

О СТАТЬЕ А. МИТУЯ И Т. ОБАЯШИ «РАЗРУШЕНИЕ ПЛАТИНОВОГО АНОДА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ»

А. Н. Фрумкин

Митуя [1] произвел измерения водородного перенапряжения в 0,1 N HCl на ртути при очень малых плотностях тока (от $0,7 \cdot 10^{-11}$ до $1,36 \cdot 10^{-7}$ А/см²). На основании полученных результатов был сделан ряд выводов, подтверждающих, по мнению автора, теорию водородного перенапряжения Хориути. Учитывая значение этого вопроса, естественно было обратить внимание на методику опытов, легших в основу теоретических выводов. При таком рассмотрении сразу бросается в глаза, что в той части $\eta, \lg i$ кривой, в которой данные Митуя перекрываются с данными других авторов, найденные им значения перенапряжения слишком низки. Так, при $i = 1,36 \cdot 10^{-7}$ значение η , найденное Митуя, составляет 379 mV. Из данных С. Д. Левиной и В. А. Заринского [2] следует для того же значения i в том же электролите $\eta = 603$ mV. Расхождение еще несколько увеличится, если учесть, что измерения С. Д. Левиной и В. А. Заринского производились при 22°, а измерения Митуя при 12°. Измерения при этих плотностях тока были дважды повторены в нашей лаборатории, а именно З. А. Иофа [3], из данных которого получается для указанной плотности тока $\eta = 616$ mV при 10°, и В. С. Багоцкий [4], получившим значения, практически совпадающие со значениями З. А. Иофа. Такое совпадение результатов трех независимых работ не оставляет сомнений в их правильности; следовательно, значение, найденное Митуя, понижено больше чем на 0,2 V.

Мне казалось, что причина этого снижения перенапряжения могла заключаться в большой близости платинового электрода со значительной поверхностью к ртутному электроду в приборе, использованном Митуя, и в связанном с этим попаданием следов платины на поверхность ртути. Однако, по мнению Митуя, в этом случае должно было бы наблюдаться снижение перенапряжения во времени, которое не было констатировано в опытах. В связи с этими соображениями мною было указано на возможность такого механизма загрязнения раствора платиной, при котором при соприкосновении платины с раствором в раствор переходит некоторое количество платины за счет разрушения прилегающей на поверхности платины окисной пленки, но не происходит дальнейший перенос платины. Эти соображения явились толчком к опубликованному в Журнале физической химии исследованию Митуя. По моему мнению, указанная работа по оригинальности выбранного метода представляет значительный интерес, однако она не может опровергнуть высказанных мною соображений, так как мы не знаем относительной чувствительности обнаружения следов платины по методу, предложенному Митуя, и по снижению перенапряжения на ртути при малых плотностях тока. На основании практического опыта по измерению водородного перенапряжения на ртути известно, что нельзя помещать столь близко от поверхности ртути большой платиновый электрод, не рискуя при этом получить слишком малые значения перенапряжения. Во всяком случае другого объяснения расхождения между данными Митуя и данными, полученными в наших работах, пока не было предложено.

В заключение я хотел бы указать еще, что при теоретической трактовке результатов измерений перенапряжения при очень малых плотностях тока, а следовательно, при очень малых перенапряжениях, как это следует из большого числа работ, необходимо учитывать адсорбцию аниона, что не было сделано в работах японских авторов. Кроме того, необходимо обратить внимание на резкое расхождение в значениях перенапряжения на ртутном электроде, приведенных в работе Митуя [1], по сравнению со всеми достоверными данными, имеющимися в литературе.

Поступила
16.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Mituya, J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ., 4, 228, 1956.
2. С. Д. Левина и В. А. Заринский, Ж. физ. химии, 9, 627, 1937; Acta phys. chim. URSS, 6, 491, 1937; 8, 493, 1937.
3. З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 13, 1435, 1939; Acta phys. chim. URSS, 10, 903, 1939.
4. В. С. Багоцкий, Докл. АН СССР, 58, 1387, 1947.