

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ГЛАДКИХ СЛОЕВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

И. И. Жуков, А. А. Глаголева и В. И. Струкова

То чрезвычайно большое сходство, которое в электрохимическом отношении обнаруживают электролитически осажденные слои платиновых металлов с соответствующими чернями, навело нас на мысль поставить опыты по сравнительному изучению каталитических свойств гладких электролитических слоев платиновых металлов и черней.

Ряд предварительных опытов по катализу реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, а также опытов, проведенных аспиранткой А. Я. Павлушиной по катализу реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$, показали, что электролитически покрытые гладкой платиной по золоту платиновые пластинки близки по каталитическим свойствам с пластинками, покрытыми платиновой чернью. То же самое явление было обнаружено и для реакции каталитического разложения перекиси водорода. Последняя реакция была нами подробно изучена, и настоящая статья и посвящена полученным нами при этом результатам.

Мы ставили перед собой задачу, во-первых, сравнить каталитическую активность черной платины, иридия, родия и палладия с каталитической активностью электролитически нанесенных гладких слоев тех же металлов, во-вторых, исследовать зависимость каталитической активности гладких слоев от их толщины. Электролитическое покрытие гладкими слоями по золоту велось методом, описанным в предыдущем сообщении.

Опыты по каталитическому разложению перекиси водорода велись в кварцевом стакане, емкостью в 200 см^3 , в котором помещалась мешалка и на строго определенном расстоянии от нее испытываемая пластинка. Мешалка, покрытая слоем парафина, была соединена со счетчиков оборотов, и все опыты велись при 360 оборотах мешалки в минуту. Стакан помещался в водяном термостате с электрическим регулятором, причем все опыты проводились при 20° . Для опыта в стакан помещалось 150 см^3 раствора перекиси водорода, из которых, по мере хода реакции, пипеткой в 2 или 3 см^3 , отбирались через определенные промежутки пробы и титровались 0,1-н. раствором KMnO_4 .

Измеренная площадь платиновой пластинки, на которую наносились слои черней или гладких электролитических слоев составляла $2 \times 10,15\text{ см}^2$.

Константа реакции вычислялась по уравнению для реакции первого порядка

$$0,343 K = \frac{1}{\Delta t} \lg \frac{a_1}{a_2},$$

где a_1 и a_2 — количество см^3 раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование двух последовательных проб перекиси водорода, Δt — время в минутах между двумя взятыми пробами.

При этом были получены следующие данные для констант скорости разложения перекиси водорода для пластинок, покрытых различным образом (см. табл. справа).

Платиновая чернь

Δt	$\text{см}^3\text{ KMnO}_4$	0,343 K
0	10,10	—
5	9,50	0,0096
5	8,50	0,0096
5	7,65	0,0097
5	6,80	0,0096
5	6,10	0,0094

Электролитически осажденный гладкий слой платины

Первый опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	11,21	—
5	10,15	0,0098
5	9,09	0,0096
5	8,14	0,0096
5	7,35	0,0095

Второй опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	11,22	—
5	9,30	0,0083
5	8,47	0,0083
5	7,63	0,0083
5	6,90	0,0088

Иридиевая чернь

Первый опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	11,0	—
5	9,94	0,0088
5	9,06	0,0081
5	8,20	0,0086
5	7,45	0,0084

Второй опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	10,95	—
5	9,87	0,0092
5	8,83	0,0095
5	8,00	0,0090

Электролитически осажденный гладкий слой иридия

Первый опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	10,8	—
5	9,75	0,0089
5	8,80	0,0089
5	7,95	0,0088
5	7,28	0,0080
5	6,64	0,0080

Второй опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	10,75	—
5	8,78	0,0090
5	7,95	0,0086
5	7,17	0,0089
10	5,85	0,0088

Родиевая чернь

Первый опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	10,8	—
5	9,80	0,0086
5	8,77	0,0095
5	7,85	0,0094
5	6,97	0,0094

Второй опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	10,72	—
5	9,70	0,0087
5	8,81	0,0086
5	7,97	0,0086
5	7,16	0,0093

Электролитически осажденный гладкий слой родия

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	11,17	—
5	10,40	0,0062
5	9,72	0,0060
5	9,23	0,0048
5	8,74	0,0045

Палладиевая чернь

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	10,80	—
5	9,64	0,0100
5	8,55	0,0102
5	7,57	0,0103

Электролитически осажденный гладкий слой палладия

Первый опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	11,28	—
5	11,13	—
5	11,13	—
5	11,13	0,00116
5	10,97	0,00163
5	10,93	0,00120

Второй опыт

Δt	$см^3$ $KMnO_4$	0,4343 К
0	11,27	—
5	11,05	0,00171
5	11,03	0,0002
5	10,99	0,0002
5	10,95	0,0014

(Пластика темнела и приобретала желтоватый цвет)

Сопоставление вышеприведенных констант скоростей показывает, что каталитическая активность как черной, так и электролитически осажденных гладких слоев практически одинакова, считая на измеренную поверхность пластинки, за исключением родия, у которого чернь обладает несколько большей активностью, и палладия, у которого электролитически осажденный слой претерпевает какое-то повидимому глубокое изменение и является весьма мало активным.

Интересно то, что на основании данных по электропроводности гладкие слои палладия также отличаются по своим свойствам от гладких слоев других платиновых металлов.

На второй вопрос—относительно влияния толщины электролитического слоя на его каталитическую активность—дают ответ опыты, поставленные студ. В. И. Струковой.

С этой целью на предварительно покрытую золотом пластинку последовательно электролитически наносились гладкие слои платины и после нанесения каждого слоя, вышеописанным способом, определялась константа скорости разложения перекиси водорода. При этом были получены следующие данные (см. опыт 1).

В следующем опыте велся учет количества осевшей платины путем взвешивания пластинки после каждого повторного платинирования. Это дало возможность вычислить толщину повторно наносимых слоев платины, принимая, что она садится совершенно плотным слоем.

Первый опыт

(Общая поверхность пластинки—10,59 $см^2$)

Продолжительность платинирования	Сила тока	0,4343 К в среднем
22 мин.	5,5mA	0,0020
повторно 30 мин.		0,0031
1 час	5,5	0,0033

Второй опыт

(Общая поверхность пластинки — 7,48 см²)

Продолжительность платинирования при 5 мА	Вес пласт. в г	Общее количество осевшей Pt в г	Толщина слоев в см	0,4343 К в среднем
0 мин.	0,7145	—	—	—
22 "	0,7153	0,0008	0,000005	0,0018
повторно 30 мин.	0,7162	0,0017	0,000011	0,0028
" 1 час.	0,7180	0,0035	0,000021	0,0029
" 30 мин.	0,7189	0,0044	0,000027	0,0028
" 30 мин.	0,7197	0,0052	0,000032	0,0028

Эти опыты стоят в согласии с полученными нами результатами путем изучения перенапряжения, которые были приведены в предыдущей статье, и с уже цитированными данными Эрбажера,¹ и указывают равным образом на возрастание числа активных центров с увеличением времени платинирования при нанесении гладких слоев.

Поступило в Редакцию
31 мая 1933 г.

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