

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛАДКИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ
ОСАЖДЕННЫХ СЛОЕВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

И. И. Жуков

Лаборатория физической и коллоидной химии Ленинградского государственного университета

В некоторых случаях обычный водородный электрод, а именно платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью, при измерении концентрации водородных ионов обнаруживает то неудобство, что для достижения равновесного потенциала требуется весьма значительное время. Это можно наблюдать при измерении pH в незабуференных и малозабуференных растворах, в растворах желатины и других белковых веществ вблизи изоэлектрической точки, в почвенных вытяжках и т. п. С целью отыскания электрода, который не обладал бы указанным недостатком и в то же время давал бы надежные результаты, нами уже давно был предпринят ряд опытов по подробному изучению различных иных электродов, которые позволили бы заменить обычный электрод с платиновой чернью.¹ В значительной своей части основные опыты были проведены студентом Ленинградского государственного университета Э. Б. Штернин, затем установленная при этих опытах методика изготовления электродов особенно тщательно была проверена на различных объектах Л. А. Покровским. В настоящее время имеющийся в нашем распоряжении материал позволяет нам с определенностью высказаться относительно приготовления и свойств нескольких комбинаций электродов, которые, по нашему мнению, в ряде случаев являются более удобными по своему применению, чем обычный платиновый электрод, покрытый платиновой чернью.

В чрезвычайно обширной литературе, которой мы обладаем по вопросу об измерении концентрации водородных ионов при самых разнообразных условиях, мы встречаемся с рядом статей, в которых затрагивается вопрос о применении различных водородных электродов, которые обнаруживали бы как быструю установку равновесного потенциала, так и хорошую его воспроизводимость. Однако в этих статьях, по большей части, отсутствует систематическая проработка вопроса и не дается категорического ответа, какой же электрод следует предпочитать обычному электроду с платиновой чернью.

В наших исследованиях мы исходили из следующих соображений: прежде всего, мы считали необходимым тщательно выяснить вопрос относительно влияния на скорость установки потенциала химической природы черни. Для этой цели Э. Б. Штернин был произведен большой ряд измерений pH в стандартном ацетатном буфере с платиновыми пластинками и проволочками, покрытыми платиновой, палладиевой, родиевой и иридиевой чернью. Как и следовало ожидать, все они дали одинаковые потенциалы, но кроме того, что было несколько неожиданно, с несомненностью удалось установить, что природа черни не влияет сколько-нибудь значительным образом на скорость установления потенциала.

Как по нашим опытам, так и по тем данным, которые разбросаны в литературе, можно считать установленным, что слой черни не должен быть слишком

¹ Предварительное сообщение. Nature 2, 14 (1927).

толст, так как это ведет к более медленной установке потенциала. Можно думать, что при значительной толщине слоя требуется довольно продолжительное время для того, чтобы установилось равновесие растворенного в металле водорода с измеряемым раствором. Кроме того, быть может, играет роль также и то, что требуется время для того, чтобы платиновая чернь, насыщенная водородом, пришла в равновесие с платиновой пластинкой или проволокой, на которой она нанесена.

Мы решили исследовать вопрос, нельзя ли достигнуть благоприятных, в смысле скорости установки, результатов, во-первых, применяя не поглощающую водород подкладку и, во-вторых, нанося на нее возможно тонкий слой платинового металла.

Первые наши опыты были поставлены с „зеркальными“ электродами, приготовленными по методу, описанному Westhaver'ом.¹ Электроды эти готовятся следующим образом: 0,3 г хлористого иридия растворяют в 1 см³ абсолютного спирта, насыщенного В₂О₃, смешивают с 1 см³ венецианского терпентина и с 2 см³ лавандового масла. Смесь эту наносят тонким слоем на слегка оттянутый и запаянный конец стеклянной трубки, который осторожно прогревают над пламенем спиртовой лампы, а затем обжигают в том же пламени. При этом образуется тонкий зеркальный слой иридия. Лучше пользоваться иенским стеклом, так как слой иридия к нему гораздо плотнее прилипает. В стенку трубки предварительно впаивают тонкую платиновую проволоку для контакта между зеркальным слоем и ртутью, которую помещают внутрь трубочки. Проволока должна быть впаяна выше того уровня, до которого опускается электрод в жидкость.

Электрод этот дает чрезвычайно быструю установку потенциала — время установки его измеряется тем временем, которое нужно, чтобы установить нулевую точку на потенциометре. Он дает одинаково хорошие результаты, как в буферных растворах, так и в незабуференных растворах, напр., в растворах HCl, нейтральных солей и т. п. Показания его в точности совпадают с обычным электродом, покрытым платиновой чернью. Такие электроды сохранялись на воздухе в течение нескольких месяцев без всякого изменения своих свойств. Попытки приготовить подобные же электроды с зеркалом из платины не дали положительных результатов. Исходя из того, что зеркальный иридиевый электрод, несмотря на его положительные свойства, представляет известные трудности в отношении его приготовления, а также вследствие малой доступности солей иридия, мы направили далее наше внимание на другой тип электродов, а именно на электроды, состоящие из платиновой пластинки, электролитически покрытой золотом и поверх его слоем электролитически осажденной платины, иридия, родия или палладия.

Указания на хорошие свойства подобного электрода, покрытого поверх золота металлическим иридием, мы находим в работе Льюис, Брайтон и Себастиан,² а также у Бинс и Гамметт,³ применявших золоченый электрод, покрытый гладкой платиной.

Техника приготовления таких электродов весьма несложна и сводится к следующему.

Из платиновой жести, лучше не бывшей в употреблении, вырезывается пластинка в 0,5—1 см², к ней приваривается платиновая проволочка, которая обычным путем плавляется в стеклянную трубочку. Пластинка промывается теплой хромой смесью и дистиллированной водой. Затем пластинка электролитически покрывается тонким слоем золота. Раствор для золочения содержит 2 г хлорного золота в 100 см³ воды и столько цианистого калия, чтобы первоначально выпавший осадок перешел в раствор. Плотность тока при золочении 0,2—0,3 mA на 1 см². Продолжительность золочения 10—15 минут. При этих условиях пластинка, как правило, покрывается совершенно ровным блестящим слоем золота. Иногда попадают пластинки, часть которых, несмотря ни на какую предварительную очистку, по неизвестной

¹ Zts. f. phys. Chem. 51, 90 (1905).

² Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 2245 (1917).

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1215 (1925).

причине не покрывается золотом, — такие пластинки не пригодны для дальнейшего покрытия платиновыми металлами. Покрытие платиновыми металлами производится из приблизительно 3% растворов $PtCl_4$, $IrCl_4$, $PdCl_4$ или $RhCl_3$, при плотности тока около 0,5 мА на $см^2$, причем покрытие платиной и палладием продолжается около 30 минут, родием же и иридием от 4—6 час. до 10—12 час. При этом получающиеся слои являются совершенно блестящими, гладкими и в случае Pt и Pd имеют серебристый цвет, в случае Ir и Rh — серо-стальной.

При кратковременном (10—15 мин.) покрытии платиной слой настолько тонок, что слой золота через него просвечивает, и пластинка имеет фиолетовый оттенок.

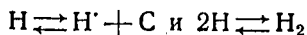
Применяемые соли должны быть совершенно чистыми, не должны содержать посторонних электролитов и по возможности быть свободными от избытка кислоты. Большой ряд наблюдений, проделанный с различными буферными растворами, растворами желатин и белков, с почвенными вытяжками и с незабуференными растворами соляной кислоты, а также нейтральных солей, показал, что потенциал водородного электрода, покрытого гладким слоем платинового металла, устанавливается скорее, чем покрытого платиновой чернью.

В качестве резкого примера можно привести электрометрическое титрование кислого 2% раствора желатин, произведенное Г. А. Ланским. В то время как титрование с покрытым платиновой чернью электродом потребовало 5 час. 30 мин., титрование с электродом, покрытым гладкой платиной, заняло всего лишь 35 мин., причем совпадение кривых по отдельным точкам $\pm 0,03$ pH.

Подобно тому как в случае черней мы не могли обнаружить существенной разницы в скорости установки потенциала для различных металлов, мы не могли установить влияния природы металла равным образом и в случае гладких слоев. Исходя из большей доступности платины и легкого ее осаждения из раствора хлорной платины, во всех тех случаях, где требуется более быстрая установка электрода, можно рекомендовать применение платинового электрода, покрытого сверх золота гладкой платиной. На применимость электродов, покрытых гладкой платиной, при определении pH в незабуференных растворах указывают также Kolthoff и Kameda.¹ Однако, их наблюдения не сходятся с нашими в том отношении, что они указывают на очень легкую отравляемость такого электрода. При длительном хранении (в дистиллированной воде до 2½ мин.) электроды, покрытые гладкими слоями, независимо от металла начинают обнаруживать более медленную установку потенциала. Иногда при этом помогает промывка их хромовой смесью, но обычно лучше бывает снять слой платины и золота в слабом растворе царской водки и вновь повторить операцию их покрытия.

Чрезвычайно быстро устанавливающийся потенциал обнаруживают не только покрытые серебристым блестящим слоем платины пластинки, но и пластинки, покрытые поверх золота настолько тонким слоем, что последнее просвечивает фиолетовым оттенком. По всей вероятности, столь быструю установку электродов, покрытых поверх золота гладким слоем платины и других платиновых металлов, приходится объяснить тем, что в очень тонком слое плотного металла гораздо скорее устанавливается равновесие с раствором, чем в случае черни. Кроме того, играет известную роль и то, что подкладка ничтожно мало поглощает водород в противоположность обычно применяемой платине, что также способствует более быстрому достижению равновесия в системе, образующей электрод.

Та большая скорость, с которой на гладких электролитических нанесенных слоях платиновых металлов протекает реакция



в случае применения их в качестве водородных электродов, навела нас на мысль применить тот же метод покрытия электродов и при измерении электропроводности. Нами был изготовлен ряд сосудиков для электропроводности с различной емкостью,

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 821 (1931).

причем в совершенно аналогичных сосудиках электроды покрывались золотом и поверх него гладким слоем платинового металла или обычным способом платиновой чернью. Опыты определения электропроводности дистиллированной воды и КСl в разбавлениях от 2-н. до $\frac{1}{256}$ -н. показали, что хорошо покрытые гладкой платиной

поверх золота электроды дают значительно более резкий минимум, чем покрытые обычным путем платиновой чернью; например, в 2-н. КСl платиновая чернь давала расплывчатый минимум в пределах более 1 см на линейке; гладкая же платина давала минимум в пределах менее 1 мм. При разбавлениях, где чернь давала минимум в пределах 3 мм, гладкая платина давала резкое исчезновение звука в телефоне в определенной точке. Очень близкие к платине результаты дали также и гладкие слои родия и иридия. Палладиевые гладкие слои, наоборот, дали очень неблагоприятные результаты — минимум был очень расплывчат, не лучше, чем тот, который получается при ничем не покрытой вальцованной платине. Через некоторый промежуток времени (две-три недели) поверхность электродов испытывает какое-то изменение, так как было замечено, что такие электроды начинают давать несколько худший минимум, чем свежесготовленные.

Нам кажется, что электроды, покрытые гладкой платиной, могут найти себе применение в тех случаях, когда желательно избежать значительной адсорбции из растворов, которая может идти на платиновой черни, а также при измерении электропроводности в растворах, дающих плохой минимум.

То обстоятельство, что гладкая электролитически осажденная платина ведет себя чрезвычайно похоже на платиновую чернь, несмотря на то, что последняя на квадратный сантиметр (измеренной поверхности) электрода обладает гораздо большей поверхностью, дало нам мысль поставить опыты по изучению перенапряжения на таких гладких слоях. Опыты эти были проведены И. Н. Бушмакиным.

Опыты по определению перенапряжения велись в 0,2-н. H_2SO_4 , причем потенциометрически определялась разность потенциалов между изучаемым катодом и водородным электродом, покрытым платиновой чернью; потенциал последнего принимался при этом за нуль.

В следующей таблице приведена зависимость между плотностью тока и напряжением на катоде, причем катодом служили покрытые по золоту электролитически осажденной гладкой платиной пластинки. При этом толщина пленки осажденной платины варьировалась в значительных пределах. Для сравнения приведены также данные для гладкой жести и платиновой черни.

Плотность тока в амперах на $см^2 \times 2$	Н а п р я ж е н и е									
	Толщина слоя гладкой платины								платин. жесьть	платин. чернь
	0,0064 μ	0,027 μ	0,054 μ	0,108 μ	0,216 μ	0,324 μ	0,648 μ			
0,00075	0,006	0,010	0,007	0,006	0,010	0,010	0,008	0,105	0,009	
0,001	0,018	0,012	0,009	0,008	0,011	0,011	0,010	0,132	0,010	
0,002	0,051	0,016	0,013	0,012	0,015	0,015	0,015	0,163	0,016	
0,003	—	0,020	0,016	0,016	0,018	0,018	0,019	0,202	0,019	
0,004	0,171	0,026	0,018	0,017	0,020	0,020	0,021	0,238	0,021	
0,007	0,277	0,028	0,021	0,020	0,023	0,025	0,025	0,314	0,024	
0,01	0,366	0,040	0,023	0,023	0,026	0,028	0,027	0,349	0,027	

Толщина слоя электролитически осажденной платины определялась рядом особо поставленных опытов, путем осаждения платины на пластинке в $7,46 см^2$, причем определялся вес ее за определенное время при данной плотности тока. Вычисление толщины слоя велось в предположении, что платина садится совершенно плотным слоем. Эти данные служили и для суждения о толщине слоя платины при пластинках в $1 см^2$, применявшихся для опытов по перенапряжению.

Как можно видеть из приводимой выше таблицы, перенапряжение на электролитически осажденной гладкой платине практически равно перенапряжению на платиновой черни и гораздо меньше, чем на гладкой поверхности вальцованной свежей платиновой жести, когда толщина слоя осажденной гладкой платины достигает определенной величины. При очень тонких слоях, когда, быть может, покрытие золота не совершенно полно, или не образовалось достаточного числа активных центров, перенапряжение выше, чем у черни, в особенности при значительных плотностях тока, но при дальнейшем утолщении слоя перенапряжение достигает определенной величины и далее от толщины слоя не зависит.

Если принять во внимание, что для одного и того же металла перенапряжение меньше на шероховатой поверхности, чем на гладкой, то можно сделать из вышеприведенных данных по перенапряжению тот вывод, что одинаковое перенапряжение, считая на 1 см^2 измеренной поверхности пластинки, покрытой платиновой чернью или электролитическим гладким слоем, может быть объяснено либо большей активностью активных центров в случае электролитической гладкой платины, либо большим их числом на единицу поверхности, ибо очевидно, что на 1 см^2 пластинки поверхность, образуемая чернью, во много раз больше поверхности гладкого электролитического слоя.

Когда эта работа была закончена и приготовлена к печати, появилась статья О. Эрбахера¹ по вопросу „О методе абсолютного определения активной поверхности благородных металлов“. Метод этот основывается на том, что на активных местах платины происходит обмен между атомами водорода и ионами более благородных металлов.

Приводимые Эрбахером результаты вполне подтверждают и объясняют полученные нами с гладкими электролитическими слоями результаты. Для гладкой платиновой жести, так как она получается от фирмы Гереус, Эрбахер нашел, что активная поверхность составляет от $\frac{1}{5}$ до $\frac{1}{30}$ измеренной поверхности.

Для обработанной наждаком платины (независимо от крупности наждака) получены были следующие соотношения:

Измеренная поверхность 1 см^2	Действительная поверхность $2,526 \text{ см}^2$	Активная поверхность $2,17 \text{ см}^2$
--	--	---

т. е. активная поверхность обработанной наждаком платины более чем вдвое превышает измеренную поверхность и составляет около 85% действительной поверхности.

Для покрытой гладкой платиной путем электролиза (2,5% раствор H_2PtCl_6 при 4 V и 0,015 A) платины было найдено:

Продолжительность платинирования в минутах	Активная поверхность в см^2 (измеренная)
10	1,377 см^2
60	9,93
157	17,8
	23,2

т. е. активная поверхность в десять раз больше, чем измеренная по сравнению с платиной, обработанной наждаком.

Опыты Эрбахера подтверждают, как можно видеть, не только высказанное нами положение о большой активности электролитических слоев платины, но и наши данные, полученные при изучении перенапряжения, относительно возрастания активности с утолщением отложенного слоя.

Поступило в Редакцию
21 мая 1933 г.

¹ Zts. f. phys. Chem. 163, 231 (1933).