцией аниона. Последний фактор практически вероятно отсутст-

¹ В виду незначительности эффектов в настоящее время еще трудно сказать, в какой мере наблюдаемым отклонениям от прямолинейности можно приписать реальное значение.

вует в подкисленном растворе Na_2SO_4 [см. вторая часть (5)]; точка нулевого заряда лежит в этом случае при $\varphi=0.11$; при этом значении φ величина A составляет приблизительно одну треть того значения A , которое наблюдается для электрода, насыщенного H_2 при атмосферном давлении. Если считать ориентировочно скачок потенциала, вызванный адсорбированным водородом, пропорциональным величине A , что является конечно весьма грубым приближением, то на поверхности, свободной от адсорбированного водорода, точка нулевого заряда должна была бы лежать при $\varphi=0.02$. Присутствие адсорбированного водорода может таким образом вызвать скачок потенциала около 0.3 V .

Нужно однако иметь в виду, что при расчете этой величины были сделаны довольно сомнительные допущения, так что она имеет сугубо ориентировочный характер. Кроме того величина эта рассчитана для случая отсутствия ионного заряда, и в присутствии ионов в двойном слое может существенно измениться. Из этого обстоятельства, а также из констатированного выше влияния адсорбированного водорода на емкость двойного слоя следует, что скачок потенциала электрод — раствор не может быть представлен в виде суммы двух скачков потенциала из коих один зависел бы только от ионов, а другой только от атомов. Что же касается дифференциальных эффектов, связанных с введением ионов и атомов в двойной слой, то они исчерпывающе описываются уравнениями (10) и (10а), и на основе данных, вычисленных по этим выражениям, можно попытаться построить полную количественную теорию, в которой бы величина φ нашла бы свое выражение через величины A и E . Имеющийся в нашем распоряжении экспериментальный материал является однако еще недостаточно точным для подобного расчета, в особенности грубо приближенным является определение величины производных по p_{H} из данных, полученных с кислым и щелочным раствором. В виду этого мы считаем более правильным отложить подобного рода попытку до получения более полных опытных данных.

Развитая здесь теория платинового электрода, в которой принимается, что часть адсорбированного водорода находится в виде атомов — другая же понижается и может обмениваться на другие ионы, имеет много общего с теорией адсорбированных слоев атомов щелочных металлов, получившей такое развитие в последнее время. Необходимо однако иметь в виду, что в то время как в случае адсорбированных атомов щелочных металлов мыслимы все промежуточные состояния между атомом и ионом и переход между ними происходит беспрепятственно, — в присутствии водного раствора образование ионов связано с процессом гидратации и является следовательно реакцией, протекающей с определенной скоростью, вследствие чего мы должны провести строгое различие между адсорбированным атомом и ионом водорода.

Выводы

В интервале потенциалов между водородным и кислородным были изучены: изменение потенциала платинированного электрода при заряджении его постоянным током (кривые заряджения), зависимость количества ионов, адсорбированных электродом от потенциала (адсорбционные кривые), и зависимость потенциала изолированного поляризованного электрода от состава раствора. Совокупность этих данных позволяет определить количество адсорбированных газов на поверхности электрода и заряд двойного слоя. В подкисленных растворах существует интервал потенциалов, в котором поверхность электрода практически свободна от адсорбированных газов и несет только ионный двойной слой, заряд которого в этом случае полностью определяет величину скачка потенциала; в остальных случаях необходимо принять во внимание влияние адсорбированных газов на скачок потенциала, и при потенциалах, близких к обратимому водородному, в особенности в щелочных растворах, изменение скачка потенциала при анодной поляризации определяется почти только изменением количества адсорбированного водорода при неизменном заряде двойного слоя. Однако, если изменять потенциал электрод при атмосферном давлении водорода, — меняя кислотность раствора (потенциометрическое титрование с большим платинированным электродом), — когда адсорбированное количество водорода мало меняется, то получается приблизительно линейная зависимость между потенциалом электрода и зарядом двойного слоя. Действие адсорбированного водорода на разность потенциалов металл — раствор можно объяснить предположением, что введение водорода в поверхностный слой повышает разность потенциалов металл — раствор, одновременно снижая емкость двойного слоя.

Комбинированное использование кривых заряджения и адсорбционных кривых позволяет найти зависимость между термодинамическим потенциалом и количеством адсорбированного водорода, т. е. построить характеристичную кривую для адсорбции водорода на платине. По этим кривым можно изучить прогрессивную дезактивацию при нагревании платины и влияние состава раствора на адсорбцию водорода.

Рассматривая поверхность платины как адсорбционную систему, состояние которой определяется поверхностными плотностями водорода и иона водорода, мы приходим к соотношению (6), которое позволяет по двум кривым заряджения, снятым при различных значениях p_{H_2} , найти адсорбционную кривую. Результаты такого вычисления находясь в полуколичественном согласии с опытом.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова.
Электрохимическая лаборатория МГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., **120A**, 59, 1928. Bowden, *ibid.*, **125A**, 446, 1929.
2. Z. Phys. Chem., **125A**, 446, 1930.
3. Sow. Phys., **4**, 200, 1933.
4. Шлыгин и Фрумкин, Acta physicochimica U. R. S. S., **3**, 791, 1935.
Предварительное сообщение — Доклады Академии Наук СССР, **2**, 176, 1934,
и Sow. Phys., *loc. cit.*, 246.
5. Acta physicochimica U. R. S. S., **4**, 911, 1936.
6. Butler a. Armstrong, Proc. Roy. Soc., **137A**, 604, 1932.
Armstrong, Hunsworth a. Butler, *ibid.*, **143A**, 89, 1933.
7. Доклады Академии Наук, *loc. cit.*
8. Фрумкин, Z. Physik, **35**, 792, 1926; Фрумкин и Городецкая, Z. Phys.-Chem., **136**, 451, 1928.
9. Брунс и Фрумкин, Z. Phys. Chem., **147A**, 125, 1930.

This article (A. Frumkin and A. Šlygin, The Platinum Electrode, III, Adsorbed Atoms and Ions on the Surface of a Platinum Electrode), has been published in English in the «Acta Physicochimica» in 1936.
