

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ГЛАДКОЙ И ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЫ. 1

В. В. Пичета.

Из лаборатории физической химии 1 МГУ.

Изучению анодной поляризации платины как гладкой, так и платинированной, посвящено большое количество работ, тем не менее наблюдаемые явления при анодной поляризации платины до сих пор привлекают внимание исследователей. Этот факт может служить доказательством того, что несмотря на целый ряд теорий, предлагавшихся для объяснения поляризации, явление в целом до сих пор не может считаться объясненным. Настоящая работа является продолжением исследования над гладкой платиной, напечатанной в Ж. Р. Х. О.² и посвящена главным образом платинированной платине.

Несовпадение электродвижущей силы гремучегазовой цепи, по сравнению с термодинамически вычисленной при применении платиновых электродов, явилось причиной многочисленных работ, посвященных изучению платиновых электродов при выделении на них кислорода. Как известно, необратимость кислородного электрода объясняется образованием окислов платины, хотя никаких видимых окислов при нахождении платины в кислородной атмосфере не наблюдается; впрочем отсутствие видимых окислов не может служить доказательством невозможности их образования. Работы Принга³ показали, что потенциал электрода может меняться даже при наличии молекулярного слоя вещества.

Тем не менее, если окислы платины и образуются при нахождении платинового электрода в воздушной среде и особенно при электрохимическом выделении кислорода, то все-таки их образованием нельзя объяснить все те явления, которые наблюдаются при анодной поляризации и перенапряжении кислорода на платине.

Велером³ был получен и описан целый ряд низших окислов платины — PtO; PtO₂; PtO₃ и даже изучены их потенциалы, оказавшиеся порядка 1—1,5 вольта; таким образом образование окислов вполне возможно, но достаточно ли это объяснение при изучении больших величин перенапряжения кислорода, наблюдающихся при электролизе разбавленных растворов — напр. серной кислоты, это вопрос весьма спорный и, как нам кажется, ни в коем случае однозначно не может быть решен.

Одним из первых исследователей, сторонников так называемой оксидной теории перенапряжения кислорода на платине, был Лоренц,⁴ который объяснял высокие потенциалы поляризованного платинового электрода образованием высших окислов платины, постепенно разлагающихся на более низкие окислы. Разложение окислов, согласно наблюдениям Лоренца, сопровождается падением потенциала электрода, наблюдавшиеся задержки в падении потенциала — перегибы на кривых деполяризации Лоренц объяснял появлением новых окислов с большим или меньшим содержанием кислорода, обладающим определенными величинами потенциалов. Ферстер,⁵

¹ Работа является продолжением исследования, начатого под руководством Е. И. Шпитальского. Ж. Р. Х. О. 61, 1352 (1928).

² Zts. El. (1913), 222.

³ Zts. El. (1909), 764. Ber. (1909), 3326.

⁴ Zts. Ch. 51, 81.

⁵ Zts. phys. Ch. 69, 236.

аналогично Лорентцу, объясняет перенапряжение кислорода на платине образованием окисла PtO_x , самопроизвольно переходящего в низшие окислы платины.

В 1916 г. Ньюбери посвящает явлениям перенапряжения много внимания и также высказывается за оксидную теорию.

Большой интерес представляет работа Грубе,² заключающаяся в изучении платиновой проволоки, покрытой PtO_3 в растворе $2N H_2SO_4$. Грубе показал, что такая проволока, имевшая вначале потенциал 1,5 вольта, со временем принимает все менее положительные величины, сопровождаемые выделением кислорода. Указанный факт привел Грубе к заключению, что высокие потенциалы анодно-поляризованной платины обусловлены окислами PtO_x , переходящими при выключении тока в низшие окислы платины.

Наконец в самое последнее время в пользу теории образования окислов платины высказались Тамман, Изгарышев, Беневиз.¹

Объяснение перенапряжения кислорода образованием окислов является таким образом весьма распространенным, однако оксидная теория, несмотря на ее простоту, не является теорией, могущей объяснить весь процесс образования перенапряжения кислорода на гладкой и платинированной платине. Целый ряд авторов отвергает доминирующее значение образующихся окислов при анодной поляризации, считая, что основные процессы, обуславливающие высокий потенциал кислорода, являются процессами физическими. Еще в 1900 г. Бозе³ объяснял перенапряжение кислорода на платине плохой диффузионной способностью кислорода по сравнению с водородом. По мнению Бозе, электромоторное поведение газов обусловлено их растворением в поверхности металла. В дальнейшем Нернст объяснял явление перенапряжения газа-происходит после того, как достигнута необходимая для этого минимальная концентрация. Плохо растворимые газы будут иметь тогда наиболее высокое перенапряжение. Наконец в самое последнее время сторонником указанных теорий явился Кнобель,⁴ пытавшийся даже вычислить абсолютные концентрации растворимых газов. Краткий обзор существующих физических теорий дан нами в работе Ж. Р. Х. О.¹

В указанной статье Ж. Р. Х. О. нами был приведен довольно большой материал, иллюстрирующий сложные явления, происходящие при выделении газов на электродах, сплошь и рядом не воспроизводимые. Указанные в этой статье факторы, определяющие перенапряжение и, наконец, сам экспериментальный материал, полученный коммутаторным методом измерения потенциала гладкой платины, подчеркивает сложность происходящих явлений при выделении кислорода и невозможность дать объяснение происходящих процессов с какой-либо односторонней точки зрения, как наприм. — оксидной теории. В настоящей работе, посвященной главным образом платинированной платине, мы применяли коммутаторный метод измерения потенциала. Подробности, касающиеся устройства коммутатора и всей установки, нами даны в предыдущей статье. Для того чтобы иметь возможность сравнивать полученные результаты на платинированной платине с таковыми на гладкой платине, гладкой платине, в особенности мы обращали большое внимание на историю (Vorgeschichte) электрода, имея в виду, что именно пренебрежением этим основным факторами в поляризационных работах объясняется наличие в литературе противоречивых данных и слишком большое обилие всевозможных теорий, объясняющих поляризацию электродов.

В качестве электрода мы обычно брали, как и ранее, платиновую проволоку фирмы Гербус, согнутую в кольцо.

Подробности, касающиеся проведения опыта, можно найти в работе с гладкой

¹ Zts. El. (1930), 621.

² Zts. ang. Ch. 1926 г. Zts. El. 30, 322. Zts. El. (1924), 83.

³ Zts. phys. (1900), 38.

⁴ J. Am. Chem. Soc. (1924), 2613.

⁵ Loc. cit.

платиной. Укажем, что все потенциалы вычислены по абсолютной шкале. Кроме того, мы, как и ранее, отличаем потенциал, измеренный после перерыва тока и в момент прохождения тока. Первый мы обозначаем просто термином потенциал — сокращенно Pot, второй называем Spannung — Sp. Это нужно иметь в виду, ибо поведение величин Pot и Sp совершенно различно.

Цель настоящего исследования поведения анодно поляризованной платинированной платины заключается опять-таки в расчленении и изучении тех факторов, которые определяют величину перенапряжения. Опыты с гладкой платиной показали, что явление перенапряжения обусловлено целым рядом факторов и ни в коем случае не может быть объяснено исключительно оксидной теорией. Мы думаем, что явление перенапряжения и на платинированной платине не должно носить иной характер.

Для того чтобы быть уверенным, что работа коммутатора не отражается на величине Spannung, те перерывы тока не приводят к уменьшению его абсолютной величины, мы провели серию опытов изменения величины Spannung, как с коммутатором, так и без него. Результаты, как и на гладкой платине, показали, что перерывы тока, имевшиеся в наших опытах, совершенно не отражались на Spannung, последний после перерыва моментально восстанавливал свою величину; таким образом работа коммутатора не могла вносить какого-либо осложняющего действия, поскольку состояние поляризованного электрода быстро восстанавливалось.

I СЕРИЯ. ОПЫТОВ.

Изменение во времени Pot и Sp платинированного электрода в связи с Vorgeschichte.

Во всех этих опытах коммутатор устанавливался на 12-й градус, что соответствовало измерению потенциала через 0,144 сек. после перерыва тока.

Влияние отдыха электрода на воспроизводимость результатов. Опыт с гладкой платиной показал, что двухдневный отдых вполне достаточен для получения с одним и тем же электродом вполне воспроизводимых результатов. Аналогичные опыты с платинированной платиной показывают, что отдых электрода для получения воспроизводимых результатов должен быть более продолжительным. Рис. 1 показывает, что рост потенциала начинается со значительно меньших величин потенциала, нежели на гладкой платине, и с другой стороны, при недостаточном отдыхе такой рост, при повторении опыта, происходит с величин потенциала, значительно более высоких.

Табл. 1 дает весьма интересную зависимость поведения потенциала платинированного электрода во времени при D_k 0,030 А/см². Из нее мы видим, что и на платинированной платине, после определенного отдыха, большего нежели на гладкой платине, можно получить воспроизводимый ход роста потенциала. Отдохнувший электрод дает рост потенциала с более низких величин. Сравнивая одновременное поведение Sp, мы замечаем, что ход Sp принципиально отличается от изменения потенциала.

Величина Sp с последующей поляризацией становится выше, причём отдых электрода не отражается на Sp уже поляризованного электрода.

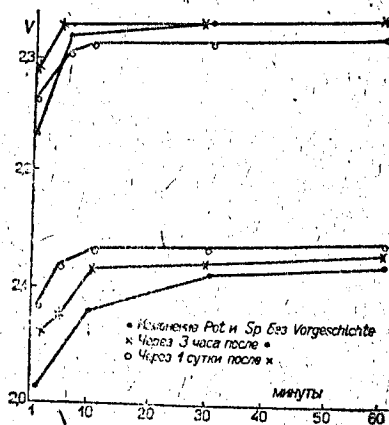


Рис. 1. D_k 0,030 А/см².

ТАБЛИЦА 1.

Коммутатор 12° $R_k = 500$ диам. проволоки 0,06 см.	$D_k = 0,033$ А/см ² $t = 18^\circ$.			
	Измен. во времени потенциала.			
2'	2.005 V	2.096 V	2.056 V	2.018 V
5'	2.008	2.096	2.070	2.038
10'	2.054	2.106	2.086	2.068
15'	2.069	2.106	2.090	2.080
1 ^h	2.096	2.122	2.112	2.096

	Свеже платин. электрод	2 часа отдых	2 дня отдых	5 дней отдых
Изменение $S_{рaппиng}$				
2	2.185	2.195	2.235	2.275
5	2.264	2.245	2.245	2.290
10	2.275	2.268	2.285	2.305
15	2.282	2.289	2.294	2.315
1	2.311	2.311	2.315	2.315
	Свеже плати- нирован.	2 часа отдых	2 дня отдых	5 дней отдых

Таким образом, сравнивая поведение платинированной платины с гладкой, мы видим, что воспроизводимость потенциалов платинированной платины значительно больше зависит от отдыха электрода, нежели на гладкой платине. Недостаточный отдых приводит к более высоким величинам Pot . Величины S_p , как это отмечалось и другими исследователями, имеют тенденцию расти; на гладкой платине мы наблюдаем сначала подъем, а затем падение. Наблюдаемое различное поведение S_p и Pot указывает, как и раньше, что обе величины зависят от различных причин. Сравнивая абсолютные величины Pot и S_p гладкой и платинированной платины, мы видим, что первые не отличаются друг от друга, в то время как величины S_p дают резкую разницу как в абсолютных величинах, так и в общем ходе изменения.

II СЕРИЯ ОПЫТОВ.

Влияние *Vorgeschichte* (предварительная анодная поляризация при изменении Pot и S_p электрода D_k 0,033 A/cm^2 (см. гл. платину loc cit).

Платинированный электрод помещался в электролитический сосуд, где подвергался катодной или анодной поляризации 30 минут при различных плотностях тока, после чего наливался свежий раствор $1/1N H_2SO_4$ и начиналось изучение изменения S_p и Pot при плотности тока 0,033 A/cm^2 . Электрод, подвергнутый такой предварительной обработке, подвергался изучению в течение 90 минут.

1. Влияние предварительной анодной поляризации. Анодная поляризация в A/cm^2 приводит к высоким величинам Pot , измененных при 0,033 A/cm^2 . В опытах с гладкой платиной предварительная анодная поляризация в 1 A/cm^2 приводила к кривой аналогичного вида, отличавшейся от обычной кривой без *Vorgeschichte*¹, однако потенциал на платини-

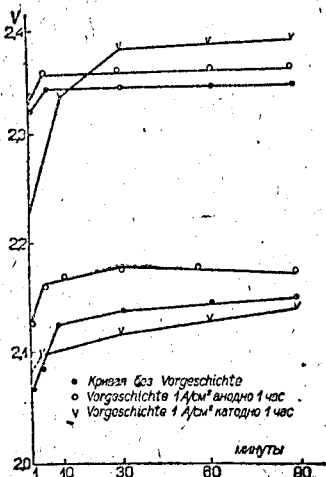


Рис. 2. D_k 0,030 A/cm^2
коммутатора 12° .

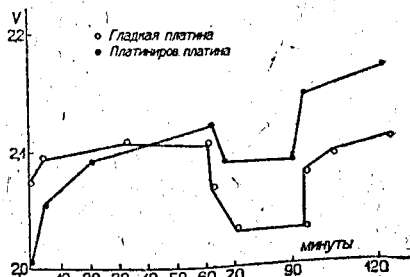


Рис. 3. D_k 0,030 A/cm^2 в интервале
60—90 мин. $D_k = 1 A/cm^2$.

рованной платине оказался значительно выше (рис. 2).

Анодная поляризация 0,005 A/cm^2 не изменяет общего вида кривой при 0,030. Влияние высокой и низкой предварительной анодной поляризации почти не сказывается на величинах S_p (на гладкой платине мы в аналогичном случае имели высокие величины).

Факт сильного повышения потенциала при D_k 0,030 после предварительной поляризации 1 A/cm^2 на платинированной платине по сравнению с гладкой говорит за то, что на платинированной платине имеются особые условия для накопления электромоторно активного кислорода.

Рис. 3 дает картину изменения потенциала гладкой и платинированной платины

при 0,030 до и после поляризации в 1 А/см². Рост потенциала платинированной платины после 1 Амр./см.² происходит значительно быстрее.

Потенциал, измеренный при 1 А/см² на гладкой платине, значительно ниже, нежели на платинированной, за тот же интервал времени. Sp платинированной платины, как и раньше, от такой обработки не изменился; чувствительным к Vorgeschichte оказался лишь Pot. Однако подобная нечувствительность Sp имеет место лишь в том случае, если платинированный электрод уже раз подвергался анодной поляризации, свежий элек род в таких условиях дает всегда резкий подъем. Значение Vorgeschichte электрода при изучении платинированной платины будет еще более резко видно, если рассмотреть изменение Pot и Sp при D_k 0,005 А/см² (см. табл. 2, рис. 4).

ТАБЛИЦА 2.

	D _k 0,005 А/см ²		Платинированный электрод.		Коммутатор 12°	
	Pot	Sp	Pot	Sp	Pot	Sp
1'	1.988 V	2.035	2.115 V	2.124	2.087 V	2.470
5'	1.988		2.145		2.095	
10'	2.010		2.154		2.107	
15'	2.026		2.162		2.109	
30'	2.038		2.165		2.111	
1 ^h	2.060		2.143		2.113	
1 ^h 30'	2.075	2.095	2.175	2.245	2.116	2.46
	Свеже платинированный.		Vorg. А/см ² анодно.		гладкий.	

Если электрод свежий, то для такого электрода мы получаем весьма медленный рост потенциала во времени. Подобную кривую можно всегда получить, если электрод поляризовать перед опытом катодно, тогда удастся получить вполне воспроизводимую кривую потенциала, но Sp будет отличаться от величин, полученных ранее.

В результате опытов с предварительной сильной анодной поляризацией и различным временем отдыха между отдельными опытами мы видим, что величины Sp принимают при анодной поляризации высокие величины. Sp в этих условиях является величиной более устойчивой, нежели потенциал, так напр. отдых всегда приводит к получению кривых с более низкими величинами потенциалов, тогда как Sp остается без изменений. Эта разница в поведении Sp и Pot станет еще более заметной, когда мы перейдем к опытам с предварительной катодной поляризацией.

2. Vorgeschichte при изменении потенциала во времени. Предварительная катодная поляризация. Условия проведения опыта (см. 1).

Катодная поляризация как низкой, так и высокой плотности тока приводит к кривым потенциала, начинающим свой рост с более низких величин, нежели на платине уже поляризовавшейся анодно. Применяя катодную поляризацию, можно легко получить воспроизводимые величины роста потенциала. Касаясь величины Sp, мы видим, что поведение этой величины иное, катодная поляризация приводит сразу к сильному росту Sp, причем величины, которых достигает Sp, превышают обычно получаемые при данной плотности тока (см. рис. 2 и 3). То же самое мы наблюдали и на гладкой платине при изучении тех же самых факторов. Отличие заключалось лишь в том, что рост Sp на гладкой платине имеет максимум, на платинированной же максимума нет и Sp продолжает ползти вверх. Такое странное поведение Sp после катодной поляризации отнюдь не является случайным фактом, явление это повторялось после каждой катодной поляризации. Интересно отметить,

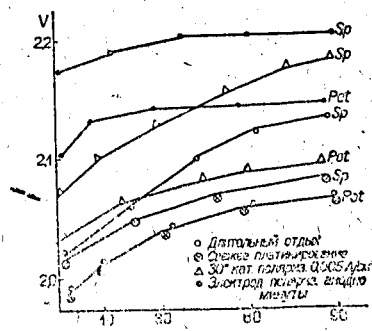


Рис. 4.

что и величины Ruhe потенциала как на гладкой, так и платинированной платине после катодной поляризации становятся более положительными, чем обычно измеренные величины Ruhe потенциала в отсутствии всякого специального Vorgeschichte.

III СЕРИЯ ОПЫТОВ.

1. Влияние плотности тока на кривые деполяризации.

Кривые деполяризации, как в опытах с гладкой платиной, получены путем измерения потенциала электрода в различные промежутки времени по размыканию тока. Во всех опытах с платинированной платиной, как и ранее с гладкой, перед съемкой кривой производилась часовая поляризация при изучаемой плотности тока. Съемка кривых деполяризации на платинированной платине при плотностях тока 0,005, 0,030 и 0,120 А/см² в общем воспроизводит обратную зависимость между потенциалом и плотностью тока; однако получение воспроизводимых результатов здесь сопряжено с гораздо более длительным отдыхом электрода между отдельными

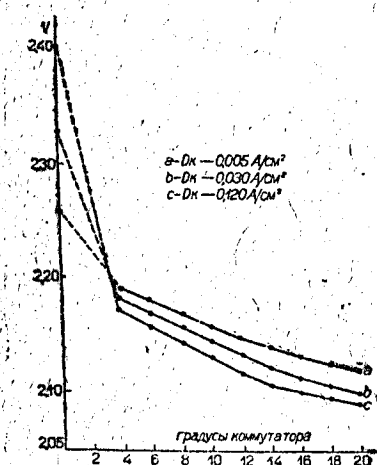


Рис. 5. Кривые деполяризации анодно поляризованной платинированной пластины, $t = 18^\circ\text{C}$. Кг 500.

оказывает влияния. Воспроизводимость кривых деполяризации можно добиться с помощью предварительной короткой катодной поляризации с однородным отдыхом (рис. 5 и 6).

В опытах с платинированной платиной, также как и с гладкой, всегда можно получить обратную зависимость между потенциалом и плотностью тока; однако в то время как на гладкой платине всегда легко было получать воспроизводимые результаты, на платинированной — получение воспроизводимых по абсолютной величине потенциалов сопряжено с очень продолжительным отдыхом или же предварительной катодной поляризацией с последующим коротким отдыхом электрода.

В опытах с гладкой платиной нами было указано, что если установить коммутатор на постоянное время размыкания тока (12 градусов в наших опытах) и затем производить изменение потенциала при различной силе тока 3, 10, 20 и 60 миллиампер, соблюдая определенное время поляризации при данной силе тока, то оказывается, что обратимые величины потенциалов при указанных величинах силы тока получаются не сразу, а после определенного интервала времени. Этот интервал необходим для того, чтобы установилось определенное состояние электрода, после чего можно менять силу тока и получать воспроизводимые для данной силы тока величины потенциалов. Такие же опыты мы поставили в тех же

соответствующих плотностей тока друг с другом не совпадают, давая некоторое повышение потенциалов. Продолжительность отдыха до одной недели позволяла получить полностью воспроизводимые кривые потенциала, таким образом длительность отдыха позволяла получать вполне воспроизводимые кривые потенциалов. Что касается величин S_p , то последние после первой поляризации свежее-платинированного электрода принимают для данной плотности тока устойчивую величину, на которую продолжительный отдых не

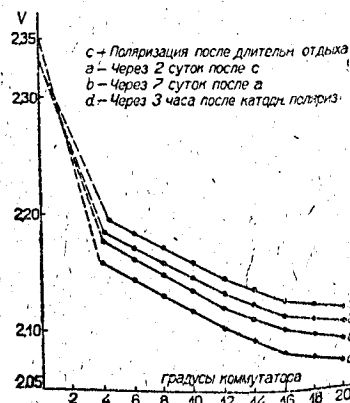


Рис. 6. $D_k = 0,030 \text{ А/см}^2$. Кривые деполяризации анодно поляризованной платинированной пластины в зависимости от Vorgeschichte.

условиях и с платинированной платиной (рис. 7). Из кривой видно, что воспроизводимые величины потенциалов можно получить и на платинированной платине, однако в то время как на гладкой для этого требовалось сравнительно немного времени, мы (см. нижнюю кривую) на платинированной платине имеем значительно более длительный процесс установления условий, необходимых для воспроизводимости результатов. Укажем, что получение подобной кривой на различных электродах платинированной платины требует различного времени, последнее находится в тесной связи с состоянием поверхности электрода. Продолжительность платинирования, плотность тока, применяемая при платинировании, определяющие как количество высаженной черни, так и общий характер поверхности (бархатистый слой, гладкий слой) играют весьма существенную роль при получении подобных кривых. Повторяя опыт (см. верхнюю кривую) мы видим, что период начального роста резко сократился и обратимые величины устанавливаются быстро. Необходимо отметить, что независимо от предварительных условий платинирования, мы при таком вторичном опыте имели всегда плотную однородную поверхность. Бархатистые электроды,

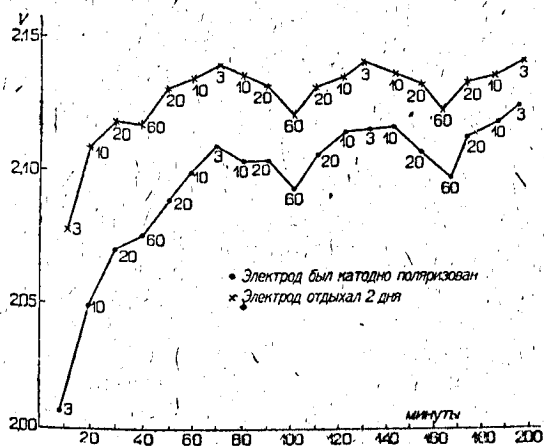


Рис. 7. Изменение во времени Pot платинированной платины при измененной силе тока.

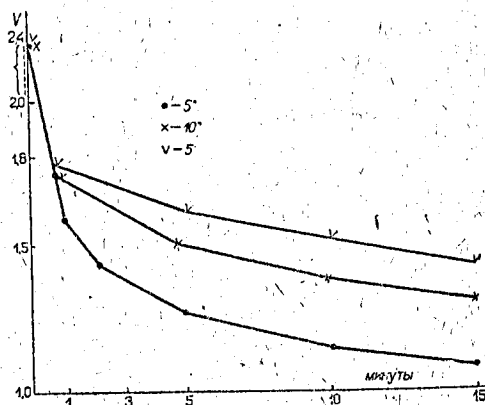


Рис. 8. Кривые деполяризации платины после поляризации D_k 0,030.

получаемые при продолжительном платинировании всегда через некоторое время после анодной поляризации принимали иной вид, становились более однородными.

S_p в этих опытах не испытывал никакого изменения, потенциалы же, как это видно из кривых, весьма сильно отличаются друг от друга.

ТАБЛИЦА 3.

Изменение S_p при 20 миллиамперах.

Опыт I	2.285 V	2.315 V	2.319 V	2.328 V	2.328 V	2.328 V
Опыт II	2.315 »	2.317 »	2.320 »	2.316 »	2.316 »	2.316 »
Минуты	20'	40'	90'	100'	140'	160'

2. Кривые деполяризации, снятые без коммутатора. Отличие величины S_p от Pot особенно наглядно видно в тех случаях, когда электрод подвергался весьма короткой поляризации (5 сек. — 15 сек.). Оказывается (см. рис. 8), что независимо от времени поляризации S_p соответствующих электродов весьма близки друг к другу, в то время как кривые деполяризации отличаются друг от друга. Чем короче поляризовался электрод, тем быстрее падает величина потенциала. Кроме того при получении кривых деполяризации необходимо всегда иметь в виду внешний вид поверхности исследуемого электрода. Мы уже отмечали, что платинированные электроды, имеющие бархатистый вид, имеют замедленный рост потенциала, обратно падение потенциала по размыканию тока происходит также медленно (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 4.

Кривые деполяризации в минутах.
После 10' анодной поляризации. $D_k 0,030 \text{ A/cm}^2$.

	№ 1	№ 2	№ 3
	Бархатистые поверхн. Продолжит. платин. $Sp = 2.01 \text{ V}$	Норм. платин. $Sp = 2.09 \text{ V}$	Гладкий $Sp = 2.4 \text{ V}$
15'	1,85	1,81	1,8
30'	1,81	1,70	1,70
1'	1,79	1,62	1,65
5'	1,73	1,54	1,5
15'	1,56	1,37	1,4
30'	1,54	1,27	1,3

3. Ruhe потенциал и кривые деполяризации. Во всех опытах, связанных со снятием кривых деполяризации, при изучении зависимости Pot и Sp от силы тока мы измеряли величину Ruhe Pot, т. е. того потенциала, который имеет электрод, перед тем как подвергнуться поляризации.

Нас интересовал вопрос о возможной связи Ruhe Pot с состоянием поверхности электрода, а также вопрос о том, в какой мере измеренная величина потенциала может определять течение процесса при последующей поляризации. Казалось вполне вероятным, что высокие величины Ruhe Pot приведут к более быстрому установлению величины Pot, характерной для исследуемой плотности тока.

Во всяком случае, начальные величины потенциала должны были бы иметь более высокую величину чем в случае низких величин Ruhe Pot. Многочисленные сопоставления величин Ruhe Pot с кривыми роста потенциалов и кривыми деполяризации привели нас к заключению о полном отсутствии какой-либо связи Ruhe Pot, с последующим состоянием электрода при поляризации. Сплошь и рядом мы имели высокие величины Ruhe Pot и весьма низкие начальные величины Pot при поляризации. Ruhe потенциал—чрезвычайно колеблющаяся величина, причем пока к сожалению, почти ничего неизвестно о том, в зависимости от каких условий эта величина меняется. Один фактор нам все-таки установить удалось—это влияние катодной поляризации. Мы уже отмечали, что после катодной поляризации величина Sp достигает величины даже большей чем при поляризации в отсутствие Vorgeschichte. Совершенно также ведет себя и Ruhe Pot. Катодно поляризованный электрод, будучи помещен в раствор $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{1}{1} \text{ N}$, принимает через некоторое время, зависящее от состояния поверхности (быстрее на гладкой), значительно более положительную величину, чем имеет Ruhe Pot в обычном состоянии. С течением времени этот высокий положительный Ruhe Pot становится менее положительным, принимая обычную для платины величину.

Обсуждение полученных результатов.

Данные, полученные при изучении анодной поляризации платинированной платины в общем схожи с опытами с гладкой платиной; однако имеется и существенная разница, обусловленная наличием у платинированной платины огромной действующей поверхности, во много раз превышающей измеренную обычным способом. Влияние Vorgeschichte на платинированную платину играет значительно большую роль, нежели на гладкую платину. Если отдых на гладкой платине был весьма непродолжительный, то на платинированной мы видим, что время отдыха для получения воспроизводимых величин потенциала может достигать недели, не отражаясь в то же время на величине Sp. Последний однако далеко неодинаков у впервые поляризованного электрода и уже подвергавшегося анодной поляризации. В последнем случае Sp всегда выше. Катодная поляризация позволяет быстро получить вполне воспроизводимые величины потенциалов. Sp так же, как и на гладкой платине, после катодной поляризации растет весьма быстро и достигает более высоких величин, нежели при обычной поляризации.

Наконец влияние плотности тока на Pot электрода платинированной платины ничем не отличается от гладкой. Полученные результаты позволяют еще раз подтвердить наличие разницы между природой Sp и Pot; последний, конечно, входит в величину Sp, но высокое значение последнего находится в связи с процессами, на потенциале не отражающимися.

Изучая гладкую платину, мы пришли к заключению, что оксидная теория, определяющая зависимость потенциала электрода от тех или иных образующихся или исчезающих оксидов, не может объяснить весь комплекс наблюдающихся явлений. В особенности неясной остается с точки зрения оксидной теории наблюдавшаяся зависимость между плотностью тока и потенциалом. Данные, полученные на платинированной платине, также подтверждают невозможность принимать оксидную теорию, как решительно все объясняющую. Величины Sp, чрезвычайно быстро устанавливавшиеся на гладкой платине, имеют тенденцию на платинированной платине ползти вверх. Однако этот рост на платинированной платине находится в самой тесной зависимости от Vorgeschichte электрода. Мы видели, что тот рост чрезвычайно сильно зависит от величины поверхности платинированной платины. Так, напр., продолжительное платинирование образует бархатистую поверхность; последняя способствует образованию низкого Sp, при этом медленно возрастающего во времени, особенно при низкой плотности тока (см. рис. 4). Абсолютная величина Sp здесь весьма мало отличается от потенциала. Однако при последующем снятии кривых роста Sp и Pot на электроде, уже подвергавшемся анодной поляризации, мы сразу получаем величину Sp, по абсолютной величине отличающуюся от свежее платинированной платины. Поляризация при высокой плотности тока приводит к тому же резкому повышению Sp, только значительно быстрее, чем при низкой плотности тока. Полученный Sp на платинированной платине, подвергавшейся сводной поляризации, отличается сравнительно мало, а в некоторых случаях и совсем не отличается от Sp, полученного на гладкой платине. Анодная поляризация на платинированной платине всегда приводит к уплотнению поверхности, если даже вначале она и имеет губчатый характер, так что рост Sp находится в самой тесной связи с состоянием поверхности. Низкие величины Sp, получаемые на свежее платинированной платине, говорят за то, что в начале электролиза, когда поверхность огромная, нет условий для образования газовой пленки, которая рассасывается по мере возникновения, и Sp, зависящий от омического сопротивления пленки, низкий. Однако при дальнейшей анодной поляризации происходит окисление поверхности платинированной платины. Отравление платины анодной поляризацией при катализе перекиси водорода, получение при продолжительном электролизе видимых окислов платины дает возможность предположить, что свежее платинированная платина к окислению особенно чувствительна. Поверхность платины покрывается тонким слоем окисла, выравнивается, становится более гладкой; подобное изменение поверхности создает более благоприятные условия для возникновения газовой пленки, а следовательно и росту Sp. Образование этой пленки окиси однако вовсе не определяет величины потенциала.

Катодная поляризация также действует неодинаково на Pot и Sp, последний, как это было и ранее с гладкой платиной, всегда дает быстрый рост (см. рис. 2). Подобный рост Sp после катодной поляризации, по видимому, также связан с быстрым окислением свежей поверхности платины, что связано с образованием более гладкой поверхности, облегчающей возникновение высокого Sp.

Обращаясь к кривым деполяризации, мы видим, что на платинированной платине также, как и на гладкой, наблюдается загадочная зависимость Pot от плотности тока. Чем выше плотность тока, тем ниже оказывается потенциал. Sp, как мы видели, ведет себя иначе, возрастая и убывая с повышением и понижением плотности тока.

Обратная зависимость потенциала от плотности тока устанавливается не сразу как на гладкой платине, так и на платинированной платине; однако в последнем случае предварительный период анодной поляризации значительно больше, нежели у гладкой платины, и находится в тесной связи с состоянием поверхности (глад-

кая, бархатистая). Это обстоятельство лишь указывает, что явления, происходящие на платинированной платине, значительно сложнее, чем на гладкой. Зависимость потенциала платинированной платины от отдыха (рис. 1), изменение потенциала во времени, особенно при высокой плотности тока (рис. 3), наконец влияние различного платинирования (рис. 4), обнаруживаемое особенно резко при малых плотностях тока, говорит за большую сложность наблюдающихся процессов.

Повидимому, процессы, происходящие при выделении кислорода на платинированной платине, сводятся к следующим стадиям:

1. Первичный процесс окисления, приводящий к образованию низших окислов платины, делающих поверхность электрода значительно менее шероховатой. Этот процесс (рис. 4) протекает медленно, при низких плотностях тока. Пока не образовалась такая пленка окиси, получить воспроизводимые результаты изменения потенциала во времени совершенно невозможно. На гладкой платине, благодаря однородной поверхности, повидимому и с трудом окисляющейся, величины S_p и Pot при всех плотностях тока вполне воспроизводимы.

2. Второй процесс, определяющий изменение потенциала — диффузия кислорода внутрь электрода. Рост потенциала зависит от накопления атомарного кислорода на поверхности платины, — концентрация же кислорода на поверхности будет зависеть от вышеуказанных двух процессов: окисления с одной стороны и диффузии внутрь — с другой.

Процесс окисления несомненно происходит: он повидимому связан с изменением каталитических свойств платины, наприм. явление отравления при катализе H_2O_2 ¹ платиной, подвергавшейся анодной поляризации. Процесс же диффузии также имеет место, на это указывает значительно более медленная деполяризация анодно поляризованной платинированной платины, по сравнению с гладкой.

Окисленная платинированная платина представляет поверхность, на которой уже происходит накопление атомарного кислорода. Во всяком случае диффузия внутрь здесь уже происходит значительно медленнее и мы имеем условия, приближающиеся к таковым на гладкой платине. Обратная зависимость потенциала от плотности тока повидимому связана с ускорением молизации кислорода — явление, дающее сравнительно небольшое изменение потенциала, причем при достаточно высоких потенциалах, т. е. когда концентрация кислорода на поверхности электрода велика. Ускорение же молизации происходит лишь тогда, когда созданы благоприятные условия для поглощения кислорода поверхностью платины. Если этих условий нет, никакого падения потенциала с повышением плотности тока не происходит — и потенциал, независимо от плотности тока, ползет вверх.

Длительный период такого первичного процесса на платинированной платине, находящийся в тесной связи с состоянием поверхности, говорит в пользу подобного объяснения.

В ы в о д ы .

1. Изучено поведение платинированного платинового анода коммутаторным методом.

2. Vorgeschichte электрода (отдых, катодная, анодная поляризация, состояние поверхности и др.) сильно отражаются на величинах S_p и Pot . Установлены условия, необходимые для получения воспроизводимых результатов.

3. Кривые деполяризации обнаруживают обратную зависимость между плотностью тока и потенциалом также, как и на гладкой платине.

4. Величина S_p связана с омическим сопротивлением газовой пленки, образование которой зависит от состояния поверхности электрода.

5. Величина потенциала зависит от накопления на поверхности электрода электро-моторно-активного кислорода.

¹ Труды Научно-исследов. ин-та химии 1925 г. 31 стр. Шпитальский и Каган. Гетерогенный катализ и электр. поляризация.

6. Анодная поляризация связана двумя процессами, протекающими одновременно — окисление и накопление кислорода.

Образованием окиси платины не могут быть объяснены наблюдающиеся при анодной поляризации высокие потенциалы.

7. Величина Ruhe Pot сильно колеблется в различных опытах и не отражает собой действительного состояния поверхности, от состояния которой зависит то или иное изменение потенциалов при поляризации.

Поступило в Редакцию
16 февраля 1931 г.