

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. ОБРУЧЕВА и И. Л. РУБИНШТЕЙН

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ ИРИДИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 X 1948)

Методика, разработанная в многочисленных исследованиях поляризационной емкости платинированной⁽¹⁾ и гладкой⁽²⁾ платины, может быть применена к изучению процессов адсорбции водорода и кислорода и на других металлах⁽³⁾.

В настоящей работе исследовалась поляризационная емкость электрода, покрытого иридиевой чернью. Представлялось интересным получить новые данные еще об одном металле платиновой группы и сравнить их с данными, полученными с платиной.

Условия опыта подбирались так, чтобы иметь благоприятное соотношение между величиной объема раствора и поверхности электрода, как это имеет место в работах с платинированной платиной.

Учитывая ценность иридиевых солей, мы старались провести все поляризационные опыты с небольшим объемом раствора. Объем поляризационной ячейки составлял 2,5 см³. Электрод изготовлялся из тонкой платиновой сетки поверхностью в 10 см², которая после иридирования легко свертывалась в небольшой рулон. В остальном использованная ячейка была аналогична описанной в работе А. Шлыгина и А. Фрумкина⁽⁴⁾.

Раствор в ячейке мог насыщаться водородом и азотом. Водород получался электролизом и после предварительной очистки пропускался через ловушку с жидким воздухом. Азот, взятый из бомбы, пропускался над нагретой медной сеткой, а затем через ловушку с жидким воздухом.

Приготовление иридированного платинового электрода представляет некоторые трудности, если поставить себе целью, как это приходилось делать нам, высадить на платине значительное количество иридия. Несмотря на наличие ряда работ⁽⁴⁾, где были описаны условия покрытия иридия чернью, мы не могли найти прямых указаний на способ высаживания, при котором иридий осаждался бы в значительных количествах. Мы вели иридирование из соли $(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$ *. Иридирование в кислой среде давало лишь слабое покрытие, которое нельзя было определить обычным взвешиванием. При прибавлении аммиака в процессе иридирования получались осадки, достигавшие сотой грамма на весь электрод, однако и в этом случае дальнейшее иридирование из того же или из свежего раствора не давало возрастания привеса электрода. Подогревание раствора до 60° несколько увеличивало количество осадка. Мы пользовались током плотностью

* Соль предоставлена нам А. М. Рубинштейном, которому мы здесь выражаем нашу благодарность.

$2 \cdot 10^{-3}$ А/см². Изменение плотности тока не приводило к увеличению количества осажденного иридия. После многократных попыток увеличить количество высаженного иридия повторным электрелизом мы остановились на электроде, на котором было высажено 0,013 г иридия.

Свежеиридированный электрод очищался длительной анодной поляризацией, промыванием в дважды перегнанной воде и, наконец, промывался при одновременном насыщении водородом для удаления последних следов кислоты.

Кривые заряжения снимались описанным ранее способом (1). Кривые заряжения, полученные с описанной ячейкой в четырех электролитах, нанесены на рис. 1.

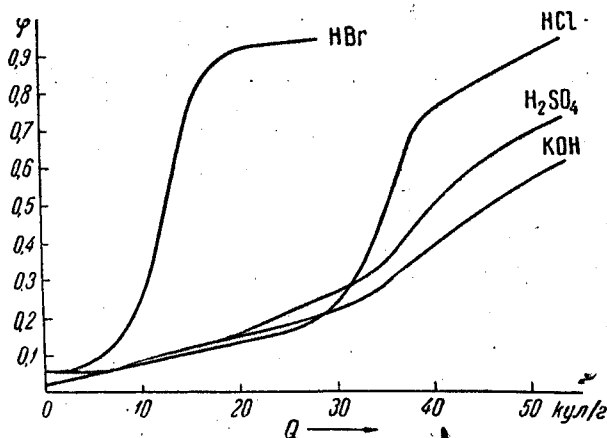


Рис. 1. Кривые заряжения иридированного электрода

Так как мы опасались, что при слабых покрытиях иридием, на которых нам пришлось остановиться, результаты измерения могут быть несколько искажены влиянием остатков газов, растворенных в жидкости, то для проверки некоторое число опытов было проведено с поляризационной ячейкой, предложенной Б. Эршлером (2) для измерений с гладкой платиновой проволокой, в которой объем жидкости сведен к минимуму (рис. 2). В этом случае количество иридия составляло десятые доли миллиграмма на 1 см² видимой поверхности.

Как это видно из рис. 3, кривые заряжения иридия в общем подходят на кривые заряжения платины. На рис. 3 сопоставлены кривые заряжения для обоих металлов, полученные в нормальных растворах серной и бромистоводородной кислот. Кривые для платины были сняты с платинированным электродом, на котором были нанесены количества платины, равные количеству иридия на нашем электроде, так что условия опыта были вполне сравнимы. На всех кривых, полученных с иридированным электродом, в большей или меньшей степени выражены три области: водородная, двойного слоя и кислородная. Водородные области для соляной и серной кислот и щелочи близки по длине, т. е. по количеству водорода, которое снимается при анодной поляризации. В случае бромистоводородной кислоты водородная область значительно короче. В этом смысле иридий отличается от платины, кривые заряжения которой не дают такого

резкого различия длины водородной задержки между кислотами вообще и, в частности, между бромистоводородной и хлористоводородной*.

Особенное поведение иридия в отношении бромистоводородной кислоты связано, повидимому, со значительной специфической адсорб-

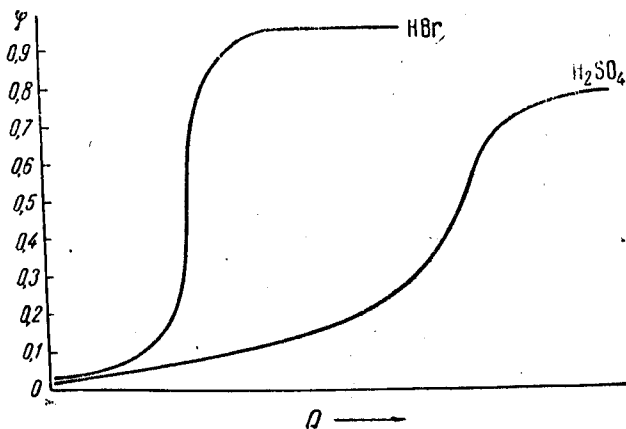


Рис. 2. Кривые заряжения иридированного электрода, полученные микрометодом

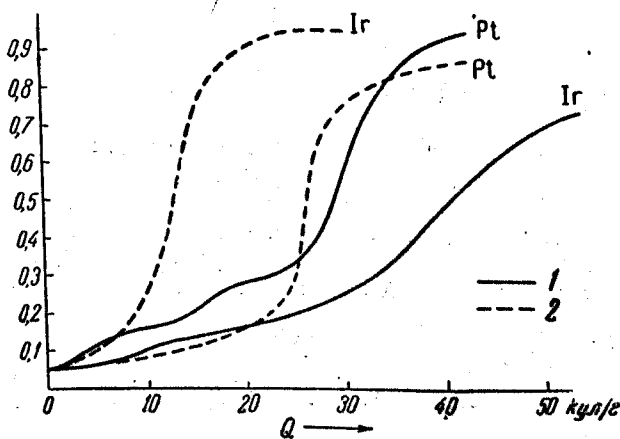


Рис. 3. Сравнение кривых заряжения платины и иридия; 1 — в серной кислоте, 2 — в бромистоводородной кислоте

цией иона брома на иридии. Как видно из рис. 1, прочность связи водорода с иридием зависит от природы электролита. Конец водородной части для бромистоводородной кислоты лежит приблизительно при потенциале 0,18 V, для соляной при 0,2 V, для щелочи при 0,24 V и для серной кислоты при 0,33 V. Таким образом, прочность связи возрастает в последовательности $HBr < HCl < KOH < H_2SO_4$, в то время как в случае платины наблюдается последовательность $HBr < HCl < H_2SO_4 < KOH$.

Кислородная задержка начинается раньше всего в щелочи, а именно, при 0,34 V, т. е. непосредственно примыкает к водородной, в серной

* Аналогично иридию ведет себя в бромистоводородной кислоте родий (по unpublished данным А. Ф. Лунева).

кислоте при 0,5 V, в соляной при 0,73 V, в бромистоводородной при 0,97 V. Почти горизонтальная задержка в последней, повидимому, связана с выделением брома. До этого потенциала наблюдается подъем кривой заряжения без ясно выраженной кислородной области. Задержка начала окисления находится в полном соответствии с данными, полученными Б. Эршлером (6), который показал осциллогра-

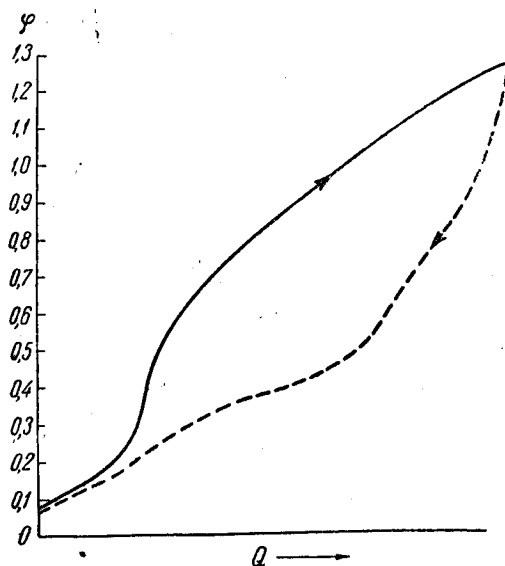


Рис. 4. Кривая заряжения иридиевого электрода в серной кислоте при анодной и катодной поляризации

фическим методом, что специфическая адсорбция иона хлора замедляет окисление платинового электрода.

Кривая заряжения в серной кислоте была продолжена до высоких значений анодной поляризации (рис. 4); при этом на ней не было обнаружено никаких новых задержек. При обратной катодной поляризации большая часть окиси снимается при потенциале около 0,4 V.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Фрумкин и А. Шлыгин, ДАН, 2, 173 (1934); Изв. АН СССР, сер. хим., 773 (1936). ² В. Erschler, Acta Physicochim. URSS, 7, 327 (1937); Б. Эршлер, Г. Деборини и А. Фрумкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1065 (1937). ³ Г. Деборини и Б. Эршлер, ЖФХ, 14, 708 (1940); А. Лунев, Диссертация, 1948. ⁴ J. V. Westhaver, Z. phys. Chem., 51, 72 (1905); A. Thiel u. W. Hammerschmidt, Z. anorg. Chem., 132, 15 (1923); R. Luther, Z. Elektrochem., 11, 833 (1905); И. Жуков, Ges. exper. Medizin, 5-6 (1927). ⁵ Б. Эршлер, Тр. 2-й конференции по коррозии металлов, 2, стр. 52 (1913). ;