

Б. ЭРШЛЕР, Г. ДЕБОРИН и А. ФРУМКИН

О ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ. VI

В настоящей работе определена зависимость водородной и кислородной адсорбции платины от прокаливания и от отравления мышьяком.

Показано, что количество легко удаляемого водорода на поверхности платины уменьшается при прокаливании в H_2 . При кратковременном прокаливании в кислороде адсорбируется монокислородный слой O_2 . При комнатной температуре платина, смоченная щелочью, быстро адсорбирует кислород, смоченная же кислотой, медленно адсорбирует его. Отравление мышьяком вызывает уменьшение емкости платинового электрода в области водородной адсорбции и приводит к окислению Pt при более катодных потенциалах.

Определена зависимость кислородной адсорбции платины от длительности прогрева ее на воздухе.

Адсорбция водорода и кислорода на платине при высоких температурах

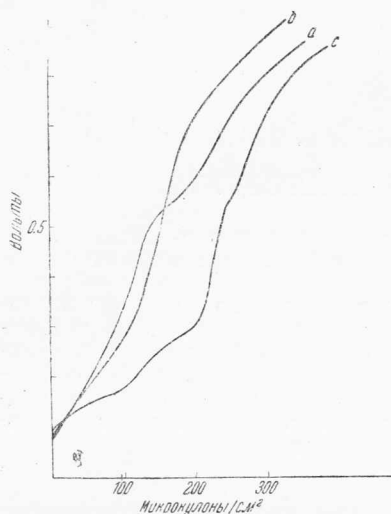
1

В одном из предыдущих сообщений ⁽¹⁾ мы нашли, что после прокаливания платины в водороде емкость ее при обратимом водородном потенциале, измеренная в 50-периодном токе, сильно уменьшается. В настоящем сообщении мы определили количество водорода, адсорбируемое на прокаленной в H_2 платине, пользуясь методом, описанным в предыдущем сообщении ⁽²⁾. Электролитом служил 1 N Na_2SO_4 , подкисленный серной кислотой и обескислороженный ¹. После прокаливании в водороде ² электрод (в виде проволоки диаметром в 1 мм и длиной 23 мм) помещался в сосудик, описанный выше ⁽²⁾ (по пути он не приходил в соприкосновение с воздухом); при этом электрод приобретал обратимый водородный потенциал. Для удаления небольшого количества H_2 , растворенного в жидкости, электрод подвергали осторожной анодной поляризации, при которой

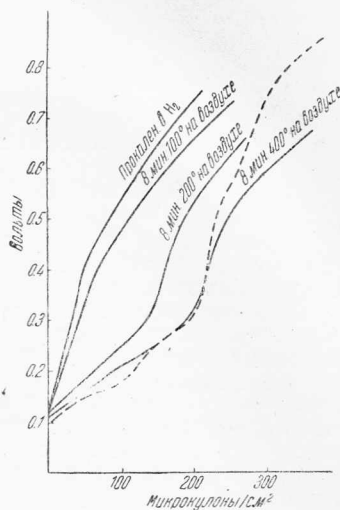
¹ Перекристаллизованный дважды Na_2SO_4 прокаливался до 800° и затем подвергался еще двукратной перекристаллизации. Приготовленный из него нормальный раствор помещался в сосуд с платиновым электродом, насыщался водородом, и электрод подвергали анодной поляризации током в 50 миллиампер. Поляризацию вели до тех пор, пока кислотность раствора не становилась равной $0.02N$.

² Приблизительно при $900^\circ C$.

потенциал его не превосходил 0.080 вольт относительно обратимого водородного. Когда потенциал электрода после перерыва поляризации переставал смещаться в катодную сторону, снимали обычную поляризационную кривую. Такая кривая изображена на фиг. 1 (кривая *a*). После этого электрод доводили катодной поляризацией до потенциала 0.080 V и вторично снимали кривую (кривая *b*). Затем



Фиг. 1



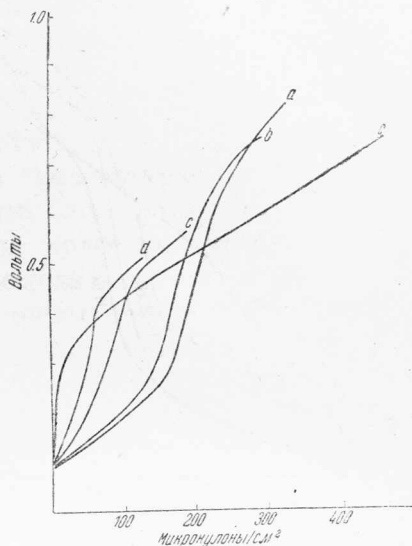
Фиг. 2

электрод подвергали энергичной анодной поляризации (выделение пузырьков кислорода) и снимали кривую *c*. Точно такая же кривая *c* получается в том случае, если электрод прокалить на воздухе. Сравнение этих кривых позволяет сделать следующий вывод: при прокаливании в водороде на поверхности электрода образуется некоторое количество весьма прочно связанного водорода, который начинает сниматься только при потенциале 0.55 V (кривая *a* имеет при этом потенциале задержку). При вторичном снятии кривой (кривая *b*) этот прочно связанный водород уже отсутствует. Наклон кривой *a* прокаленного в H_2 электрода («пассивного» — по терминологии, принятой в предыдущем сообщении) отличается от наклона кривой активного (кривая *c*) в области водородной адсорбции приблизительно в $2\frac{1}{2}$ раза¹. Это различие значительно меньше, чем найденное нами ранее (1). В связи с этим мы провели вторично измерение емкости этих обоих электродов в переменном токе. Эти

¹ Следует отметить, что те же кривые *a* и *b*, снятые в 1N HCl, также имеют различие наклонов в водородной области приблизительно в 2 раза, но прочно связанный водород кривой *a* в этом случае не наблюдается. Задержка на кривой *a* фиг. 1 в Na_2SO_4 не является равновесной и обусловлена медленностью снятия водорода. Поскольку посадка и снятие водорода в растворах хлоридов происходит скорее, чем в сульфатах, отсутствие этой задержки в 1N HCl вполне естественно объяснить большей скоростью процесса снятия водорода в этом электролите.

измерения были проведены чрезвычайно тщательно¹, и при этом мы не получили такой большой пассивации электрода, как в предыдущем сообщении. Емкость в водородной области для прокаленного в водороде электрода была на 30—40% меньше емкости для непрокаленного, причем кривые емкости обоих электродов были совершенно подобны. Повидимому, сильное понижение емкости, наблюдавшееся нами ранее на «пассивном» электроде в 50-периодном токе, обуславливалось замедлением посадки и снятия водорода из-за отравления электрода.

В связи с этим интересно привести результаты, полученные нами при работе в менее чистых условиях. Мы предварительно провели опыты, при которых электролит (подкисленный Na_2SO_4) не подвергался такой эффективной очистке, и, кроме того, водород не очищался в ловушке с жидким воздухом. Кривые, найденные в этих условиях, изображены на фиг. 2. После прокаливания электрода в водороде получается кривая, соответствующая весьма малой емкости в области водородной адсорбции. После прогревания на воздухе такого электрода кривая постепенно приближается по форме к нормальной кривой (т. е. к кривой *c*), но все же окисление электрода начинается значительно раньше.



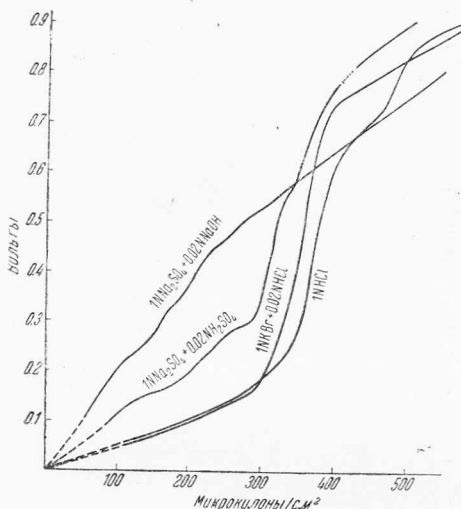
Фиг. 3

Мы специально исследовали вопрос о количестве яда, достаточного для отравления гладкого электрода, и о форме кривых отравленного электрода. Оказалось, что гладкий платиновый электрод чрезвычайно чувствителен к следам отравителя. В качестве последнего был выбран мышьяковокислый натрий. В сосудик наливался обычный электролит ($1N \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.02N \text{H}_2\text{SO}_4$), содержавший различные количества отравителя. Электрод доводили поляризацией до 0.080 В и, выдержав при этом потенциале 30—40 мин., снимали поляризационную кривую. Серия таких кривых изображена на фиг. 3. Здесь *a* — кривая неотравленного электрода; *b* — кривая в растворе, содержащем $0.85 \cdot 10^{-6}$ г яда в 1 см³. Так как объем жидкости, соприкасающийся с электродом в нашем сосудике, не превышает 5 мм³, то количество As, которое может адсорбироваться на электроде ($4 \cdot 10^{-9}$ г), составит примерно $\frac{1}{30}$ моноатомного слоя. И все же на кривой заметно более раннее окисление и небольшое уменьшение емкости в водородной области. В случае кривой *c*, количество As, содер-

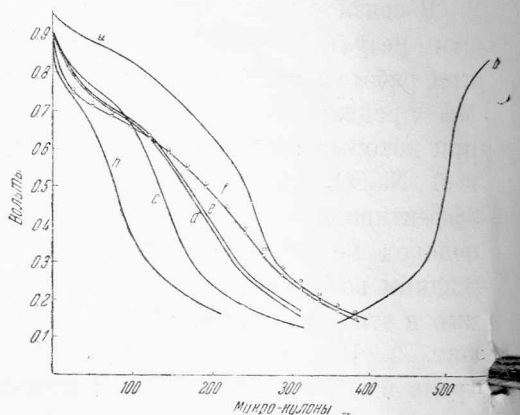
¹ Водород и жидкость весьма эффективно очищались.

жащееся в сосудике, соответствует $1/6$ монослоя. Форма кривой резко изменилась. Область водородной адсорбции слилась с областью двойного слоя в одну прямую, и загиб кривой, соответствующий началу окисления, начинается значительно раньше. После этого опыта в сосудик была налита свежая жидкость с той же концентрацией As. Отравление электрода при этом еще более усилилось (кривая *d*). Кривая *e* получена в условиях, когда количество As

в сосудике соответствовало 20 монослоям.



Фиг. 4



Фиг. 5

Подобные кривые для платинированного электрода впервые подробно изучены Шлыгиным, и результаты его работы будут вскоре опубликованы.

Здесь следует также отметить, что электрод, с которым проводились эти измерения, был предварительно сильно отравлен As; (первой по порядку была снята кривая *e*). Несмотря на многократное кипячение его после этого измерения в чистой щелочи и в царской водке, нам не удалось получить на нем совершенно нормальную кривую. Конечная кривая, полученная на нем, т. е. кривая *a* фиг. 3, при сравнении ее с кривой *c* фиг. 1 заставляет считать, что электрод при снятии этой кривой был еще несколько отравлен.

Поскольку была установлена чрезвычайно высокая чувствительность электрода к следам отравителей, мы считали нужным повторить снова в возможно чистых условиях измерения поляризационных кривых в различных электролитах, которые уже были нами помещены в предыдущем сообщении. Результаты этих измерений приведены на фиг. 4. Кривые эти повторяют прежние измерения. Заметное отличие обнаружилось в растворе HCl, где появилась новая не наблюдавшаяся ранее задержка около 0.7 V. Задержка эта воспроизводится при том же потенциале также и в случае обратного хода кривой (т. е. при катодной поляризации того же электрода). Физический смысл этой задержки пока не выяснен.

2

Мы воспользовались методом, описанным в предыдущем сообщении, для точного определения, с одной стороны, количества кислорода, адсорбируемого на поверхности гладкой платины, и, с другой, тех потенциалов, при которых происходит снятие этого кислорода. Использование поляризационных кривых для определения количества адсорбированного на металле кислорода было недавно осуществлено Эвансом и Малеем ⁽³⁾ в случае меди и железа. Эти исследования показали, что на меди и железе образуются весьма толстые пленки окислов.

В наших опытах электрод с поверхностью 0.74 см^2 подвергался окислению на воздухе при различных температурах и затем помещался в сосудик с обескислороженной жидкостью¹. Прогревание электрода велось в длинной кварцевой трубочке. Далее электрод помещали в сосудик и поляризовали катодно током $3.98 \cdot 10^{-7} \text{ А}$. Полученные при этом поляризационные кривые изображены на фиг. 5. Кривая *a* соответствует электроду, прогретому до $900^\circ \pm 30^\circ$ в течение 10 сек. Количество электричества, пропущенное через электрод для изменения потенциала от 0.98 до 0.11 V, составляет здесь 405 микрокулон. Если затем прервать поляризацию, то потенциал электрода начинает смещаться к анодным значениям, очевидно, вследствие того, что не весь кислород успел удалиться с поверхности при такой скорости поляризации (общая длительность поляризации 20 мин.). Однако величина такого смещения для электрода, прогретого в течение 10 сек., была не очень велика. Скорость этого смещения можно иллюстрировать приведенными в таблице цифрами.

Для того чтобы добиться полной устойчивости потенциала, приходится затратить в общей сложности еще 100 $\mu\text{С}$. Это количество электричества ($405 + 100 \mu\text{С}$) затрачено, очевидно, не только на снятие кислорода, но также и на посадку водорода и на зарядку двойного слоя. Для того чтобы измерить от-
дельно количество водорода и

заряд двойного слоя, мы поляризовали электрод анодно до потенциала 0.7 V, при котором уже начинается окисление ⁽²⁾. Полученная кривая также изображена на фиг. 5 (кривая *b*). Количество

Время после перерыва катодной поляризации (минуты)	Потенциал электрода (V)	
	прогретого 10 сек.	прогретого 120 мин.
0	0.111	0.111
1	0.113	0.117
2	—	0.127
4	0.117	—
7	0.119	—
11	0.122	—
13	—	0.164
14	0.123	—
19	0.125	—
23	—	0.210

¹ Весь объем жидкости, соприкасающийся с электродом в нашем сосудике при насыщении кислородом воздуха, содержит количество O_2 , эквивалентное 150 микрокулонам; для устранения и этой небольшой поправки мы заполняли сосудик каплей жидкости, предварительно обескислороженной азотом.

электричества, прошедшее при этом через электрод, составляло $192 \mu\text{C}$. Таким образом количество кислорода, адсорбированного за 10 сек. при 900° , эквивалентно $505 - 192 = 313 \mu\text{C}$, или в пересчете на 1 см^2 видимой поверхности $\frac{313}{0.74} = 420 \mu\text{C}$. Это составляет

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{420}{96480 \cdot 10^6} \cdot 6.06 \cdot 10^{23} = 1.32 \cdot 10^{15} \text{ атомов кислорода}$$

на 1 см^2 видимой поверхности, т. е. величину близкую к числу атомов Pt на 1 см^2 поверхности ($1.31 \cdot 10^{15}$).

Если восстановленный таким образом электрод вынести затем на воздух, промыть бидестиллатом и выдержать 5 минут, то он адсорбирует за это время количество кислорода значительно меньшее, чем монослой (см. кривую *c*). При длительной выдержке на воздухе (20 мин. кривая *d* и 20 час. кривая *e*) количество адсорбированного кислорода растёт, но все время остается менее моноатомного слоя. Наблюдение о медленном окислении платинированного платинового электрода на воздухе было сделано раньше Нестеровой, и результаты ее работы будут вскоре опубликованы. Мы сделали в связи с этим весьма существенное наблюдение.

Оказалось, что при снятии таких же кривых в щелочи¹ электрод, выдержанный после электролитического восстановления на воздухе в течение 2—3 мин., уже содержит моноатомный слой O_2 . Поскольку платина, вынесенная на воздух, смочена жидкостью, в которой проводилась поляризация, то, очевидно, состав этой жидкости оказывает существенное влияние на скорость окисления, именно в щелочи окисление происходит скорее, чем в кислоте или чистой воде. Для проверки этого положения были проведены следующие измерения.

Электрод прогревался 10 сек. при 900° и затем была снята кривая (она в точности соответствует кривой *a* фиг. 5). Затем электрод обмывался, выдерживался на воздухе 5 мин., и была получена кривая, соответствующая кривой *c*. Далее электрод был вынесен на воздух и смочен каплей щелочного раствора сульфата¹, через 4 мин. его промыли бидестиллатом и сняли кривую *f* (изображена кружочками). Наконец, электрод, увлажненный щелочным раствором, выдержали на воздухе в течение 20 мин. (кривая изображена квадратиками). Если электрод вынести на 5 мин. на воздух и не отмыть от него кислый раствор, то получается кривая *h*.

Мы видим, что в щелочи за 4 минуты количество кислорода на платине достигает значения, соответствующего 10-секундному про-

¹ Щелочной раствор готовился путем катодной поляризации Pt в чистом нормальном растворе Na_2SO_4 , описанном выше. Относительно щелочи он был 0.02н.

греву до 900° , и уже при дальнейшей выдержке на воздухе эта величина почти не растет.

Мы особо исследовали влияние длительности прогрева на величину потенциала, при котором происходит удаление кислорода с поверхности, и на количество адсорбируемого кислорода. На фиг. 6 изображены кривые для электрода, подогретого до 900° в течение 10 сек. (а), 5 мин. (b) и 120 мин. (с). Мы видим, что по мере увеличения времени прокаливания потенциал снятия кислорода делается более катодным. Это свидетельствует об увеличении прочности связи кислорода с поверхностью с увеличением времени нагревания. С другой стороны, количество кислорода на платине также значительно увеличивается с временем нагревания, как это видно из кривой с фиг. 6.

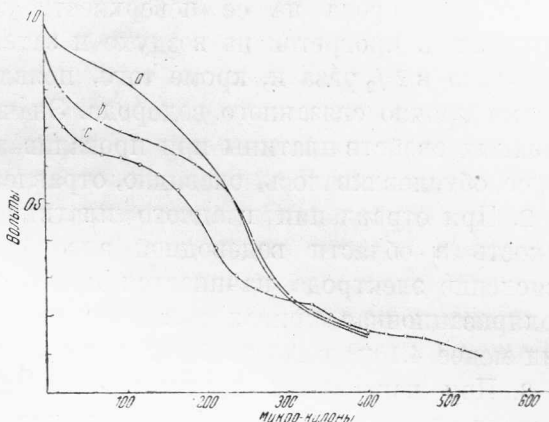
Нужно заметить, что кривая эта уже не может непосредственно служить для измерения количества кислорода, как это имело место в случае 10 сек. нагревания или в случае окисления при комнатной температуре. Потенциал электрода, прогретого в течение 120 мин. на воздухе, после перерыва катодной поляризации весьма значительно сдвигается в анодную сторону, очевидно, вследствие диффузии кислорода из более глубоких слоев металла к поверхности. Скорость этого сдвига иллюстрируется цифрами таблицы на стр. 1103.

Если снова поляризовать электрод катодно до значения 0.100 V и затем разомкнуть поляризующий ток, то потенциал снова будет смещаться в анодную сторону. Для того чтобы добиться устойчивого потенциала, приходится поляризовать несколько раз катодно с перерывами. Весь этот процесс занимает несколько часов. Общее количество электричества, пропущенное при этом, равнялось $955 \mu\text{C}$. Поправка на количество водорода, адсорбированное на поверхности и на заряд двойного слоя, в этом случае оказалась равной $212 \mu\text{C}$. Таким образом, в пересчете на 1 cm^2 видимой поверхности количество O_2 эквивалентно $\frac{955-212}{0.74} = 1000 \mu\text{C}$ или $3.13 \cdot 10^{15}$ атомов кислорода.

Это количество соответствует приблизительно 2.5 моноатомным слоям.

Количество кислорода, адсорбируемое на платинированном электроде, при различных температурах, было определено в упомянутой нами работе Нестеровой.

Следует указать, что найденное нами количество адсорбируе-



Фиг. 6

мого на гладкой платине кислорода значительно меньше, чем найденное в работе Рейшауера (4). Это различие, вероятно, объясняется тем, что при катодной поляризации не удается удалить весь кислород, поглощенный платиной, так как часть его, повидимому, попавшая при высокой температуре в весьма глубокие слои металла, не может попасть на поверхность и остается неизмеренной.

Выводы

1. После прокаливании платины в водороде количество легко удаляемого водорода на ее поверхности уменьшается по сравнению с платиной, прогретой на воздухе и затем катодно поляризованной, примерно в $2\frac{1}{2}$ раза и, кроме того, появляется некоторое количество весьма прочно связанного водорода. Значительное изменение адсорбционных свойств платины при прокаливании в водороде, замеченное ранее, обуславливалось, очевидно, отравлением электрода.

2. При отравлении гладкого платинового электрода мышьяком емкость в области водородной адсорбции резко уменьшается, и окисление электрода начинается при более катодных потенциалах. Поляризационная кривая начинает менять свою форму при адсорбции менее $4 \cdot 10^{-9}$ г As на 1 см^2 поверхности Pt.

3. При нагревании платины в течение 10 сек. до 900° на ее поверхности адсорбируется количество кислорода приблизительно равное количеству атомов платины на поверхности.

4. Платина, восстановленная электролитически, при вынесении ее на воздух быстрее окисляется в щелочной среде, чем в нейтральной или кислой. Предельное количество кислорода, поглощаемое при этом, приблизительно равно моноатомному слою.

5. При длительном прогревании платины наблюдается, с одной стороны, увеличение количества кислорода, достигающее до нескольких атомных слоев, и с другой — увеличение прочности связи этого кислорода с поверхностью платины.

Научно-исследовательский сектор
Физико-химического института
имени А. Н. Карпова.
НКТП.

Поступило
25.VII.1937.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Эршлер Б. и Проскурин М., Журн. физ. хим., 8, 689, 1936.
- 2 Ershler B., Acta Physicochimica URSS, 7, 327, 1937.
- 3 Evans U. R. a. Miley, U. A. Nature, 139, 283, 1937.
- 4 Reischauer, Ztschr. f. phys. Chem. (B), 26, 399, 1934.

B. ERSHLER, G. DEBORIN and A. FRUMKIN. THE PLATINUM ELECTRODE. VI.

The adsorption of hydrogen and oxygen on platinum at high temperatures

SUMMARY

1. When platinum is annealed in hydrogen, the quantity of easily removable hydrogen on its surface falls to about 2.5-ths of the quantity on unheated platinum. In addition, there appears a certain amount of extremely firmly fixed hydrogen. The considerable change in the adsorptional qualities of platinum which was previously observed is evidently the result of the poisoning of the electrode.

2. When a smooth platinum electrode is poisoned with arsenic, its capacity in respect to hydrogen adsorption is sharply reduced and the oxidation of the electrode begins to take place at lower kathode potentials. The polarisation curve begins to change its form when the adsorption of As is less than $4 \cdot 10^{-9}$ gr. per sq. cm. of Pt surface.

3. When platinum is heated up to 900° C during 10 sec., the amount of oxygen adsorbed on its surface is of the order of the monoatomic layer.

4. When air is admitted to electroletically reduced platinum the latter is oxidized faster in an alkiline medium than in a neutral or acid one.

5. A prolonged heating of platinum, on the one hand, causes the amount of the oxygen to increase and attain several atomic layers; on the other, the oxygen is more firmly bound on the surface of platinum.

Scientific Research Department
of A. J. Karpov.

Physico-chemical Institute.

The People's Commissariat for Heavy Industry.