

CCA-37

541.135.61:546.92:542.8

Ispitivanje polarizacije na platinskoj elektrodi. I

B. Lovreček

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijsko-prehrambeno-rudarski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu

Primljeno 4. listopada 1956.

Ispitivanje polarizacije Pt elektrode izvedeno prema Hicklingovoj metodi, ali modificirano na taj način, da je »povratni udarac« usporen, omogućilo je točnije praćenje tih pojava. Bilo je moguće povezati i snimiti zajedno brze promjene, koje se zbivaju na elektrodi kod naizmjenične anodne — katodne polarizacije. Tako zajedno snimljene krivulje upućuju i na opću analogiju procesa i omogućuju tumačenje pojedinih faza zbog njihove povezanosti u anodnoj i katodnoj polarizaciji.

Ispitivanje polarizacije platinske elektrode od potencijala izlučivanja vodika do potencijala izlučivanja kisika i obratno, bilo je predmet mnogih radova. Najprije je Bowden¹, opazio a kasnije su i drugi* opazili, da na krivuljama potencijal-količina struje postoje karakteristični »zastoji« i linearni dijelovi, koje nastoje tumačiti odgovarajućim procesima na elektrodi.

Pearson i Butler^{2**} prate katodnim oscilografom i snimaju brze promjene potencijala platinske elektrode za vrijeme katodne, odnosno anodne polarizacije, te dobivaju u razrijeđenoj sumpornoj kiselini karakteristične krivulje. Kod anodne polarizacije aktivirane elektrode, t. j. elektrode, koja je prethodno podvrgnuta naizmjenično anodnoj i katodnoj polarizaciji, razlikuju se dijelovi krivulje, koji odgovaraju: ionizaciji adsorbiranog vodika, nabijanju dvosloja i stvaranju monoatomskeg sloja adsorbiranog kisika. Takvu interpretaciju podupiru i količine elektriciteta utrošene u tim fazama. Na katodnoj krivulji oni međutim nisu mogli dobiti odvojeno odgovarajuće procese za uklanjanje sloja adsorbiranog kisika i izlučivanje sloja adsorbiranog vodika. Počinjući katodnu polarizaciju kod određenih potencijala, mogli su opaziti odijeljene faze za stvaranje adsorbiranog sloja vodika i nabijanje dvosloja, ali kod pomicanja početnoga potencijala na pozitivnije vrijednosti opaža se proces uklanjanja adsorbiranog kisika samo kao povećanje prije spomenutih faza krivulje. Na neaktiviranoj elektrodi ne razabiru se ni kod anodne polarizacije ti procesi odvojeno.

I Hickling³ je detaljno ispitivao anodno vladanje platine kod neizmjenične anodno-katodne polarizacije. On je isto tako pratio odnose potencijal-količina struje katodnim oscilografom i u suštini potvrdio spomenute Pearsonove i Butlerove rezultate. Ipak on upozorava, da je prva faza u anodnoj krivulji — ionizacija vodika — kompleksnija, nego što se to čini prema jednostavnom tumačenju spomenutih autora. Hickling misli, da faza izlučivanja kisika odgovara zapravo formiranju definiranog oksida PtO, a ne adsorbiranog kisika, kao što to drže Butler

* Pregled radova s toga područja daju: J. A. V. Butler, *Electrical Phenomena at Interfaces*, London 1951. Chap. IX. i A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.* 41 (1945) 333.

** Butler je, zajedno sa svojim saradnicima, publicirao niz radova o tom pitanju (vidi napomenu*).

i njegovi suradnici.* To svoje mišljenje podupire činjenicom, da potencijal početka te faze u 1 N H_2SO_4 iznosi +0,87 V prema normalnoj vodikovoj elektrodi, dok prema Grubeovim⁵ mjerenjima potencijal, preračunan za istu koncentraciju te otopine, iznosi +0,88 V. Hickling smatra to dovoljnim dokazom, iako sam ne daje katodne krivulje na kojima bi se vidjela odgovarajuća faza redukcije tasto oksida, a Butler i njegovi suradnici nisu u svojim radovima dobili odijeljene zastoje, koje bi mogli pripisati takvoj redukciji, za razliku od redukcije kisika otopljenog u elektrolitu. Oni, štaviše, nisu u razrijeđenoj H_2SO_4 na katodnoj krivulji dobili ni odijeljene faze redukcije kisika i izlučivanja adsorbiranog vodika. Takav dokaz postignut je inače na nizu metala, kao na pr. na zlatu, paladiju i t. d.**, kod čega se u katodnoj krivulji pokazala odijeljena stepenica, koja odgovara redukciji oksida.

I Breiter, Knorr i Meggle⁶ smatraju vjerojatnim, da se između +0,82 i +0,88 V stvara, na platinskoj elektrodi, sloj oksida. U tom području opazili su na svojim krivuljama struja — napon nagli pad struje s porastom napona za vrijeme odvijanja procesa ionizacije u elektrolitu otopljenog vodika; oni to pripisuju smetanjama, što ih nastali oksid čini procesu cijepanja molekula vodika u atome.

Hickling je radio s aparaturom, koju je konstruirao i opisao prije,⁷ samo je za ovo mjerenje unio neke izmjene u detaljima. Tako modificiranu aparaturu prikazao je u citiranom radu s platinskom elektrodom.³ Elektroda se polarizira konstantnom strujom u jednom smjeru, dok ne prođe određena količina elektriciteta; točno ista količina elektriciteta prođe zatim naglo kroz ćeliju u obratnom smjera. Gustoća struje znatno se razlikuje u pojedinim fazama te periodičke polarizacije toga ciklusa, stojeća, vidljiva krivulja. Hickling je mogao po volji dobiti i fotografski snimiti anodnu ili katodnu krivulju, ali je pri tome uvijek onaj dio, koji se ne vidi na snimkama, t. j. u slučaju anodne krivulje — katodni udarac i obratno, izveden izvanredno brzo. To znači, da uvjeti nisu elektrokemijski potpuno definirani, premda se radi s prolazom točno istih količina struje u oba smjera. Gustoća struje se znatno razlikuje u pojedinim fazama te periodičke polarizacije. Kako se u ciklusu naizmjenične anodno-katodne polarizacije mora očekivati veza između katodnih i anodnih elektrokemijskih reakcija, a uzevši u obzir i poznatu činjenicu, da se prve krivulje razlikuju od krivulja, što se dobivaju nakon izmjenične polarizacije, sigurno je, da bi trebalo imati pod kontrolom i anodnu i katodnu fazu u takvu ciklusu.

U ovom radu to je donekle i provedeno, te su, uz ostale, izvedeni i pokusi, kod kojih su praćene i snimane anodna i katodna faza, koje se izmjenjuju.

EKSPERIMENTALNI DIO

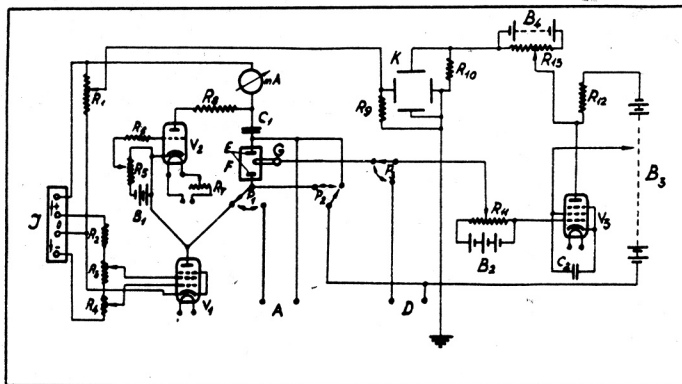
Aparatura i postupak

Aparatura je konstruirana prema Hicklingu,³ s manjim modifikacijama, i shematski je prikazana na sl. 1. Istosmjerna struja drži se na određenoj vrijednosti i konstantnom prolazom kroz pentodu (V 1), te se mjeri miliampermetrom (mA). Struja zatim prolazi kroz elektrolitičku ćeliju (F) i nabija kondenzator (C_1). Kad je kondenzator (C_1) nabijen na određeni napon, dovoljan da izazove paljenje tiratronске cijevi (V 2), izbije se, pa ista količina struje prođe sada kroz elektrolitičku ćeliju u obratnom smjeru. Da se taj prolaz uspori, uvedeno je smanjivanje grijanja katode tiratronске cijevi serijski ukopčanim promjenljivim otpornikom (R 7). Na taj jednostavan način ne postiže se potpuna kontrola i konstantna struja izbijanja kondenzatora (C_1), ali se ona može uvelike približiti struji nabijanja i, što je važno, usporeni se »povrat« može veoma dobro vidjeti na zaslonu katodne cijevi, odnosno može se fotografirati. Nastale promjene potencijala ispitivane elektrode, mjerene prema zasićenoj kolomel elektrodi, čine promjenljivu napetost, koja se nakon pojačanja pentodom (V 3) vodi na Y otklonske ploče katodne cijevi oscilografa. Na X otklonske ploče vodi se napetost s kondenzatora (C_1). Na taj način postiže se sinhronizacija, te se na zaslonu katodne cijevi dobiva mirna krivulja, koja prikazuje odnos potencijal - količina protekle struje. Aparatura sadrži i uređaj za baždarenje, kojim se na zaslonu katodne cijevi, u smjeru Y osi, dobivaju horizontalne linije, koje

* Već je prije, na temelju drugih mjerenja, stvaranje oksida pretpostavio Hoar.⁴

** Pregled radova s tog područja daje: J. A. V. Butler, *Electrical Phenomena at Interfaces*, London 1951. Chap. IX.

odgovaraju poznatoj napetosti. Pomak na osi X katodne cijevi proporcionalan je protokloj količini struje, pa je možemo, poznavajući kapacitet kondenzatora (C_1), i odrediti primjenom poznate napetosti na X otklonske ploče katodne cijevi (na snimkama dvije točke).



Sl. 1. Električni uređaj. I — ispravljač, $B_1 = B_2$ — baterija 9 V, B_3 — baterija do 390 V, B_4 — baterija 150 V, $R_1 = 500 \text{ k}\Omega$, $R_2 = R_3 = 100 \text{ k}\Omega$, $R_4 = 65 \text{ k}\Omega$, $R_5 = 10 \text{ k}\Omega$, $R_6 = 47 \text{ k}\Omega$, $R_7 = 2,4 \Omega$, $R_8 = 300 \Omega$, $R_9 = R_{10} = 10 \text{ M}\Omega$, $R_{11} = 100 \text{ k}\Omega$, $R_{12} = 245 \text{ k}\Omega$, $R_{13} = 75 \text{ k}\Omega$, mA — miliampermetar, V_1 — pentoda AF7 Telefunken, V_2 — tiratron EC50 Philips, V_3 — pentoda EF22 Philips, K — katodna cijev ECR60, C_1 — kondenzator u seriji s ćelijom, C_2 — kondenzator $0,25 \mu\text{F}$, P_1 — preklopnik: mjerenje — vanjska polarizacija, P_2 — preklopnik: anodna-katodna polarizacija, P_3 — preklopnik: mjerenje — baždarenje, A — priključak za vanjsku polarizaciju, D — priključak na uređaj za baždarenje, E — elektrode, F — elektrolitička ćelija, G — zasićena kalomel elektroda.

Fig. 1. Electrical circuit. I — rectifier, $B_1 = B_2$ — battery 9 V, B_3 — battery to 390 V, B_4 — battery 150 V, $R_1 = 500 \text{ k}\Omega$, $R_2 = R_3 = 100 \text{ k}\Omega$, $R_4 = 65 \text{ k}\Omega$, $R_5 = 10 \text{ k}\Omega$, $R_6 = 47 \text{ k}\Omega$, $R_7 = 2,4 \Omega$, $R_8 = 300 \Omega$, $R_9 = R_{10} = 10 \text{ M}\Omega$, $R_{11} = 100 \text{ k}\Omega$, $R_{12} = 245 \text{ k}\Omega$, $R_{13} = 75 \text{ k}\Omega$, mA — milliammeter, V_1 — pentode AF7 Telefunken, V_2 — thyatron EC50 Philips, V_3 — pentode EF22 Philips, K — cathode ray tube ECR60, C_1 — condenser in series with the cell, C_2 — condenser $0,25 \mu\text{F}$, P_1 — switch: measurement — pre-polarisation, P_2 — switch: anodic-cathodic polarisation, P_3 — switch: measurement — calibration, A — connection for pre-polarisation, D — connection for calibration, E — electrodes, F — electrolytic cell, G — saturated calomel electrode.

Kao elektrolitička ćelija služila je staklena posuda sa širokim grlom volumena oko 100 ccm (sl. 2.). Zatvarala se gumenim čepom, kroz koji su prolazili: ispitivana elektroda, cijev, u koju je smješтана druga elektroda, cijev, u koju ulazi elektrolitički most za spoj sa zasićenom kalomel elektrodom, ulazna cijev za plin, izlazna cijev za plin sa zaporom i termometar. Cijev za drugu elektrodu je proširena unutar ćelije i na kraju začepljena staklenom vunom. Time su zapravo dobiveni odijeljeni anodni i katodni prostor. Cijev, u koju ulazi jedan krak elektrolitičkog mosta također je, na uronjenom kraju, začepljena staklenom vunom.

Ispitivana elektroda sastoji od Pt žice utaljene u staklenu cijev. Promjer žice je 0,47 mm, a površina izvan staklene cijevi iznosila je 10 mm^2 . Elektroda je čišćena u vrućoj konc. HCl, vrućoj konc. HNO_3 , oprana vodom i ugrijana do crvene žari. Kao druga elektroda služila je pločica Pt, dimenzija $5 \times 1 \text{ cm}$.

Elektrolit je u svim slučajevima bio $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ priređen iz konc. H_2SO_4 p. a.

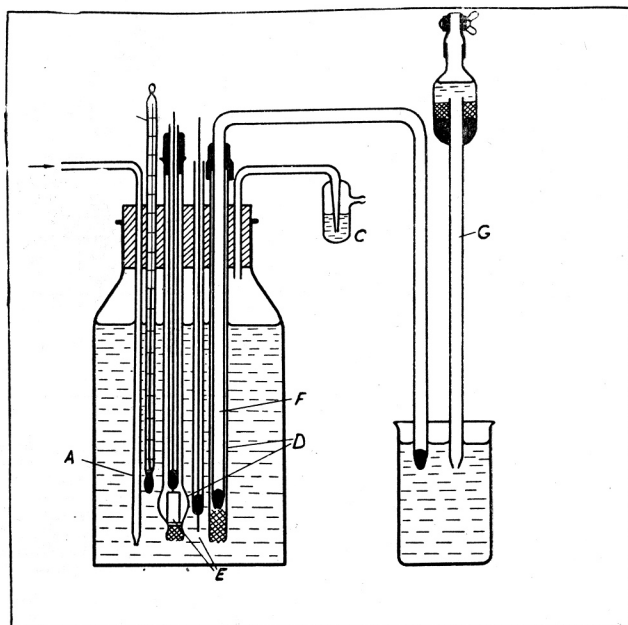
U staklenu bočicu ulito je cca 100 ccm elektrolita, i aparatura je složena. Elektrolitički ključ napunjen je istim elektrolitom i začepljen filtarskim papirom. Jedan njegov kraj uveden je u aparaturu, a drugi u čašicu, koja sadrži isti elektrolit. U istu čašicu uronjen je i krak zasićene kalomel elektrode.

Kroz aparaturu provoden je, prije snimanja, 10 min. plin. Kad se radilo s dušikom, plin iz čelične boce čišćen je prolazom kroz alkalnu otopinu pirogalola i kroz isti elektrolit, s kojim je izvođen eksperiment. Kad je rađeno s kisikom, plin je vođen izravno iz čelične boce u aparaturu.

Pokusi su izvođeni kod sobne temperature.

Snimanje je vršeno filmom »Ferrania«, pancro.

Horizontalne linije na snimkama predstavljaju baždarne linije, i navedeni brojevi znače potencijal u voltima prema normalnoj vodikovoj elektrodi. Dvije točke na liniji + 0,250 V baždarne su točke za određivanje protekle količine elektriciteta.



Sl. 2. Elektrolitička ćelija s kalomel elektrodom. A — ulaz plina, B — termometar, C — izlaz plina, D — staklene cijevi, E — elektrode, F — most za spoj sa zasićenom kalomel elektrodom, G — zasićena kalomel elektroda.

Fig. 2. Electrolytic cell with calomel electrode. A — gas inlet tube, B — thermometer, C — gas exit, D — glass tubes, E — electrodes, F — bridge to calomel electrode, G — saturated calomel electrode.

Rezultati

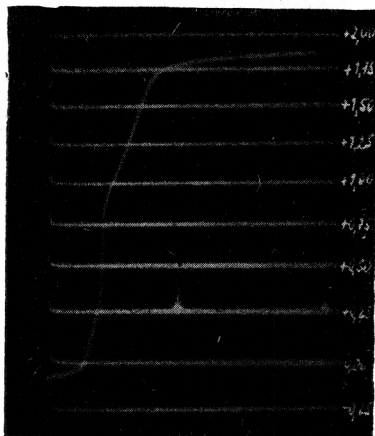
Na slici 3. vidi se anodna krivulja snimljena na način, kojim je snimao i Hickling³, t. j. bez usporenog »povrata«. Povrat se i ne vidi. Otopina je $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$, N_2 je provoden 10 min. prije mjerenja, a snimka je učinjena nakon pet min. pulzirajuće polarizacije. Gustoća struje polarizacije $D = 0,010\text{ A/cm}^2$, a serijski ukopčan kondenzator (C_1) ima kapacitet od $2,0\text{ }\mu\text{F}$. Hickling u svojem radu daje za takve krivulje ovo razjašnjenje: početna polagana faza odgovara ionizaciji slobodnog i adsorbiranog vodika. Brzi linearni porast potencijala (srednji dio krivulje) odgovara nabijanju dvosloja. Polaganiji, gotovo linearni dio, koji se nastavlja na nabijanje dvosloja, odgovara stvaranju PtO i konačno prelazi u razvijanje kisika.

Ako se međutim snimi »prva« takva krivulja, ona naravno nema faze ionizacije vodika, ali je i ostali dio krivulje nešto drugačiji, što se vidi na slici 4. Krivulja *a* je prva krivulja, krivulja *b* druga. Uz iste uvjete, t. j. uz pulzirajuću polarizaciju, snimljena anodna krivulja, ali s usporenim povratom, t. j. s usporenim katodnim udarcem, vidi se na sl. 5. U tom slučaju na slici se jasno razabire i katodni dio ciklusa, koji se može i kontrolirati.

Katodne krivulje snimljene s usporenim povratom, t. j. s usporenim anodnim udarcem, omogućile su kontrolu procesa i u anodnoj fazi pulzirajuće polarizacije. S promjenom napona rešetke titratronske cijevi mijenja se nadalje i napon paljenja tiratrona, a time i količina elektriciteta, koja, prolazeći kroz ćeliju, nabija konden-

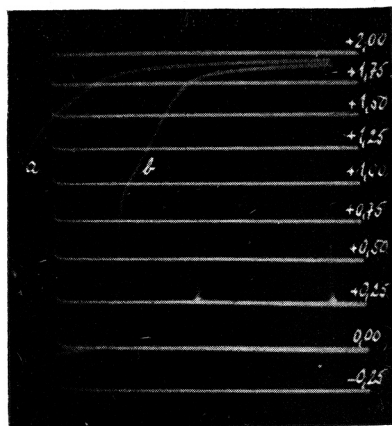
zator. Slike 6. do 9. snimljene su, pošto je 10 min. provoden dušik kroz elektrolit 1 N H₂SO₄. Gustoća struje, gdje nije dan drugi podatak, iznosi 0,010 A/cm², a serijski vezani kondenzator (C₁) ima kapacitet od 2,0 μF, izuzevši pokus sa snimke na slici 9., kod kojega je »vremenska baza« ionako odijeljena od struje polarizacije. Na slici 6. prikazane su tri takve krivulje (a, b, c); idući od lijeva na desno, one su dobivene s rastućom količinom elektriciteta. Na krivulji a praktički se poklapaju anodna i katodna faza; najviši postignuti pozitivni potencijal dolazi samo do početka stvaranja oksida (prema Hicklingu) ili do početka stvaranja sloja adsorbiranog kisika. Na krivulji b, pri prolazanju veće količine elektriciteta, na anodnoj se fazi krivulje već razabire diskontinuitet, koji odgovara nastajanju oksida ili eventualno adsorbiranog kisika, ali se i na katodnoj fazi krivulje razabire odgovarajuća stepenica redukcije. Pri novom povećavanju količine elektriciteta (krivulja c) povećavaju se odgovarajući dijelovi anodne i katodne faze. Ako se količina elektriciteta i dalje povećava, dolazi do izlučivanja plinovita kisika i plinovita vodika, što se razabire iz odgovarajućih završnih dijelova anodne i katodne krivulje na slici 7. Na katodnom dijelu krivulje pojavljuje se u tom slučaju i novi diskontinuitet između + 0,50 i + 0,75 V, koji se nastavlja na prijašnju stepenicu redukcije. Krivulja a (slika 7.) dobivena je uz uobičajene uvjete, dok je za vrijeme pokusa i snimanja krivulje b prolazio kroz ćeliju dušik, pa je novi diskontinuitet slabije izražen. Promjena gustoće struje odražava se u određenom pomaku potencijala. Ilustrira je slika 8. Krivulja a (sl. 8.) dobivena je uz gustoću struje $D = 0,020 \text{ A/cm}^2$, a krivulja b uz gustoću struje $D = 0,002 \text{ A/cm}^2$.

Ako se elektroda polarizira stalnom strujom, pa se zatim polarizacija prekine, potencijal spontano pada. Takav pad potencijala snimljen je nakon jedne minute polarizacije s $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$ (sl. 9.). Elektrolit je bio 1 N H₂SO₄, a dušik je prolazio kroz otopinu 10 min. prije početka pokusa. Struja »vremenske baze« bila je odijeljena od struje polarizacije i iznosila je 0,2 mA, a kondenzator (C₁) imao je kapacitet od 18,0 μF. Pokus je načinjen bez usporavanja »povrata«, a produženje pokusa preko vremena nabijanja kondenzatora (C₁) do prvog paljenja tiratronske cijevi opaža se kao nova krivulja, koja počinje s lijeve strane snimke; ona predstavlja zapravo nastavak prekinute prve krivulje.



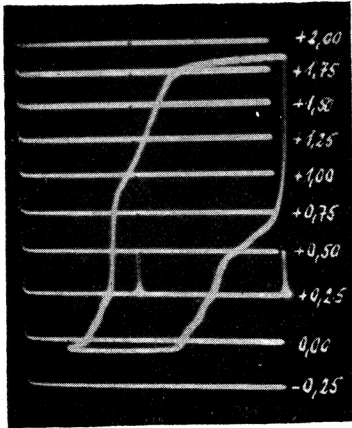
Sl. 3.

Sl. 3. Anodna krivulja. Elektrolit 1 N H₂SO₄, N₂ prije mjerenja $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$.
Fig. 3. Anodic curve. Electrolyte 1 N H₂SO₄, N₂ before the experiment, $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$.



Sl. 4.

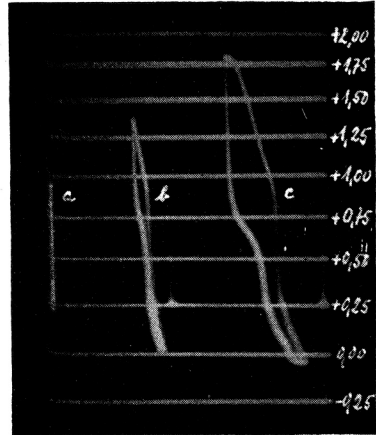
Sl. 4. Anodne krivulje. Elektrolit 1 N H₂SO₄, N₂ prije mjerenja, $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$, a »prva krivulja«, b »druga krivulja«.
Fig. 4. Anodic curves. Electrolyte 1 N H₂SO₄, N₂ before the experiment, $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$, a »first curve«, b »second curve«.



Sl. 5.

Sl. 5. Anodna krivulja s usporenim povratom. Elektrolit 1 N H_2SO_4 , N_2 prije mjerenja, $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$.

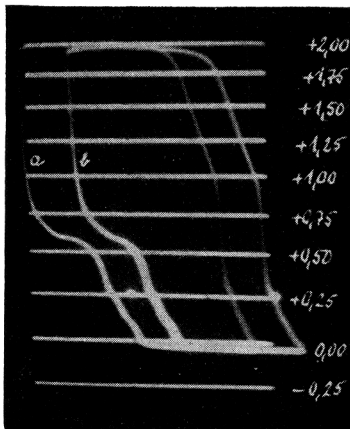
Fig. 5. Anodic curve with slowed reverse current. Electrolyte 1 N H_2SO_4 , N_2 before the experiment, $D = 0.010 \text{ A/cm}^2$.



Sl. 6.

Sl. 6. Katodne krivulje s usporenim povratom. Elektrolit 1 N H_2SO_4 , N_2 prije mjerenja, $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$.

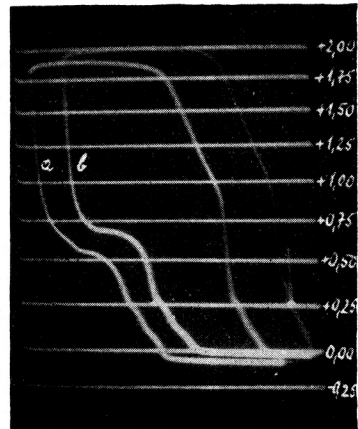
Fig. 6. Cathodic curves with slowed reverse current. Electrolyte 1 N H_2SO_4 , N_2 before the experiment, $D = 0.010 \text{ A/cm}^2$.



Sl. 7.

Sl. 7. Katodne krivulje s usporenim povratom. Elektrolit 1 N H_2SO_4 , N_2 prije mjerenja, $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$, a bez miješanja sa N_2 , b uz miješanje sa N_2 .

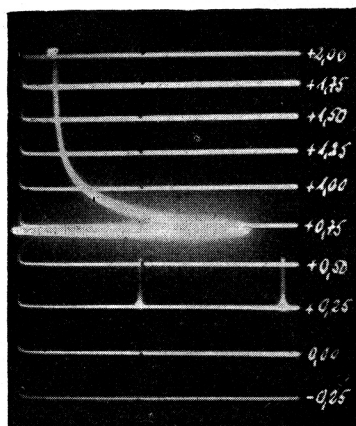
Fig. 7. Cathodic curves with slowed reverse current. Electrolyte 1 N H_2SO_4 , N_2 before the experiment, $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$, a without stirring with N_2 , b stirring with N_2 .



Sl. 8.

Sl. 8. Katodne krivulje s usporenim povratom. Elektrolit 1 N H_2SO_4 , N_2 prije mjerenja, a $D = 0,020 \text{ A/cm}^2$, b $D = 0,002 \text{ A/cm}^2$.

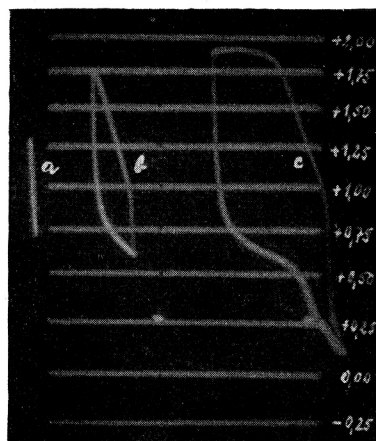
Fig. 8. Cathodic curves with slowed reverse current. Electrolyte 1 N H_2SO_4 , N_2 before the experiment, a $D = 0,020 \text{ A/cm}^2$, b $D = 0,002 \text{ A/cm}^2$.



Sl. 9.

Sl. 9. Spontana promjena potencijala poslije anodne polarizacije. Elektrolit 1 N H₂SO₄, N₂ prije mjerenja.

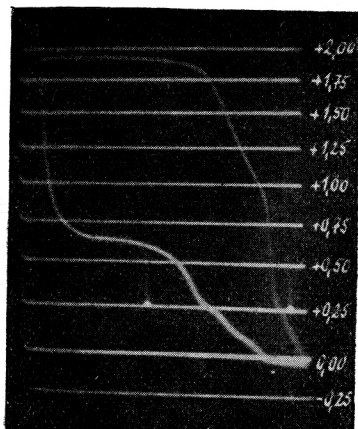
Fig. 9. Spontaneous change of potential after anodic polarisation. Electrolyte 1 N H₂SO₄, N₂ before the experiment.



Sl. 10.

Sl. 10. Katodne krivulje s usporednim povratom. Elektrolit 1 N H₂SO₄, O₂ prije mjerenja, $D = 0,010$ A/cm².

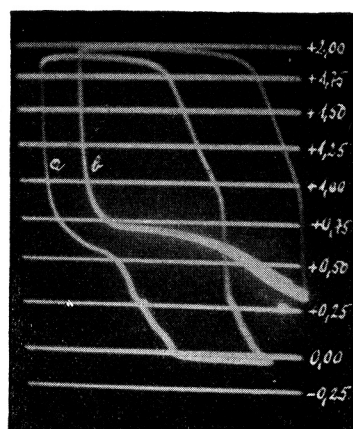
Fig. 10. Cathodic curves with slowed reverse current. Electrolyte 1 N H₂SO₄, O₂ before the experiment, $D = 0.010$ A/cm².



Sl. 11.

Sl. 11. Katodna krivulja s usporenim povratom. Elektrolit 1 N H₂SO₄, O₂ prije mjerenja $D = 0,010$ A/cm².

Fig. 11. Cathodic curve with slowed reverse current. Electrolyte 1 N H₂SO₄, O₂ before the experiment, $D = 0.010$ A/cm².



Sl. 12.

Sl. 12. Katodne krivulje s usporenim povratom. Elektrolit 1 N H₂SO₄, O₂ prije mjerenja, $a D = 0,020$ A/cm², $b D = 0,002$ A/cm².

Fig. 12. Cathodic curves with slowed reverse current. Electrolyte 1 N H₂SO₄, O₂ before the experiment, $a D = 0.020$ A/cm², $b D = 0.002$ A/cm².

I naredni niz pokusa izvršen je s 1 N H₂SO₄ kao elektrolitom, samo što je, umjesto dušika, provoden kroz otopinu kisik (10 min. prije mjerenja). Kapacitet kondenzatora (C₁) bio je 2,0 μF, a gustoća struje $D = 0,010 \text{ A/cm}^2$, osim za krivulje na slici 12. Slika 10. prikazuje tri krivulje, kod kojih su prolazile kroz ćeliju različite količine elektriciteta. Slika 11. prikazuje krivulju s već jako izraženim dijelom, koji odgovara izlučivanju plinovita kisika. Dvije krivulje na slici 12. dobivene su uz promjenu gustoće struje od $D = 0,020 \text{ A/cm}^2$ (krivulja a), odnosno $D = 0,002 \text{ A/cm}^2$ (krivulja b).

DISKUSIJA

Krivulja, koja je prikazana na slici 3., odgovara po općem odvijanju, a i pojedinostima, krivulji, što ju je, uz odgovarajuće uvjete, dobio Hickling³. Krivulje a i b na slici 4. ilustriraju prije spomenutu pojavu, da »prva« krivulja nije jednaka kasnijima. »Prva« krivulja (a) pokazuje razliku već prema »drugoju« (b), koja ju je neposredno slijedila, i između kojih se nalazio samo jedan katodni udarac (na slici se katodna faza ne vidi, jer pokus nije snimljen s »usporenim povratom«).

Zatvorena krivulja na slici 5. prikazuje čitav ciklus zajedno s međuprocesima od razvijanja plinovita vodika do razvijanja plinovita kisika i natrag. Tu je snimana zapravo anodna krivulja, ali je povratni — katodni — udarac toliko usporen, da se procesi u njemu mogu kontrolirati. Već se ovdje vidi određena analogija u anodnoj i katodnoj polarizaciji.

U ovom je radu naročito ispitivana katodna faza takvih naizmjeničnih polarizacija. Tipična je takva katodna krivulja, s usporenim anodnim udarcem, na pr. krivulja a na slici 7. Ako prihvatimo za anodnu fazu Hicklingovo tumačenje, očita je veza između anodnih i katodnih procesa. U općim crtama (a kasnije ćemo prijeći na pojedinosti) ta veza dolazi do izražaja u ovim činjenicama: Nakon brzog pada potencijala s maksimalno pozitivne vrijednosti dolazi do sporije promjene, te se formira stepenica. Riječ je zacijelo o procesu redukcije, koji odgovara u prvom redu procesu stvaranja »vezana kisika« u anodnoj fazi. Nakon još jednog brzog pada potencijala vide se dvije manje stepenice, nakon kojih tek počinje izlučivanje plinovita vodika. Te dvije stepenice nalaze se u onom području potencijala, koje u anodnoj polarizaciji odgovara ionizaciji vodika i gdje se na anodnoj krivulji vide neke nepravilnosti.

Da se posebno prouči prije spomenuta prva faza redukcije u katodnoj krivulji, izvedeni su najprije pokusi, pri kojima je postepeno povećavana količina proteklog elektriciteta. Time je omogućeno, da se postepeno dopušta i odvijanje pojedinih procesa. Tri krivulje na slici 6. dobivene su uz prolaz različitih količina struje kroz ćeliju, no ta je količina bila uvijek manja od količine, koja je potrebna da dođe do razvijanja plinovita kisika. Metodom »usporenog povrata« bilo je moguće kontrolirati anodni dio krivulja i pratiti do kojeg je maksimalnog pozitivnog potencijala elektroda bila polarizirana. Vidljivo je, da pojavu diskontinuiteta u anodnoj krivulji, koji prema dosadašnjim ispitivanjima odgovara stvaranju oksida ili adsorbiranog kisika, prati i u katodnoj

* S rezervom, da dio krivulje, koji počinje kod + 0,87 V, ne mora odgovarati stvaranju definiranog oksida, nego da to može značiti početak stvaranja monoatomskog sloja adsorbiranog kisika. Ipak je nesumnjivo, da je taj kisik na neki način vezan uz Pt, pa ćemo ga ubuduće nazivati »vezanim kisikom« za razliku od kisika, koji se može nalaziti otopljen u elektrolitu.

fazi odgovarajuća stepenica. Uspoređujući krivulje *b* i *c* na slici 6. vidimo, da povećanju linearnog dijela u anodnoj fazi odgovara i povećanje stepenice u katodnoj fazi. Kako u otopini prethodno nije bilo kisika, niti je u fazi anodne polarizacije došlo do slobodnog razvijanja kisika, možemo pretpostaviti, da stepenica u katodnoj fazi odgovara redukciji »vezana kisika«. Mjerenje količine elektriciteta za odgovarajuće procese u anodnoj i katodnoj fazi pokazuje, da na pr. u krivulji *c* na slici 6. te količine iznose $9,7 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$, odnosno $7,5 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ *. Utrošak nešto manje količine elektriciteta za katodni proces može se pripisati spontanim promjenama na elektrodi, koje se događaju i bez katodne polarizacije. Takvo vladanje ilustrira krivulja na slici 9., kod koje je anodna polarizacija prekinuta i kod koje potencijal spontano pada (vremenska baza, t. j. brzina gibanja svijetle točke po zaslonu katodne cijevi, usporena je u usporedbi s ostalim pokusima).

Da se ustanovi utjecaj kisika otopljenog u elektrolitu na stepenicu redukcije, izvedeni su pokusi, pri kojima je kroz ćeliju najprije provoden kisik. Kod postepenog povećavanja količine elektriciteta (slika 10.) pojave su slične kao kod pokusa, u kojima je bio kroz otopinu provoden dušik. Nazočnost otopljenog kisika, međutim, djeluje u tom smislu, da se u katodnoj fazi polarizacije ne postižu tako niski potencijali (sl. 10., krivulja *b*), pa čak ni u onom slučaju, kad je količina elektriciteta tolika, da u anodnoj fazi dolazi do izlučivanja plinovita kisika (sl. 10. krivulja *c*). Stepenica redukcije u katodnoj fazi krivulje *b* na slici 10. očito je povećana s obzirom na krivulju snimljenu bez otopljenog kisika, a količina elektriciteta praktički je jednaka količini elektriciteta u fazi stvaranja »vezana kisika«. To povećanje stepenice redukcije u katodnoj fazi dolazi još bolje do izražaja na krivulji *c* (sl. 10.), gdje količina struje, utrošena u stepenici redukcije, premašuje količinu struje u fazi stvaranja vezana kisika.

Zanimljivo je, kako izgleda krivulja katodne polarizacije, ako je kroz elektrolit provoden dušik, te ako je količina elektrolita tolika, da u anodnoj fazi dolazi do izlučivanja plinovita kisika, a u katodnoj do izlučivanja plinovita vodika. U tom slučaju imali bismo i u elektrolitu, u neposrednoj blizini elektrode, otopljena kisika nakon anodnog udara. Krivulja, međutim, ne pokazuje jednostavno povećanje stepenice redukcije kao onda, kad je kisik provoden kroz elektrolit. Na krivulji *a*, na slici 7., jasno se vidi jedan diskontinuitet između $+0,50$ i $+0,75$ V. Taj diskontinuitet postaje manje izrazit i kraći, kad je elektrolit miješan prolazom dušika; na prethodni dio krivulje to, međutim, ne utječe. On mijenja svoj položaj potencijala na pozitivnije vrijednosti i istodobno se produžuje, ako se smanji gustoća struje (sl. 8. krivulje *a* i *b*). U tom slučaju smanjuje se i stepenica redukcije »vezana kisika«.

Kada je kroz otopinu provoden kisik, te kad su povećane količine elektriciteta, tako da postignuti potencijali dopuštaju izlučivanje plinovitog kisika, odnosno vodika, na katodnim se krivuljama može opet, u nekim slučajevima, opaziti taj diskontinuitet. Dosta se slabo vidi na krivulji na slici 11., ali je nastavni, horizontalni, dio krivulje produžen prema krivulji *a* na slici 7., koja je snimljena uz istu gustoću struje ($D = 0,010 \text{ A/cm}^2$), samo što je prije pokusa kroz elektrolit prolazio dušik. Bolje je taj diskontinuitet izražen kod veće

* Vrijednosti se odnose na geometrijsku površinu elektrode.

gustoće struje ($D = 0,020 \text{ A/cm}^2$, slika 12. krivulja a), a praktički njegov početak iščezava, uz istodobno produženje horizontalnog dijela stepenice redukcije, ako se gustoća struje smanji na $D = 0,002 \text{ A/cm}^2$ (sl. 12., krivulja b).

Iz navedenih rezultata razabiremo, da nastajanju »vezana kisika« u anodnoj polarizaciji odgovara u katodnoj polarizaciji dobro formirana stepenica redukcije. Međutim nazočnost otopljenog kisika u elektrolitu povećava tu stepenicu izrazito kod malih gustoća struje, a da se ne razabire nastup novog procesa, u koliko ciklička polarizacija nije išla od izlučivanja vodika do izlučivanja kisika. U tom opet slučaju, možemo, bez obzira na to da li je plinoviti kisik provoden kroz elektrolit ili nije, u području stepenice redukcije opaziti novi diskontinuitet. Taj se diskontinuitet po položaju potencijala nalazi u području stepenice redukcije, te se upravo miješa s njom. On reagira na miješanje elektrolita ublaživanjem inače dosta nagla loma, a smanjenje gustoće struje povećava ga (uz promjenu položaja potencijala) na račun prethodne stepenice redukcije. Sve to dovodi do zaključka, da je u reakcionim mehanizam uključena neka otopljena supstanca, koja nastaje vjerojatno kao međuprodukt u kompletnoj cikličkoj polarizaciji. Ukoliko je kroz otopinu provoden kisik, katodna polarizacija s malom gustoćom struje ($D = 0,002 \text{ A/cm}^2$) daje krivulju, koje redukciona stepenica prelazi u dio gotovo paralelan s baždarnim linijama. Taj paralelni dio nalazi se na potencijalu $+0,69 \text{ V}$. Tom potencijalu približuje se kod niskih gustoća struje i prije spomenuti diskontinuitet. Premda je nesumnjivo, da u tom području dolazi do redukcije kisika, i da se za nju može dobiti definirani završetak stepenice, ipak nazočnost kisika djeluje i na nastavak krivulje, o čemu će biti govora kasnije. Zanimljivo je, da termodinamski izračunati potencijal za redukciju kisika u kiseloj otopini po jednadžbi:



iznosi prema Latimeru⁸

$$\epsilon^0 = +0,682 \text{ V}$$

Međutim, Laitinen i Kolthoff⁹, koji su ispitivali redukciju kisika na Pt mikroelektrodi, i koji također tvrde, da se ona odvija prema jednadžbi (1), nalaze, da ona počinje kod cca $+0,09 \text{ V}$ i da, za ispitivano područje ($\text{pH} = 3$ do $\text{pH} = 12$), ne ovisi u znatnoj mjeri o pH .

Nastavak krivulje pokazuje, kako je prije spomenuto, dvije male stepenice prije izlučivanja plinovita vodika. Te stepenice počinju se formirati kod povećanja količine elektriciteta u cikličkoj polarizaciji (sl. 6.), ali i tu igra ulogu maksimalni postignuti pozitivni potencijal u anodnoj fazi. Na slici 6. opaža se razvijanje toga dijela krivulje; vide se i njegove promjene kod postepenog povećanja količine elektriciteta, pa vidimo, da se ne radi samo o promjenama potencijala, do kojih se dolazi, nego i o promjeni oblika. Dalje je zanimljivo, da na taj dio krivulje, koji se formira i u slučaju kad u anodnoj fazi ne dolazi do izlučivanja plinovitog kisika, a kojega u otopini ni od prije nema, nazočnost kisika ipak može djelovati na taj način, da ga produžuje (sl. 11.). Spomenute stepenice počinju na potencijalima $+0,29 \text{ V}$, odnosno $+0,13 \text{ V}$ i nalaze se upravo na onom području, koje se u anodnoj krivulji pripisuje ionizaciji vodika. Stepenice se tamo, uz ove uvjete mjerenja, ne razabiru jasno, ali su očita odstupanja od glatkog razvoja krivulje. Već je Hickling³ upozorio, da je ionizacija vodika u anodnoj polarizaciji kompleksne prirode, a iz prikazane

katodne krivulje slijedi, da ni odgovarajući procesi u katodnoj fazi nisu jednostavni. Vladanje Pt elektrode u području adsorpcije vodika ispitivao je niz autora i na druge načine. Tako na pr. Breiter, Kammermaier i Knorr¹⁰ rade metodom mjerenja impedancije uz elektrolit 8 N H₂SO₄ i u atmosferi vodika. Oni nalaze u odgovarajućem području na dva izrazita maksimuma na krivulji kapacitet (C_p) — prenapetost (η), a kod istih potencijala i dva maksimuma na krivulji recipročni otpor (1/R_p) — prenapetost (η).^{*} Ti maksimumi nalaze se kod $\eta_1 = +1,100$ V i $\eta_2 = +0,200$ V. Po mišljenju spomenutih autora oni znače, da se adsorpcija atomnog vodika na aktivnoj Pt ne odvija samo na jedan način. Navedena mjerenja i razmatranja Breiterova, Kammermaierova i Knorrova svakako se dadu dovesti u sklad s opažanjima u ovom radu, gdje u odgovarajućem području pri katodnoj polarizaciji nastaju dvije stepenice, koje također indiciraju dva procesa.

LITERATURA

1. F. P. Bowden, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 125** (1929) 446, citirano prema J. A. V. Butler, *Electrical Phenomena at Interfaces*, London 1951.
2. J. D. Pearson i J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 1163.
3. A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.* **41** (1945) 333.
4. T. P. Hoar, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 142** (1933) 628, citirano prema 3.
5. G. Grube, *Z. Elektrochem.* **16** (1910) 621.
6. M. Breiter, C. A. Knorr i R. Meggle, *Z. Elektrochem.* **59** (1955) 153.
7. A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.* **36** (1940) 364.
8. W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2. Ed., New York 1953, str. 43.
9. H. A. Laitinen i I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.* **45** (1941) 1061.
10. M. Breiter, H. Kammermaier i C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.* **60** (1956) 37.

ABSTRACT

Investigation of Polarisation at Platinum Electrode. I

B. Lovreček

The investigation of polarisation at platinum electrode was carried out using a method described by Hickling and modified to limit the current of the discharge of condenser, i.e. the reverse current through the electrolytic cell. This makes possible to follow the processes more exactly. It was possible to connect and photograph together quick changes which follow each other in alternating anodic - cathodic polarisation. The connected anodic and cathodic curves show a general analogy of these processes and give the possibility to explain their particular parts because of similarity and analogy between them.

INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY,
FACULTY OF TECHNOLOGY,
UNIVERSITY OF ZAGREB,
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received October 4, 1956

* C_p i R_p odnose se na komponente kapaciteta i otpora paralelno vezanih prema t. zv. električnoj shemi zamjenici.