

О ПАССИВНОСТИ ПЛАТИНЫ. I

Б. Эршлер

Представление о том, что пассивность металла обусловлена наличием окисной пленки на его поверхности было выдвинуто еще Фарадеем. Точка зрения Фарадея, согласно которой окисная пленка защищает поверхность металла от растворения, в настоящее время весьма распространена у исследователей, работающих над вопросами коррозии.

Защитное действие поверхностных окислов объясняют тем, что последние просто закрывают поверхность металла. Таким образом скорость растворения металла должна быть в первом приближении пропорциональна величине поверхности, свободной от окислов. В частности, для золота такое блокирующее действие поверхностных окислов приходилось в ряде работ Шата и Вальтона [1]. Для платины представление о блокировании поверхности окислами выдвигалось в работе Гоара [2].

Зависимость между скоростью растворения металла и количеством окислов на его поверхности изучалась на ряде объектов; однако, к настоящему времени имеется сравнительно небольшое число надежных сведений в этой области. Это объясняется в значительной степени экспериментальными трудностями, связанными с определением тех небольших количеств кислорода, которые необходимо ввести на поверхность металла для создания пассивирующей пленки. Поскольку в ряде работ [3] было показано, что количества кислорода и водорода, адсорбируемые на гладком платиновом электроде, могут быть определены по поляризационным кривым с точностью до нескольких процентов от мономонослоного слоя этих газов, было интересно исследовать зависимость скорости растворения платины от степени покрытия ее поверхности кислородом. Измерения такого рода описаны в настоящей статье.

Уже давно известно, что трудная растворимость платинового анода в кислотах связана с пассивированием его поверхности. Еще Маргулес [4] качественно показал, что при наложении на анод переменного тока пассивность платины понижается и платина начинает растворяться в заметных количествах в кислых растворах. Впоследствии это явление было изучено Руером [5], который показал, что растворение платинового анода идет в серной кислоте, если потенциал анода от значений выше обратимого кислородного периодически приводится к какому-либо более отрицательному значению, например 0,7 В против обратимого водородного потенциала. Руер показал, что роль переменного тока сводится к периодическому восстановлению и окислению поверхности платины. Он принимал, что катодный толчок этого тока снимает с поверхности пассивирующую пленку. Растворение платины в кислотах рассматривалось еще в ряде работ [6]; в последних, однако, не сделано каких-либо существенных добавлений к фактам, установленным Руером. Во всех перечисленных работах не была выяснена зависимость между количеством кислорода на поверхности металла и скоростью растворения.

Экспериментальная часть

Вначале измерения были произведены при одновременном наложении переменного и постоянного токов. Опыты велись в растворах $1N H_2SO_4$ и $1/2 NHCl$, которые для удаления загрязнений взбалтывались с большим платинированным электродом, насыщенным водородом.

Ячейка, применявшаяся нами, схематически изображена на рис. 1. Испытуемый электрод a в виде проволоки диаметром 1 мм и длиной 14,5 мм (поверхность $0,47 \text{ см}^2$) помещен в сосудике объемом около $0,6 \text{ см}^3$; его окружает цилиндр из платины b , через который осуществляется поляризация испытуемого электрода переменным током. Поляризация постоянным током производилась через электрод A , потенциал измерялся относительно водородного электрода B . Жидкость в ячейке отделяется внизу от остальной жидкости хорошо притертым стеклянным конусом E .

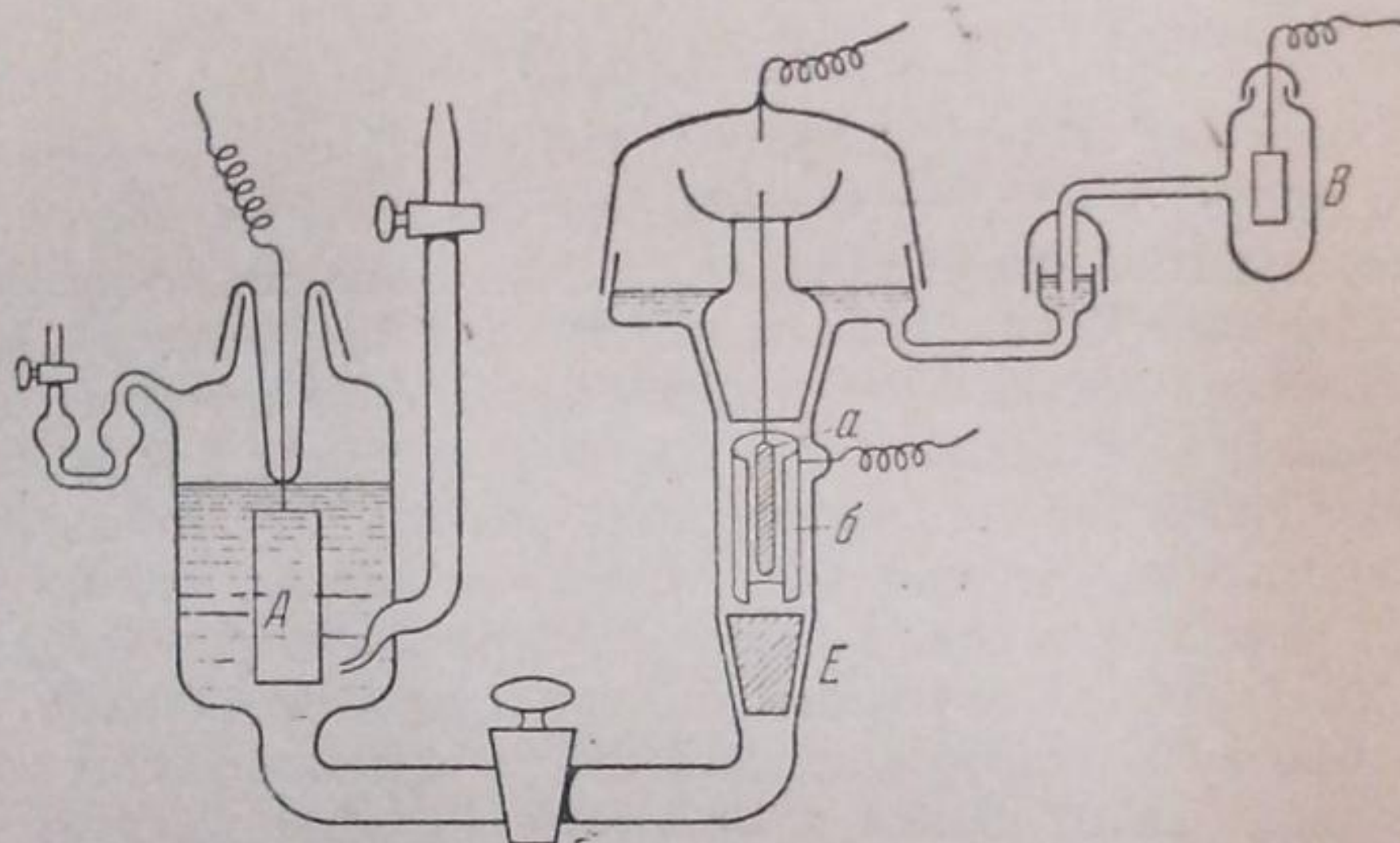


Рис. 1

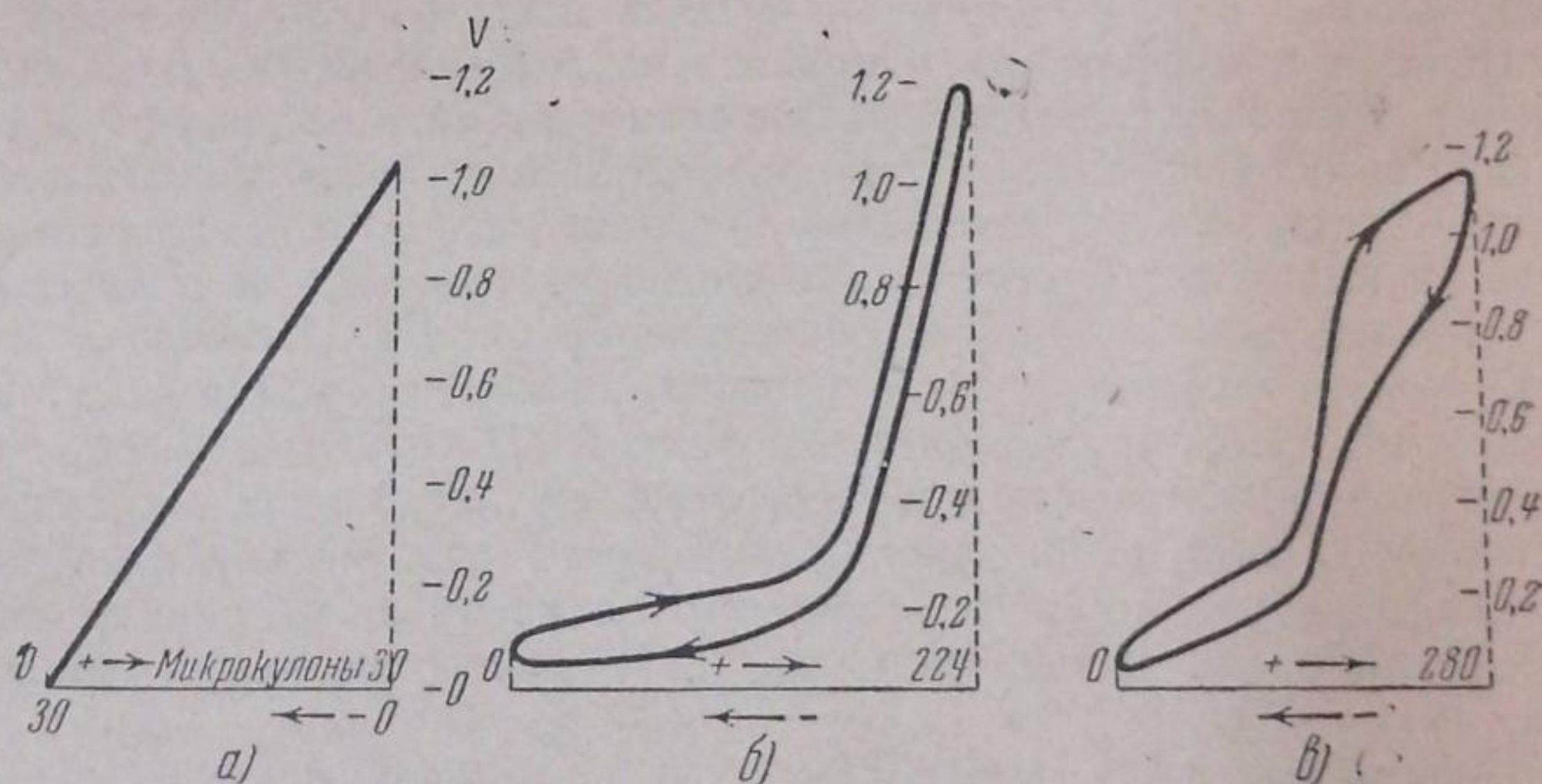


Рис. 2

Для исследования изменений потенциала электрода при одновременном наложении переменного и постоянного токов применялся катодный осциллограф. На одну пару пластин осциллографа накладывалась разность потенциалов между испытуемым электродом и обратимым водородным, увеличенная в 200 раз¹. На другую пару пластин накладывалось переменное синусоидальное напряжение той же частоты, что и переменный ток, пропускавшийся через электрод², но сдвинутое по фазе против последнего точно на 90° . Такой выбор сдвига фаз между поляризующим током и напряжением на второй паре пластин придает простой физический смысл фигурам Лисажу на экране осциллографа. Одна ось на экране дает потенциал электрода против обратимого водородного электрода, вторая (ось абсцисс в нашем случае) при этом условии, как легко понять, дает количество электричества, прошедшее через электрод от начала анодного или катод-

¹ Устройство усилителя было таким, что напряжение, подаваемое на усилитель и напряжение усиленное находились в фазе. Как легко понять из дальнейшего, это имеет существенное значение для описываемой здесь методики.

² В этой работе мы пользовались только током с частотой 50 герц.

ного толчка переменного тока. При анодном толчке ось абсцисс направлена вправо, отсчет количества электричества ведется от левого края фигурки; при катодном толчке имеет место обратное. При достижении стационарного состояния, что происходит, повидимому, в доли секунды после включения переменного тока, зайчик на экране осциллографа движется все время по определенному замкнутому пути с частотой тона. Поэтому весь путь его виден на экране в форме замкнутой неподвижной кривой. Кривая эта и дает нам изменение потенциала электрода за 1 цикл с количеством электричества и с временем. При этом весь заряд, вводимый за полуцикл, эквивалентен расстоянию на оси абсцисс от крайнего левого до крайнего правого конца фигурки. Для снятия кривой на экран накладывали кальку и кривую обводили карандашом. Для иллюстрации приводим несколько таких кривых на рис. 2.

Рис. 2, а дает кривую для настоящего конденсатора емкостью $30 \mu\text{F}$. При анодном толчке тока потенциал конденсатора, согласно кривой, возрастает от 0 до $1,0 \text{ V}$, при катодном — потенциал снова падает до нуля. Потенциал конденсатора линейно меняется с величиной введенного заряда, и поэтому кривая имеет форму прямой линии. Рис. 2, б дает кривую для платинового электрода в полуформальном растворе соляной кислоты. Последняя состоит из двух частей, верхней, соответствующей анодному толчку тока, и нижней, которая соответствует катодному толчку. Эти кривые совершенно аналогичны кривым анодной и катодной поляризаций платины постоянным током, изученным в предыдущих работах [3]. На них наблюдается область потенциалов, где емкость велика (потенциал медленно меняется с зарядом) и где, как было доказано ранее, происходит адсорбция водорода, и затем область с малой емкостью, где происходит в основном только заряджение двойного слоя¹.

Кривая 2, в получена при поляризации платинового электрода переменным током в нормальной серной кислоте. Следует отметить, что загиб кривой у анодных потенциалов, соответствующий образованию окисной пленки, наблюдается для раствора серной кислоты (рис. 2, в) и не наблюдается для соляной (рис. 2, б). Фигуры эти, как мы

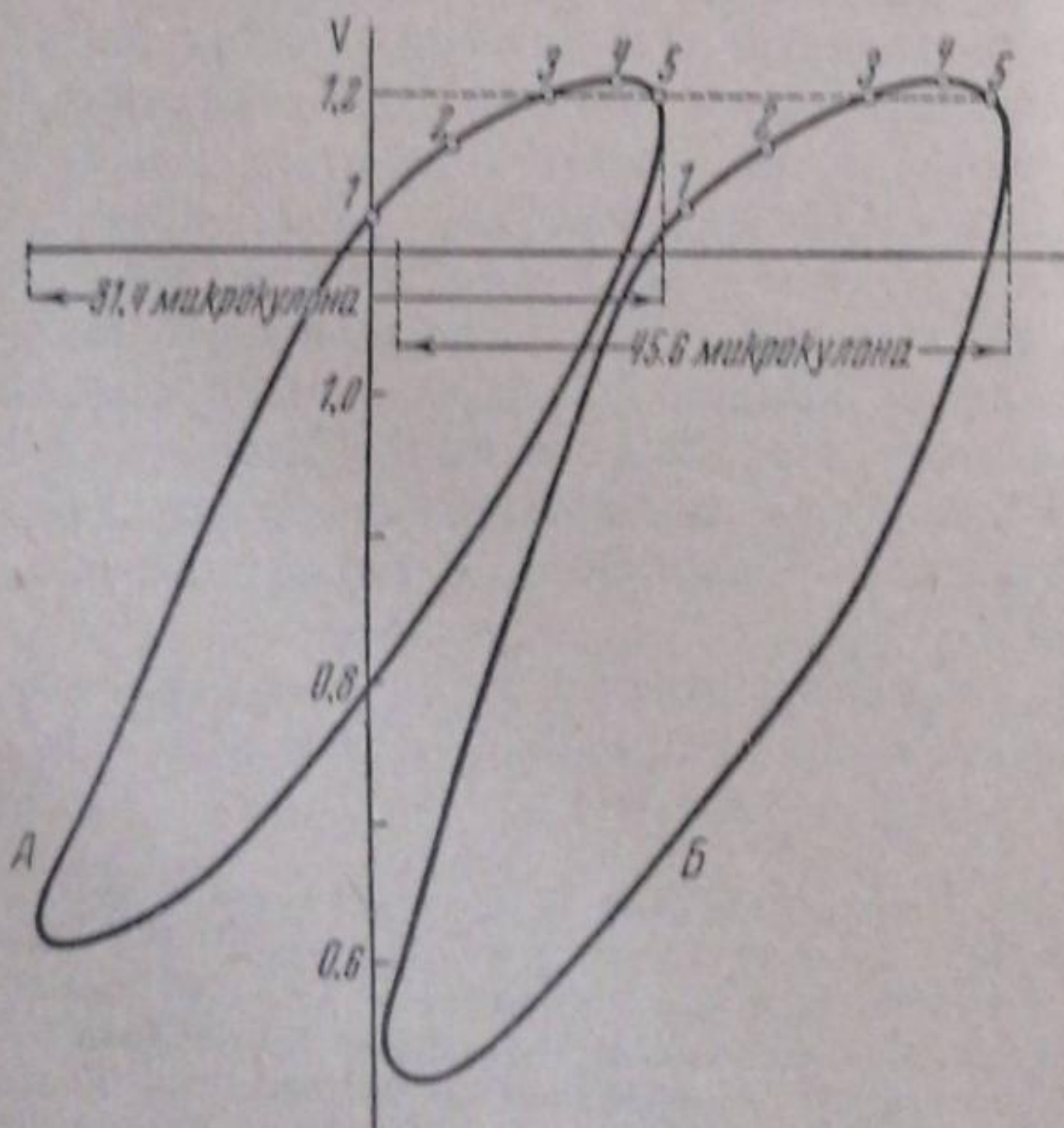


Рис. 4

упоминали, дают не только кривые „потенциал — количество электричества“ (прошедшего через электрод от начального анодного или катодного толчка), но и кривые „потенциал — время“ (отсчитанное от начала толчка). Поскольку абсцисса пропорциональна количеству электричества, меняющегося с временем по закону косинуса, то время меняется по абсциссе по закону арккосинуса.

Применение этого метода позволяет, таким образом, получить полную картину изменения потенциала с временем и с количеством введенного заряда в течение одного цикла переменного тока.

Результаты измерений при одновременном наложении переменного и постоянного тока. Если наложить на электрод, погруженный в раствор $1/2 \text{ NHCl}$, один переменный ток с таким расчетом, чтобы колебания потенциала электрода происхо-

¹ Кривая 2, б снята при наложении, кроме переменного, также слабого постоянного тока ($2 \cdot 10^{-6} \text{ A}$).

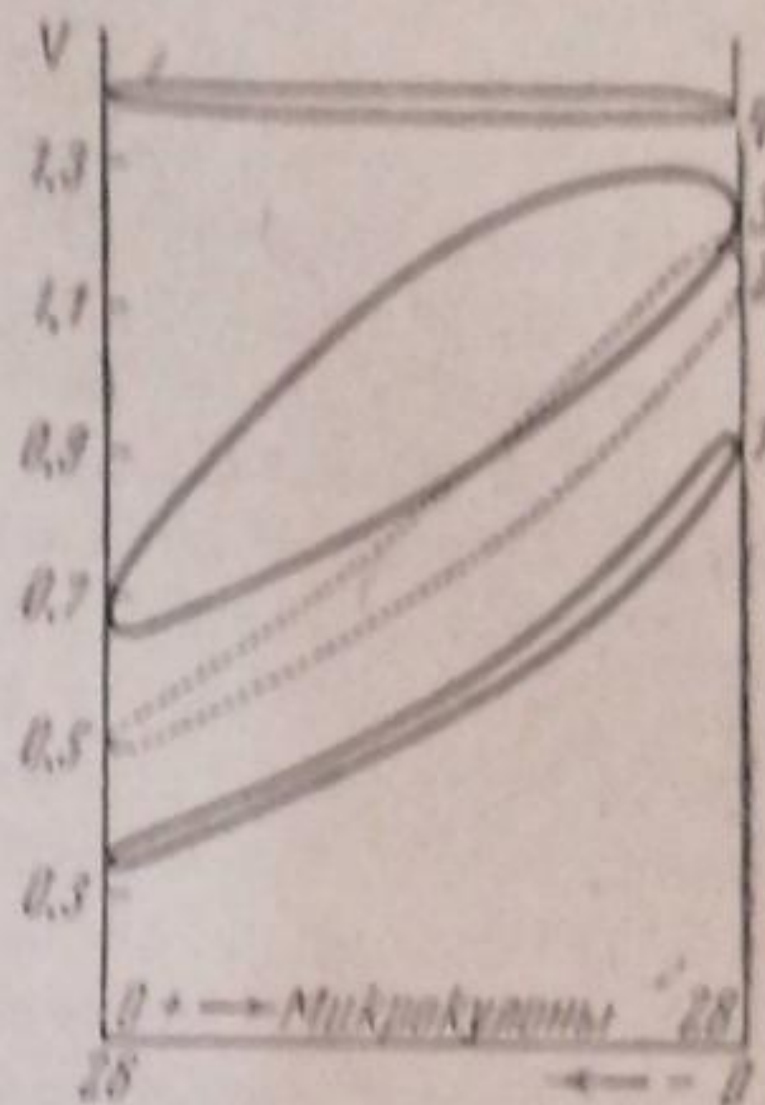


Рис. 3

Если затем увеличить силу постоянного тока, то кривая еще несколько сдвигается в анодную сторону и на анодной ветви появляется часть с заметно более пологим наклоном. Длина этой более пологой части возрастает, если дальше увеличивать силу постоянного тока. Кривая 2 соответствует постоянному току $30 \cdot 10^{-6}$ А; кривая 3 — $240 \cdot 10^{-6}$ А. Величина заряда, вводимого переменным током за полуцикл для кривых рис. 3, равна $28 \cdot 10^{-6}$ кулонов.

При достаточно большом постоянном токе фигурка становится неустойчивой, ее катодная ветвь начинает подползать к анодной, затем толчком сливается с ней в узкий горизонтальный эллипс, который быстро сдвигается в анодную сторону, где и останавливается примерно при потенциале 1,35 В (кривая 4, рис. 3).

Эти наблюдения естественно истолковать следующим образом: при небольшом постоянном токе весь вводимый этим током заряд расходуется на растворение платины, поскольку никакие другие процессы не могут происходить с заметной скоростью при тех значениях потенциалов, которые принимает электрод за один цикл. При достаточно большом постоянном токе анодный конец кривой достигает потенциала выделения хлора и постоянный ток начинает частично расходоваться на этот процесс. При этом хлор накапливается у поверхности платины, последняя постепенно превращается в хлорный электрод, обладающий большой емкостью, и тогда переменный ток уже не способен вызывать такие сильные колебания потенциала, какие происходили в отсутствие хлора. Поскольку активное состояние электрода безусловно зависит от периодического колебания потенциала, вызываемого переменным током, то потеря этих колебаний приводит к быстрой пассивации электрода, причем весь постоянный ток начинает расходоваться на выделение хлора и потенциал принимает высокое анодное значение.

Для доказательства того, что постоянный ток в этих опытах расходуется только на растворение платины, были произведены следующие измерения. Электрод с поверхностью $1,5 \text{ см}^2$, весом 80 мг подвешивался на платиновом крючке в растворе соляной кислоты, через который некоторое время пропускался азот. Затем через электрод в течение известного времени пропускали постоянный ток и переменный пятидесятипериодный ток и определяли потерю веса на микровесах. Результаты таких измерений приведены в табл. 1; в последнем столбце таблицы приводятся количества Pt, которые должны раствориться, если считать, что весь ток расходуется на образование четырехвалентных ионов.

Далее производились опыты по колориметрическому определению платины, перешедшей в раствор путем превращения K_2PtCl_6 в K_2PtJ_6 ¹.

¹ Для этого из хлорплатината калия (Кальбаума) был приготовлен стандартный раствор в $1\frac{1}{2}$ N соляной кислоте, содержащий 1 мг четырехвалентной платины в 1 см³. Предварительно содержание платины в хлорплатинате было проверено весовым путем (разложение платината металлической ртутью, промывание, прокаливание и взвешивание полученной металлической платины). Далее из этого раствора готовилась серия пробирок, содержащих по 10 см³ растворов с разной концентрацией хлорплатината; в одну пробирку помещали 10 см³ раствора платины, получившегося в опыте по электрохимическому растворению. Во все пробирки добавлялось по 3 капли концентрированного раствора KJ и после установления окончательной окраски производилось колориметрирование.

Следует отметить, что окраска в стандартном растворе возникла гораздо медленнее, чем в испытуемых растворах. Так, в испытуемом растворе через 3 часа интенсивность окраски достигала уже 80—90% от своего конечного значения, в то время как в стандартных растворах за это время окраска едва достигала половины конечного значения. Это, вероятно, объясняется наличием в хлорплатинате калия каких-то примесей, тормозящих реакцию образования K_2PtJ_6 . Действительно, после однократной перекристаллизации хлорплатината скорость образования окраски для стандартного раствора возросла почти в $1\frac{1}{2}$ раза, но была еще меньше, чем в растворе, приготовленном путем электрохимического растворения платины.

Таблица 1

Сила тока, мА		Время, мин.	Растворилось платины, мг	Должно раствориться платины, мг
переменного	постоянного			
7	2	9	0,65	0,56
7	1	19	0,67	0,58
3 1/2	1	18 1/4	0,62	0,57
7	3 1/2	11	1,3	1,20

Определение платины в растворе колориметрическим путем в пределах точности этого определения, т. е. $\pm 5\%$, давало результаты, вполне совпадающие с весовым определением. Таким образом в условиях нашего опыта постоянный ток целиком расходуется на растворение платины, причем образуются главным образом четырехвалентные ионы последней.

На рис. 4 приведены две кривые для сравнительно больших сил постоянного тока ($A - 300 \cdot 10^{-6} \text{ A}$, $B - 460 \cdot 10^{-6} \text{ A}$). Кривые эти сняты при значительно большем усилении. На анодных частях таких кривых мы особенно ясно замечаем две части с различным наклоном. Поскольку растворение начинается только после передвижения верхних частей кривых за потенциал $1,1 \text{ V}$, то интересно проследить форму более пологих частей кривых, которые расположены выше этого потенциала.

Прежде всего нужно отметить, что форма эта близка к линейной. Как мы сейчас покажем, это свидетельствует о том, что платина растворяется с примерно равной скоростью по всему пологому участку. Даже некоторое уменьшение наклона кривой по мере продвижения к анодному концу не означает возрастания скорости растворения платины. Это уменьшение наклона вызывается понижением мгновенной силы переменного тока.

Примем, что на более крутой части кривой, лежащей ниже потенциала $1,1 \text{ V}$, платина не растворяется с заметной скоростью и на электроде не образуются окислы. Эти предположения оправдываются тем, что наклон этой части кривой везде одинаков и крутизна его примерно соответствует емкости двойного слоя. Далее примем, что при потенциалах, соответствующих более пологой части кривой, емкость двойного слоя сохраняет то же постоянное значение, что и в ниже лежащей части. По этим кривым она равна для поверхности нашего электрода $36 \mu\text{F}$. Теперь мы можем найти сумму скоростей растворения платины и скорости образования окислов в любой точке кривой. Для этого запишем, как должен изменяться во времени потенциал v электрода при поляризации его одновременно переменным током $a \sin \omega t$ и постоянным током i

$$dv = \frac{a \sin \omega t + i - w}{c} \cdot dt,$$

где c — емкость двойного слоя и w — интересующая нас сумма скоростей, выраженная в амперах.

Отсюда

$$w = (a \sin \omega t + i) \left(1 - c \frac{dv}{dQ} \right),$$

где Q — количество электричества, прошедшее от начала полуцикла переменного тока.

Определив с помощью наших кривых величину $\frac{dv}{dQ}$ для какой-либо точки, мы можем найти и w в этой точке. Мы произвели такие подсчеты

для ряда кривых, причем оказавшись, что, несмотря на некоторое замедление скорости подъема потенциала с ростом последнего, величина w при этом почти не возрастает. Например, для точек 1, 2, 3, 4 и 5 кривой *A* рис. 4 были найдены соответственно следующие значения w : $2,4 \cdot 10^{-3}$; $3,2 \cdot 10^{-3}$; $3,3 \cdot 10^{-3}$; $2,4 \cdot 10^{-3}$; $1,9 \cdot 10^{-3}$. Таким образом w мало меняется от точки 1 к точке 3. Если подсчитать по кривой время, в течение которого происходит растворение, то оно окажется равным только $3,3 \cdot 10^{-3}$ сек., т. е. оно составляет 0,26 от времени, идущего на весь цикл. Поэтому фактическая средняя скорость растворения платины между точками 1 и 3 равна силе постоянного тока, деленной на 0,26, т. е. равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ А. Последняя величина одного порядка с величиной w . Для кривой *B* в точках 1, 2, 3, 4 и 5 w оказалось равным соответственно $4,8 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,0 \cdot 10^{-3}$; $4,2 \cdot 10^{-3}$ А*; в этом случае фактическая средняя скорость растворения платины в интервале между точками 1 и 3 равна $1,8 \cdot 10^{-3}$ А. Поскольку величина средней скорости растворения одного порядка с величиной w , то заметное изменение скорости растворения в рассматриваемом интервале должно было сильно повлиять на w .

Если не делать маловероятных предположений, например о том, что скорость окисления падает с возрастанием потенциала, то постоянство w доказывает, что скорость растворения платины мало меняется с потенциалом на пологих частях кривых, т. е. в значительном интервале потенциалов.

Обсуждение результатов измерений в переменном токе. Поскольку в этих опытах получают ионы четырехвалентной платины, то можно было ожидать, что скорость растворения платины при увеличении потенциала на 0,1 В возрастет в десятки раз. Поэтому независимость скорости растворения платины от ее потенциала, обнаруженная в наших измерениях, кажется весьма удивительной. Естественно допустить, что ускорение растворения под влиянием возрастающего скачка потенциала между металлом и раствором компенсируется замедляющим влиянием кислорода, количество которого на поверхности возрастает при анодном полувикле. Однако количество кислорода, адсорбируемого за 1 полувикл, весьма невелико. Например, по кривой 1 рис. 4 оно эквивалентно 24 микрокулонам на 1 см², т. е. составляет $1/100$ от монослоя.

Изменение скорости растворения платины во много раз при покрытии $1/100$ ее поверхности кислородом трудно объяснить с точки зрения теории простого блокирования поверхности окислами. Большое влияние столь незначительных количеств кислорода можно было бы объяснить на основе представления о кроющей пленке, если бы уже к началу анодного полувикла поверхность платины почти целиком была покрыта кислородом.

Кривые рис. 4 позволяют находить только изменение количества кислорода от начала до конца полувикла, но не общее его количество на поверхности; однако, по измерениям в постоянном токе, описанным ниже, выяснилось, что общее количество кислорода на поверхности платины также невелико; в условиях опытов, соответствующих кривым рис. 4, оно не должно превосходить $1/2$ монослоя.

Таким образом мы имеем здесь, очевидно, значительно более эффективное замедляющее воздействие кислорода на скорость растворения металла, чем то, которое следовало ожидать на основе представлений о простом блокировании поверхности слоем окислов.

* Следует отметить, что точки 3 и 5 на кривых *A* и *B* соответствуют одинаковым потенциалам. Поэтому различие в величине w при переходе от точки 3 к 5 обусловлено, вероятно, изменением степени заполнения поверхности кислородом. Для кривых *A* и *B* это изменение порядка 0,01 монослоя кислорода.

Измерения в постоянном токе. Как мы указали, измерения в переменном токе не позволяют определить абсолютные количества кислорода, адсорбированного на поверхности платины. Это заставило нас произвести ряд измерений в постоянном токе, результаты которых мы здесь приводим.

Измерения производились в $1/2N$ растворе соляной кислоты. Перед началом опыта из раствора в ячейке удаляли кислород путем длительной катодной поляризации электрода б (рис. 1). При этом потенциал поляризуемого электрода б поддерживали на $0,1\text{ V}$ аноднее водородного; таким образом водород в раствор не выделялся. Испытуемый электрод время от времени вращали для перемешивания жидкости в ячейке.

Через несколько часов раствор в достаточной степени освобождался от кислорода и после этого потенциал электрода сохранял устойчиво любое значение в интервале от потенциалов, близких к водородному, до $+1\text{ V}$. Это позволяло снимать постоянным током обычные поляризационные кривые, подробно описанные в предыдущих работах [3]. Серия таких кривых для силы тока $2 \cdot 10^{-6}\text{ A}$ изображена на рис. 5. Мы видим, что анодная и катодная кривые имеют примерно одинаковую длину, если поляризовать электрод до потенциала $0,9\text{--}1,0\text{ V}$. Однако при поляризации до $1,1\text{ V}$ катодная кривая оказывается заметно короче анодной.

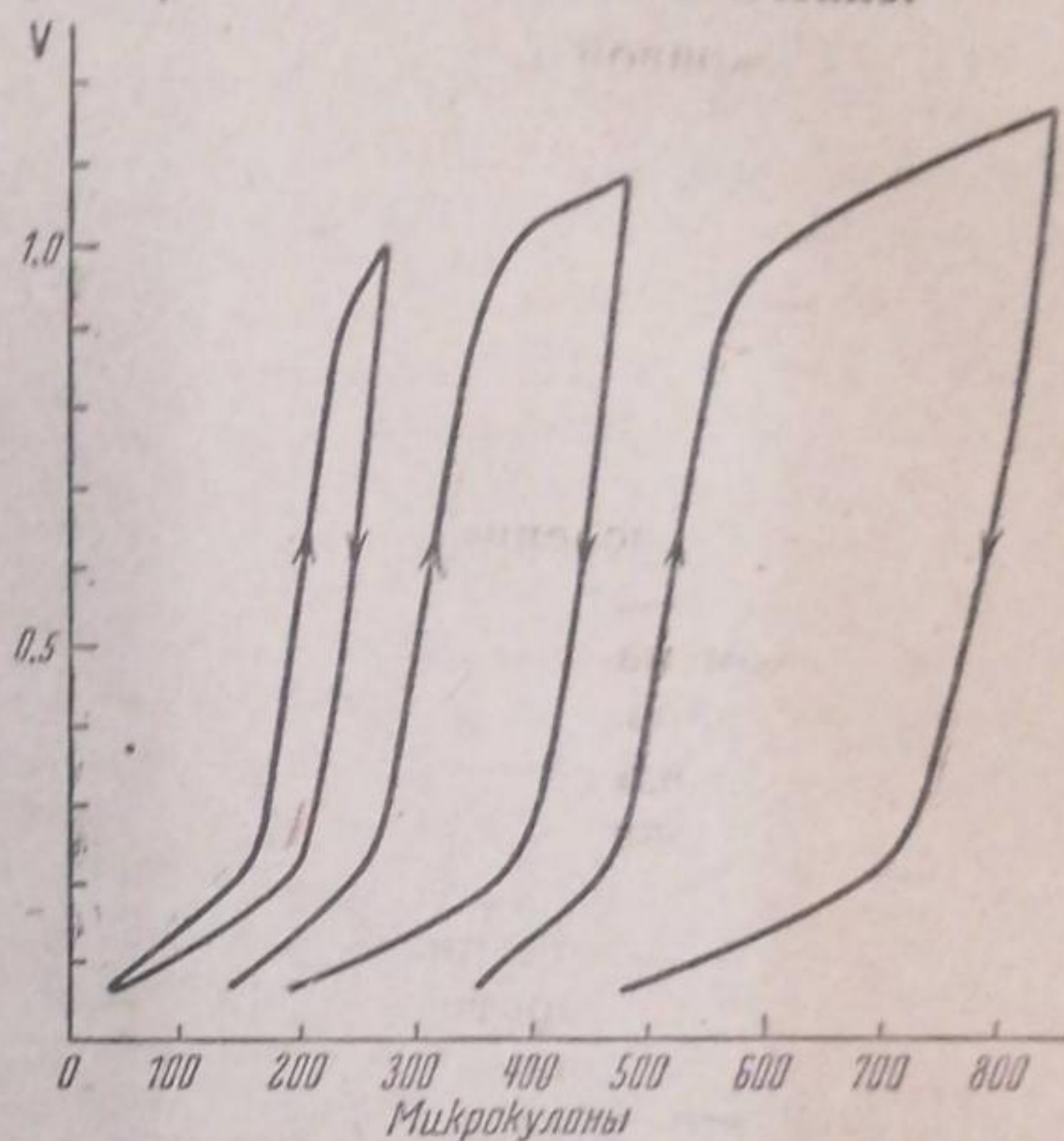


Рис. 5

Разность длин обеих кривых (под длиной здесь и дальше будет подразумеваться расстояние по оси абсцисс между перпендикулярами, опущенными на ось из начала и конца кривой) эквивалентна количеству платины, растворяющемуся при анодной поляризации¹.

Для того чтобы подтвердить, что в этих опытах разность длин катодной и анодной кривых эквивалентна количеству растворяющейся платины, были произведены следующие измерения.

Платиновый электрод с поверхностью 80 см^2 , весом $2,8\text{ г}$ подвешивался на платиновом крючке в $1/2N$ растворе соляной кислоты, через который пропускался азот. Затем он поляризовался, попеременно анодно и катодно, соответственно токами $0,83$ и $0,50 \cdot 10^{-3}\text{ A}$. Длительность катодной поляризации всегда составляла 10 сек. , длительность анодной выбиралась такой, чтобы потенциал электрода точно доводился до значения $1,2\text{ V}$. После проведения достаточного количества циклов определялась потеря веса электрода и количество платины в растворе колориметрическим путем. Оба определения совпадали в пределах точности анализа. Например, после 71 цикла растворилось платины по весу $0,24\text{ мг}$, колориметрически $0,22\text{ мг}$, а по току должно было раствориться $0,21\text{ мг}$, если считать всю растворившуюся платину четырехвалентной.

При поляризации до $1,2\text{ V}$ разность длин обеих кривых еще более возрастает. Здесь нужно отметить следующие факты. Растворение со значительной скоростью начинается при потенциалах выше 1 V .

¹ Для нахождения этой разности необходимо несколько раз проходить весь цикл, т. е. поляризовать электрод от начального катодного потенциала, который во всех случаях равнялся $0,06\text{ V}$ до соответствующего анодного, затем обратно и т. д., пока не получится разность длин, устойчиво сохраняющихся при нескольких циклах, что обычно и происходит на 2—3-й цикл. Приведенные здесь кривые являются именно такими конечными кривыми, снятыми после нескольких циклов. При первом цикле разность длин получается несколько бо́льшая. Причина этого явления пока неясна.

Количество платины, растворяющееся за время изменения потенциала от 1 до 1,1 V, примерно равно половине от количества платины, растворяющейся за время изменения потенциала от 1 до 1,2 V (на растворение платины израсходовано в обоих случаях соответственно 55 и 130 микрокулонов). Из этого следует, что после достижения потенциала в 1 V при одном поляризационном опыте скорость растворения платины не зависит от дальнейшего изменения потенциала в сравнительно широком интервале потенциалов. Последнее согласуется с наблюдениями в переменном токе. Эти измерения были повторены примерно с тем же результатом при нескольких силах тока от $0,5$ до $8 \cdot 10^{-6}$ А. Соответствующих кривых мы не приводим.

Наконец, следует отметить линейную форму кривых анодной поляризации после анодного загиба, что свидетельствует о линейном законе изменения количества адсорбированного кислорода с потенциалом в интервале одного поляризационного опыта.

Таблица 2

Сила анодного тока $A \times 10^6$	Скорость растворения $A \times 10^6$
0,5	0,23
1,0	0,5
2,0	0,86
4,0	1,3
8,0	2,5

Существенные наблюдения были сделаны, кроме того, над зависимостью между скоростью растворения платины и плотностью анодного тока. Для этого были сняты анодные и катодные кривые между потенциалом 0,06 и 1,2 V при силах тока 0,5; 1; 2; 4 и $8 \cdot 10^{-6}$ А, т. е. при изменении силы поляризующего тока в 16 раз. Для вычисления скорости растворения платины разность длин анодной и катодной кривых делится на время, понадобившееся на изменение потенциала от 1 до 1,2 V. Скорость растворения в этом интервале сил тока возрастает с силой тока, как это видно из табл. 2.

Основной интерес представляет сопоставление абсолютных количеств кислорода, адсорбируемых на поверхности при разных плотностях тока, со скоростями растворения, наблюдаемыми при соответствующих плотностях тока. Для этого электрод поляризовался анодно силами тока $0,2 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $18 \cdot 10^{-6}$ и $200 \cdot 10^{-6}$ А, точно до потенциала 1,2 V, и затем немедленно снималась катодная кривая. Катодная кривая во всех случаях снималась током $2 \cdot 10^{-6}$ А¹. Серия кривых катодной поляризации, полученных таким образом, приведена на рис. 6. Мы видим, что после анодной поляризации на катодной кривой получают два изменения по сравнению с анодной кривой: наклон кривой после потенциала 0,9 V делается более пологим и кривая удлиняется в области катодных потенциалов.

Наиболее заметное изменение формы катодных кривых, снятых с электрода после анодной поляризации его токами различной плотности, заключается в изменении длины задержки, начинающейся при потенциале 0,9 V, так как в остальных кривых 1, 2 и 3 мало отличаются друг от друга. Поэтому естественно полагать, что различная скорость растворения, наблюдаемая на соответствующих анодных кривых, связана

¹ Здесь могут возникнуть сомнения, не связана ли длина катодной кривой в известной степени с количеством платины, которая может за время катодной поляризации перейти обратно из раствора на поверхность.

Заранее можно ожидать, что небольшие количества платины, растворяющиеся во время этих опытов, должны сравнительно быстро диффундировать от электрода, вследствие относительно больших концентраций у поверхности в момент растворения и, очевидно, значительно медленнее диффундировать обратно; экспериментально мы проверяли это следующим образом: электрод подвергнули ряду анодных и катодных толчков, после которых растворялось количество платины, эквивалентное примерно 300—400 микрокулонам. После этого электрод доводили определенной силой тока до 1,2 V и снимали катодные кривые силой тока $1 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$ А. Почти точно одинаковая длина всех кривых доказывает малое влияние процессов, связанных с диффузией на эти измерения.

именно с тем изменением состояния поверхности, которое характеризуется этой задержкой. Если условно определять величину задержки по количеству электричества, расходуемому на изменение потенциала от 1,2 до 0,3V, то окажется, что при переходе от кривой 1 к кривой 2 это количество равно 20 микрокулонам, а от кривой 2 к кривой 3 оно составляет 30 микрокулонов.

Скорости растворения платины на анодных кривых, соответствующих катодным кривым 1, 2 и 3, рассчитанные, как упоминалось выше, составляют $0,12 \cdot 10^{-6}$, $0,9 \cdot 10^{-6}$ и $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ А}^1$. Следовательно, при уменьшении длины задержки на катодной кривой на 30 микрокулонов скорость растворения возрастает в 7,5 раз; при дальнейшем уменьшении этой задержки на 20 микрокулонов скорость растворения возрастает еще в 6,2 раза.

Таким образом можно констатировать, что между количеством атомов кислорода, снимаемых до потенциала 0,3 V, и скоростью растворения существует примерно экспоненциальная зависимость по крайней мере при изменении скорости растворения в 50 раз (от $0,12 \cdot 10^{-6}$ до $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ А}$).

Что касается абсолютного количества кислорода, успевающего адсорбироваться при потенциале 1,2 V после достижения этого потенциала токами различной силы, то его можно легко определить по разности длин соответствующих катодных кривых, рис. 6, и анодной кривой, снятой от 0,06 V примерно до 0,7—0,8 V² (последняя дает нам количество водорода и заряд двойного слоя — кривая 5, рис. 6). Это количество для кривой 1, соответствующей наиболее окисленному электроду, равно 0,56 монослоя в расчете на видимую поверхность.

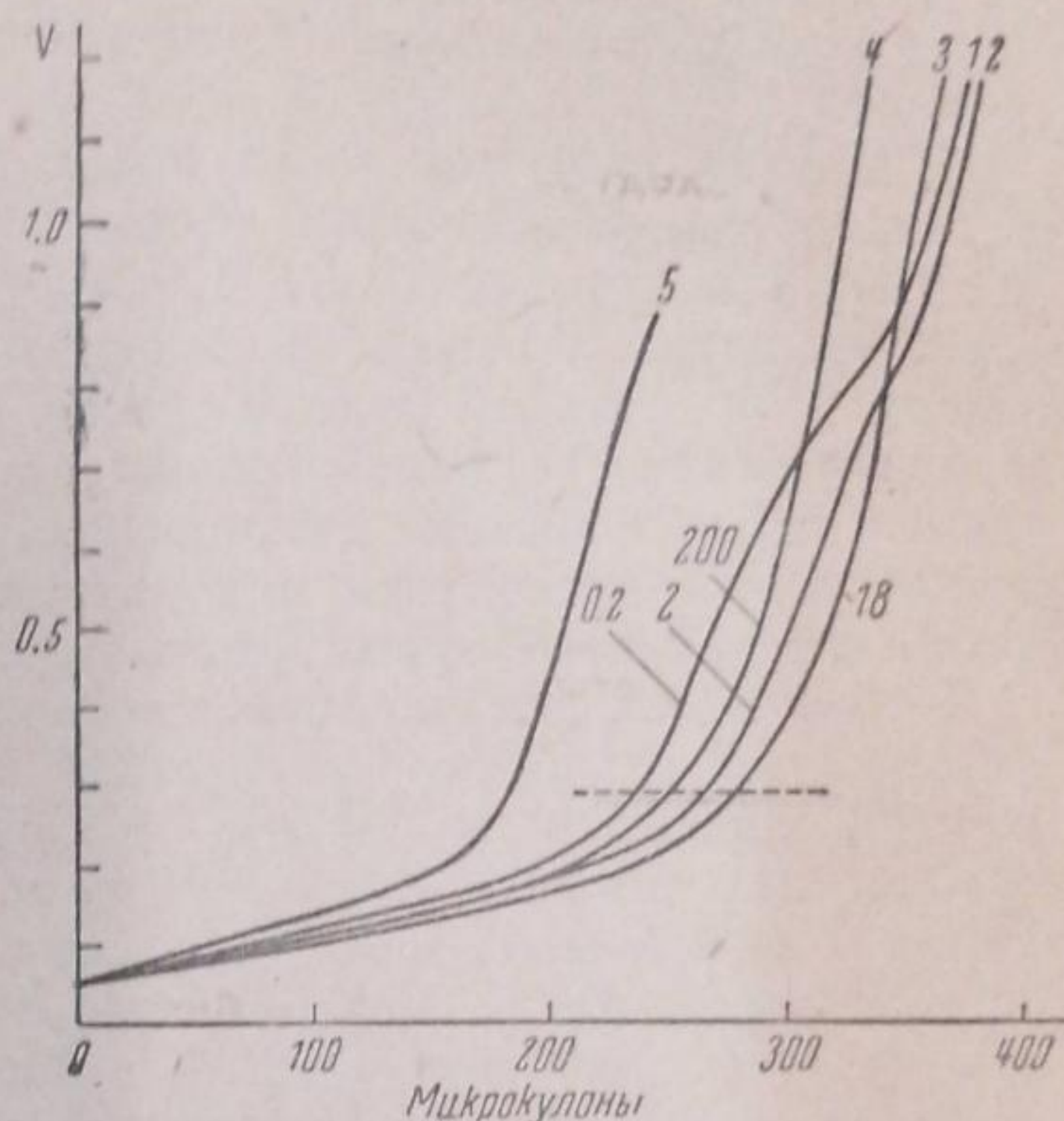


Рис. 6

Обсуждение результатов и выводы

Можно констатировать, что при анодной поляризации платины постоянным током в соляной кислоте потенциал ее линейно растет с временем, причем скорость растворения в условиях одного поляризационного опыта остается постоянной при значительном изменении анодного

¹ Для плотности тока $18 \cdot 10^{-6} \text{ А}$ поляризационные кривые трудно снять с достаточной точностью, так как вся анодная кривая проходит за 19 сек. Здесь скорость была оценена таким образом, что определялось время, необходимое для изменения потенциала от начала анодной кривой (0,06V) до 1,2V, затем направление тока менялось и определялось время обратного хода. Устойчивая разность составляла около 2,5 сек. Затем отдельно определялось время, необходимое для достижения потенциала 1,0V, которое оказалось равным 11 сек. Скорость растворения после этого определялась как обычно.

² Задержка на катодных кривых при потенциале 0,9V может обуславливаться и кислородом и хлором, адсорбированными на электроде. Однако, измерения, произведенные при изучении платинированного электрода, показали, что адсорбция хлора на платине при потенциалах ниже 1,2V не происходит. С другой стороны, положение этой задержки на приведенных здесь кривых совпадает с тем, которое наблюдается для катодных кривых, например в серной кислоте, когда задержка вызывается безусловно адсорбированным кислородом. Поэтому задержка на наших кривых, вероятно, обусловлена именно кислородом, а не хлором.

потенциала. Примерно то же наблюдается и в переменном токе. Следовательно ожидать, что между скоростью растворения и потенциалом электрода существует экспоненциальная зависимость. Наблюдаемую на опыте независимость скорости растворения от потенциала естественно всего объяснить изменением свойств поверхности платины в течение одного опыта в результате адсорбции на ней кислорода. Поскольку количество кислорода, адсорбируемого при анодной поляризации, линейно меняется с потенциалом в условиях одного поляризационного опыта, то в первом приближении можно принять, что скорость растворения экспоненциально меняется с изменением заполнения поверхности кислородом.

С другой стороны, было показано, что катодные кривые, снятые с электродов, обладающих небольшой скоростью растворения имеют задержку при потенциале 0,9 V, причем оказалось, что скорость растворения меняется примерно по экспоненциальному закону с длиной этой задержки по крайней мере в узком интервале скоростей растворения (при изменении скорости растворения в 50 раз). Эти данные являются прямым доказательством экспоненциальной зависимости между скоростью растворения и покрытием поверхности кислородом для определенного интервала скоростей растворения.

Сопоставляя измерения в постоянном и переменном токах, мы замечаем, что скорость растворения платины, например для кривой Б рис. 4, примерно в 300 раз превосходит скорость растворения для опытов с постоянным током, когда сила последнего составляла $18 \mu\text{A}$. При таком большом увеличении скорости растворения величина обнаженной от окислов поверхности может возрасти, очевидно, только в 2 раза, так как уже в опыте с постоянным током покрыто примерно $1/2$ поверхности. Таким образом различные факты, установленные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что скорость растворения платины резко увеличивается с уменьшением количества адсорбированного на ней кислорода, причем можно считать доказанным в первом приближении, что увеличение это происходит не по линейному, а по экспоненциальному закону. Следовательно, мы имеем здесь значительно более эффективное воздействие кислорода на скорость растворения металла, чем то, которое можно было ожидать на основе представления о блокировании поверхности платины окислами, так как в последнем случае скорость растворения менялась бы линейно с изменением покрытия поверхности кислородом¹.

Истолкование этих результатов может базироваться, очевидно, или на изменениях строения скачка потенциала на границе металл — раствор, вызываемых адсорбированным кислородом, или на представлении о весьма сильной неоднородности поверхности, получающейся после электрохимического восстановления. В последнем случае придется принять определенный характер неоднородности, при котором распределение поверхностных атомов металла по прочности их связи с поверхностью происходит по логарифмическому закону. Выбор между этими истолкованиями будет возможен после дальнейшего исследования.

¹ Можно еще допустить, что небольшие количества кислорода, которые пассивируют металл, локализуются именно на тех участках поверхности, с которых может идти растворение, и закрывают их, а остальная, большая часть поверхности, хотя и свободна от кислорода, но растворение на ней не происходит. Однако А. Н. Фрумкин выдвинул аргумент, заставляющий считать, что кислород, адсорбируемый на Pt, распределяется равномерно по всей ее поверхности. В работах Шлыгина и Фрумкина было показано, что адсорбция кислорода сопровождается вытеснением ионов из двойного слоя, причем между количеством адсорбированного кислорода и уменьшением количества ионов в двойном слое наблюдается линейная зависимость, начиная с первых незначительных порций кислорода. Это было бы невозможно, если бы кислород распределялся по поверхности неравномерно.

Считаю приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрум-
кину за ценные замечания, сделанные им при просмотре настоящей
статьи.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
22 февраля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Shutt a. Walton, Trans. Farad. Soc., 28, 740, 1932; 29, 1209, 1933; 30, 914, 1934.
2. Hoar, Proc. Roy. Soc., A 142, 628, 1933.
3. Б. Эршлер, Acta Physicochimica URSS, 7, 327, 1937; Б. Эршлер, Г. Деборни
и А. Фрумкин, Изв. АН СССР, 1065, 1937; Б. Эршлер, Журнал физич.
химии, 13, 1092, 1939.
4. Margules, Ann. Phys., 65, 629, 1898.
5. Ruer, Z. physik. Chem., 44, 81, 1903; Z. Elektrochem., 9, 235, 1903; 41, 661, 1905;
14, 309, 633, 1908.
6. A. Brochet, J. Petit, Ann. Chim. Phys., 3, 433, 1904; W. J. Müller, Z. physik.
Chem., 48, 577, 1904; Thiel, Z. Elektrochem., 14, 204, 1903; Grube, Z. Elektro-
chem., 35, 709, 1929; 37, 307, 1931.