

Академик А. ФРУМКИН и А. ШЛЫГИН

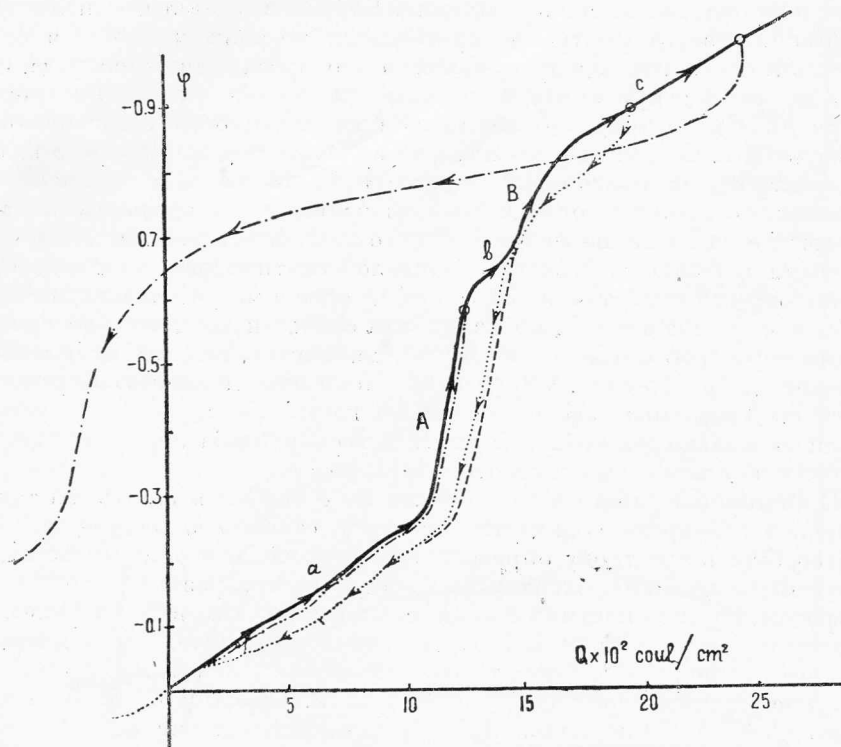
О ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Боуден⁽¹⁾ измерил емкость платинового электрода в кислых растворах и нашел в интервале между водородным и кислородным потенциалом ненормально высокие значения. Боуден высказал предположение, что потенциал этого электрода определяется не ионным двойным слоем, а атомарными слоями адсорбированного водорода или кислорода. Этот вывод был подвергнут критике со стороны Эрдей-Груза и Фольмера⁽²⁾ и Фрумкина⁽³⁾, которые показали его несовместимость с требованиями термодинамики. С другой стороны, уже из более старых работ над адсорбцией электролитов платиновой чернью и платинированной платиной⁽⁴⁾ следовало, что процесс потенциалообразования на поверхности платины сопровождается возникновением обычного двойного слоя. Шлыгин впервые исследовал зависимость между потенциалом платинового электрода и его адсорбционными свойствами. Эти опыты, основные результаты которых уже были опубликованы⁽⁵⁾, показали, что скачек потенциала на границе платина — раствор складывается из двух компонентов, из коих один зависит от ионного двойного слоя, а другой, согласно представлению Боудена, от химически связанных адсорбированных газов. К сходному результату пришли несколько позже Армстронг, Гимсворт и Батлер⁽⁶⁾, изучавшие поляризацию платиновых и золотых электродов.

В настоящей работе мы поставили себе целью измерить на том же платиновом электроде количество электричества, необходимое для того, чтобы сообщить электроду определенный потенциал и количество ионов, образующих внешнюю обкладку двойного слоя при разных потенциалах. Электродом служила платина с видимой поверхностью в 26 см²; электрод платинировался в растворе H₂PCl₆ в течение, примерно, часа при плотности тока равной 10⁻⁴ А/см², катодно поляризовался в H₂SO₄ и затем промывался в атмосфере водорода в токе воды. Адсорбционные измерения производились в 0,01 нормальной H₂SO₄. Электрод, находившийся в ячейке, вмещавшей 12 см³ раствора, предварительно насыщался водородом в исходном растворе; при этом, как показали прежние опыты, адсорбции кислоты не происходит. После этого водород вытеснялся азотом, очищенным от кислорода пропусканием над медью. Дальнейшее изменение потенциала электрода производилось в отличие от прежних опытов Шлыгина, не действием кислорода, а поляризацией током. Электрод доводился до желаемого потенциала, после чего раствор размешивался струей азота для установления равномерной концентрации и измерялись потенциал электрода и концентрация раствора, часть которого отделялась. Пропуская теперь в раствор водород, можно было вернуть электрод к его первоначальному состоянию. Адсорбированная серная кислота при этом освобождается, и количество ее может быть определено титрованием раствора.

Поляризационные измерения начинались также с насыщения электрода водородом и вытеснения его азотом. После этого электрод поляризовался анодно; в качестве катода служил другой подобный же электрод в том же электролите, находившийся, однако, вне ячейки и отделенный от нее закрытым краном. После пропускания определенного количества

электричества потенциал исследуемого электрода определялся компенсационным методом. В качестве электролита в этих опытах применялись нормальная и 0.01 нормальная H_2SO_4 ; полученные результаты мало отличаются друг от друга, но потенциалы, наблюдаемые в нормальной кислоте, устойчивее, и в настоящей статье мы используем только эти данные. Применявшийся нами метод измерения емкости отличался от метода других исследователей, работавших с гладкими электродами: благодаря очень большой величине поверхности и емкости нашего электрода, процесс поляризации можно было растянуть, не опасаясь действия на электрод



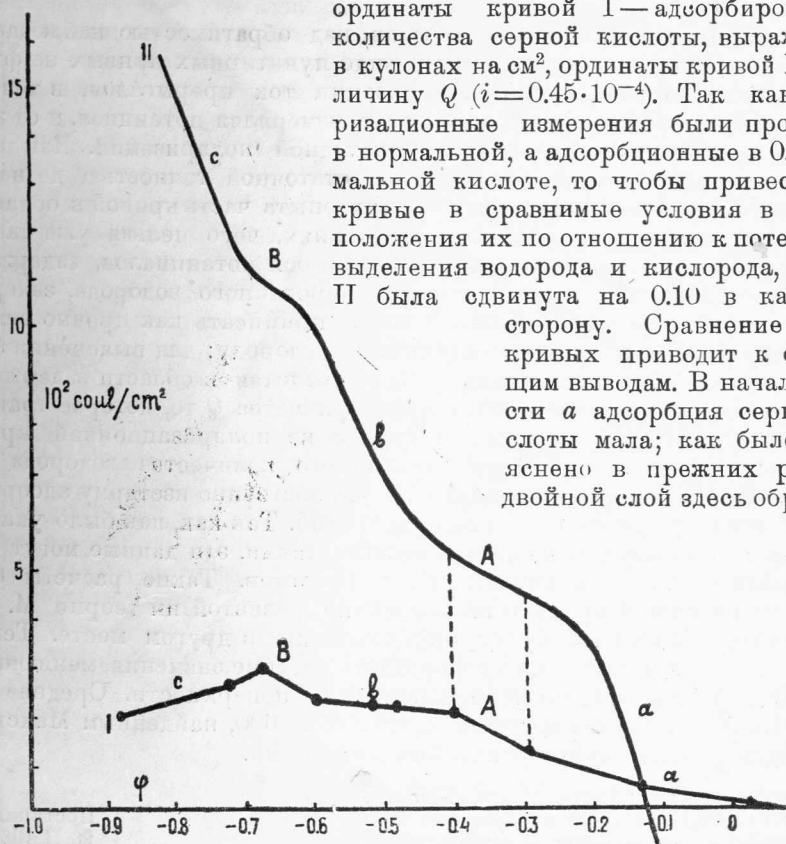
Фиг. 1. — Abb. 1.

остатков растворенного водорода или кислорода до 1—2 часов, и соответственно увеличивалась возможность приближения к равновесным условиям в поверхностном слое при процессе поляризации. Промежуточные потенциалы, через которые электрод проходит при поляризации, вполне устойчивы, пока анодная поляризация не превышает 1.1—1.2 в.

Типичная поляризационная кривая для нормальной H_2SO_4 изображена на фиг. 1 (сплошная кривая). Абсциссы дают количество электричества Q в кулонах на cm^2 видимой поверхности, ординаты — потенциал электрода относительно нормального водородного φ . Плотность тока равнялась $1.2 \cdot 10^{-4} A/cm^2$. Кривая эта характеризуется наличием области максимально быстрого изменения потенциала A в своей средней части и тремя ясно выраженными задержками a , b и c . Между второй и третьей задержкой имеется также довольно быстрый подъем кривой B . Появление подобных задержек на поляризационных кривых платиновых электродов было уже описано Батлером и Армстронгом (⁷), которые связали его со

снятием или возникновением адсорбированных слоев водорода и кислорода, происходящем в соответствующей области потенциалов. Положение и форма этих задержек могла быть, однако, точнее определена при нашем методе, чем при работе с гладким электродом.

Результаты адсорбционных и поляризационных измерений сопоставлены на фиг. 2. Абсциссы выражают здесь значения потенциала электрода,



ординаты кривой I — адсорбированные количества серной кислоты, выраженные в кулонах на cm^2 , ординаты кривой II — величину Q ($i = 0.45 \cdot 10^{-4}$). Так как поляризационные измерения были проведены в нормальной, а адсорбционные в 0.01 нормальной кислоте, то чтобы привести обе кривые в сравнимые условия в смысле положения их по отношению к потенциалу выделения водорода и кислорода, кривая II была сдвинута на 0.10 в катодную сторону. Сравнение обеих кривых приводит к следующим выводам. В начале области *a* адсорбция серной кислоты мала; как было разъяснено в прежних работах, двойной слой здесь образован

Фиг. 2. — Abb. 2.

отрицательными зарядами на платине и катионами H^+ в растворе. В конце задержки *a* начинается заметная адсорбция H_2SO_4 , т. е. металл делается положительным и притягивает анионы раствора. В области *A* обе кривые идут некоторое время параллельно; это означает, что все количество электричества, сообщенное здесь электроду, идет на зарядание двойного слоя. Появление задержки *b* нарушает ход адсорбционной кривой; процесс, происходящий в этом интервале, очевидно, влияет на скачек потенциала между металлом и раствором, а следовательно и на количество ионов в двойном слое при данном потенциале электрода. Наконец, в начале задержки *c* адсорбция анионов SO_4^{--} при возрастающей анодной поляризации падает, как это уже раньше найдено Шлыгиним при опытах с кислородом⁽⁸⁾. В цитированной статье уже было показано, что это явление может быть объяснено, учитывая изменение скачка потенциала на поверхности платины при появлении слоя адсорбированного кисло-

рода, которое здесь несомненно происходит. Из наклона кривой в области *A* можно вычислить истинную поверхность платинированного электрода, предполагая, что емкость двойного слоя та же, что для ртутного электрода в растворе H_2SO_4 на восходящей ветви электрокапиллярной кривой, т. е. примерно 30 микрофарад на $см^2$. Исходя из этого, мы получаем, что отношение истинной поверхности нашего электрода к видимой равняется $2,3 \cdot 10^3$.

Был проведен также ряд опытов над обратимостью наблюдаемых явлений, результаты которых даны в виде пунктирных кривых на фиг. 1. При некоторой определенной поляризации ток прерывался, в течение 15 минут через ячейку пропусклся азот, измерялся потенциал, и от этого значения проводился опыт обратной, катодной поляризации. Как видно из фиг. 1, обратимость сохраняется с достаточной точностью до начала задержки *b*. Это означает, что в условиях опыта часть кривой в области *a* и *A* соответствует равновесным состояниям, чего нельзя уже сказать об области *b* и *c*. По своему положению на оси потенциалов, задержка *a* несомненно соответствует снятию адсорбированного водорода, задержка сокислению электрода; задержку *b* можно приписать как прочно связанному водороду, так и прочно связанному кислороду; для выяснения этого вопроса нужны еще дальнейшие опыты. Вычитая в области задержки *A* из всего пропущенного количества электричества Q то, которое тратится на создание двойного слоя, мы получаем из поляризационной кривой непосредственно падение адсорбированного количества водорода при возрастающей анодной поляризации, т. е. собственно изотерму адсорбции водорода в логарифмической шкале давлений. Так как, как было указано, мы имеем здесь дело с равновесными значениями, эти данные могут быть использованы для термодинамических расчетов. Такие расчеты были проведены по нашей просьбе на основании развитой им теории М. Темкиным. Подробности их будут опубликованы в другом месте. Темкин нашел для теплоты адсорбции водорода на платине значения, меняющиеся от 23 600 до 10 100 кал. по мере заполнения поверхности. Среднее значение 16 800 хорошо согласуется с числом 15 600, найденным Макстедом и Хассидом ⁽⁹⁾ из калориметрических измерений.