О ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ. X.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ГЛАДКОЙ ПЛАТИНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. Д. Обручева

В настоящей работе мы воспользовались методом кривых заряжения для изучения адсорбции кислорода на гладкой спектрально чистой платине при анодной поляризации в значительном интервале плотностей тока, а также при длительном окислении на воздухе в широком интервале температур.

Измерения проводились в описанной ранее ячейке [1,2], объем жидкости в которой был сведен к минимуму. Для анодной поляризации применялась ячейка, снабженная углублением в центральной части, в которой поляризуемая проволока помещалась в вертикальном положении. Проволока эта прижималась к нижнему контакту при помощи стеклянной палочки, впаянной в стеклянный затвор. По окончании поляризации проволока захватывалась предварительно прокаленной кварцевой трубочкой во избежание восстановления поверхности случайными органическими примесями, промывалась из капилляра несколькими каплями исследуемого обескислороженного раствора для того, чтобы пересыщенный кислородом электролит из поляризационной ячейки не попал в ячейку для измерения, в которую после этого переводилась проволока. Раствор предварительно очищался соприкосновением с платинированной платиной.

В настоящей работе приведены кривые зависимости потенциала от количества пропущенного электричества при катодной поляризации электрода, предварительно окисленного тем или другим способом, а также несколько кривых, соответствующих анодной поляризации электрода, потенциал которого был предварительно доведен до 0,08 V по обратимому водородному электроду в том же растворе. При снятии кривых заряжения поляризация, как правило, производилась током плотностью $6{,}1 \cdot 10^{-7}$ А/см^2. На рисунках абсциссы выражают количество пропущенного электричества в кулонах на кв. сантиметр, считая на видимую поверхность электрода, ординаты — потенциал электрода в вольтах относительно водородного электрода в том же растворе. Во всех измерениях, где это не оговорено, в качестве электролита применялась $1N$ H_2SO_4.

Перед каждым окислением платина обрабатывалась стандартно, а именно: травилась в царской водке, отмывалась горячей, дважды перегнанной водой, прокаливалась 10 сек. при 900° в кварцевой трубке на воздухе, после чего восстанавливалась катодно до значения потенциала 0,08 V. Это значение потенциала и было исходным перед каждым окислением.

Анодная поляризация в серной кислоте

Катодные кривые заряжения после анодной поляризации током плотностью 10^{-7}—10^{-3} А/см^2 в течение 4 час. в нормальной серной кислоте имели в основном наблюденную ранее во всех случаях окисления гладкой платины форму с задержкой около 0,7 V, причем задержка эта была тем длиннее, чем выше плотность поляризующего тока (рис. 1). Кривая *I* получена после поляризации током 10^{-7} А/см^2, кривая *II* — 10^{-5} А/см^2, *III* — 10^{-3}А/см^2. После снятия каждой из приведенных катодных кривых снималась соответственная анодная кривая, водородная часть которой служила мерой поверхности электрода. На приведенных катодных кривых не наблюдается четкого разделения водородной и кислородной областей, поскольку при значительном поглощении кислорода часть его снимается и при потенциалах, при которых происходит уже посадка водорода. Анодная поляризация в течение 4 час. разрыхляет поверхность даже при плотности тока 10^{-7} А/см^2, и протяженность водородной части соответственной анодной

кривой составляет $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ кул/см^2, в то время как после прокаливания в водороде она не превышает $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ кул/см^2.

В полном соответствии с данными, приведенными в предыдущей работе о платинированной платине [3], мы наблюдаем и на гладкой платине упрочнение кислорода, снимаемого вблизи 0,7 V после поляризации до более высоких анодных потенциалов, как это видно из сравнения кривых рис. 2, которые были получены после поляризации током 10^{-1} А/см^2, с кривыми рис. 1.

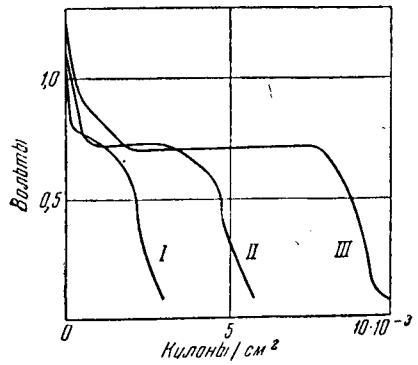

Рис. 1. Катодные кривые заряжения после анодной поляризации гладкой платины в 1 N H_2SO_4 в течение 4 час. Кривая *I* — анодная поляризация током 10^{-7} А/см^2, *II* — 10^{-5} А/см^2, *III* — 10^{-3} А/см^2

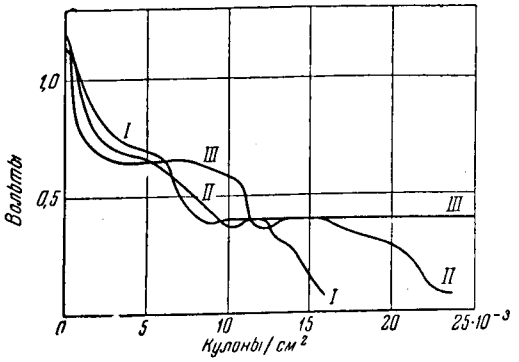

Рис. 2. Катодные кривые заряжения после анодной поляризации гладкой платины в 1N H_2SO_4 током 10^{-1} А/см^2. Кривая *I* — анодная поляризация в течение 4 час., *II* — 19 час., *III*—44 час.

После поляризации током 10^{-1} А/см^2 форма катодной кривой изменяется (рис. 2). Кроме первой задержки на кривой появляется вторая задержка в виде горизонтальной площадки при потенциале 0,39 V. При снятии кривой заряжения потенциал сначала доходит до значения, которое лежит на 0,03—0,04 V отрицательнее, чем потенциал второй задержки, а потом уже возвращается обратно к значению, соответствующему горизонтальной задержке, которое и сохраняет в течение некоторого времени. Появление почти строго горизонтальной площадки указывает на фазовый характер поверхностного окисла. Вторая задержка, так же как и первая, тем длиннее, чем длительнее анодная поляризация (рис. 2, кривая *I* — поляризация в течение 4 час., кривая *II* — 19 час., кривая *III* — 44 час). При размыкании тока в этой области потенциал смещается к значениям около 0,7 V. Это указывает на то, что потенциал, при котором наблюдается вторая задержка, не является равновесным, а лишь потенциалом, при котором некоторый окисел восстанавливается при катодной поляризации. Следует отметить, что изменение формы катодной кривой наблюдается только после достижения плотности поляризующего тока 10^{-1} А/см^2 и что даже при длительной поляризации более слабым током вторая задержка не появляется. При поляризации током 10^{-1} А/см^2 проволока рыжеет, что видно невооруженным глазом. При последующей катодной поляризации, даже до значения обратимого водородного потенциала, рыжий налет на проволоке сохраняется. Возможно, что часть окисла в этом случае отслаивается, теряя контакт с электродом. В. И. Гинзбургом и В. И. Веселовским [4] при анодной поляризации платины в серной кислоте было обнаружено высшее кислородное поверхностное соединение, дающее задержку на катодной кривой около 1,5 V. При применявшейся нами методике переноса электрода после поляризации из одной ячейки в другую мы могли исследовать катодную кривую, только начиная с потенциала 1,4 V.

В 8 *N* серной кислоте после 4 час. поляризации током плотностью 10^{-1} А/см^2 количество кислорода на платине было примерно втрое меньше, чем в случае 1 *N* кислоты в тех же условиях; кроме того, на кривой заряжения не наблюдается задержка при 0,39 V.

Анодная поляризация в хлорной кислоте

После анодной поляризации током 10^{-1} А/см^2 в 1 *N* хлорной кислоте мы получаем кривые, очень похожие на полученные в 1 *N* серной кислоте, с двумя задержками при тех же потенциалах. Количество кислорода на платине было, однако, меньше, чем при поляризации в серной кислоте.

Анодная поляризация в 1 *N* NaOH

На рис. 3 приведены катодные кривые, снятые после анодной поляризации в растворе щелочи: кривая *I* (длительность поляризации 4 часа,

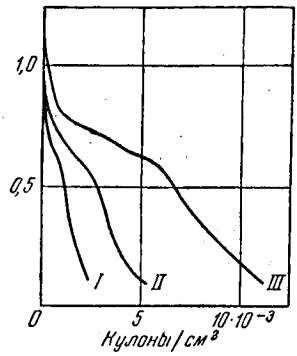

Рис. 3. Катодные кривые заряжения после анодной поляризации в 1*N* NaOH. Кривая *I* — анодная поляризация в течение 4 час. при плотности тока 10^{-3} А/см^2, *II* — 4 час. 10^{-1} А/см^2, *III* — 24 час. 10^{-1} А/см^2

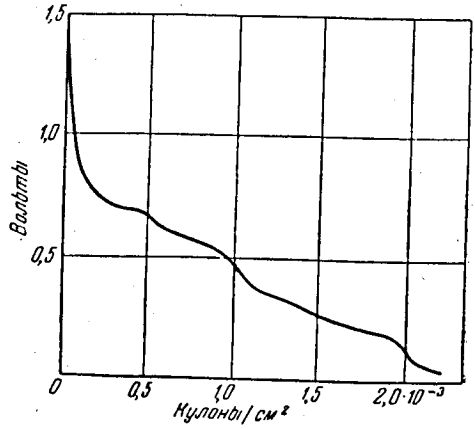

Рис. 4. Катодная кривая заряжения после анодной поляризации гладкой платины в 1*N* H_2SO_4 в течение 19 час. током 10^{-1} А/см^2 и последующей обработки 1*N* NaOH

плотность тока 10^{-3} А/см^2; *II* —4 часа, 10^{-1} А/см^2; *III* —24 часа, 10^{-1}А/см^2). После анодной поляризации токами плотностью 10^{-3} и 10^{-1} А/см^2 в щелочи на поверхности платины получается меньше кислорода, чем в кислоте. Так, при поляризации током 10^{-1} А/см^2 количество кислорода, посаженное на платину в щелочи в одинаковое время, меньше количества кислорода, посаженного в кислоте той же концентрации в 3 раза (ср. кривую *I* рис. 2 с кривой *II* рис. 3). Все кривые, полученные после поляризации в щелочи, очень пологи;задержка при 0,7 V на них почти не заметна, задержка при 0,39 V отсутствует, начальный же потенциал выше, чем после поляризации в кислоте. Для того чтобы однозначно показать, что форма кривой после поляризации в щелочи не связана с каким-либо случайным обстоятельством, например с отравлением следами ртути из амальгамы натрия, из которой готовилась щелочь, мы поставили следующий опыт. После 24 час. поляризации в щелочи электрод подвергался 4 час. поляризации в кислоте. Кривая катодного заряжения после такой повторной поляризации имела нормальную форму кривых, полученных после поляризации в кислоте, причем количество кислорода на поверхности было близко к сумме количеств, которые получились бы при поляризации в щелочи и в кислоте порознь. Для выяснения вопроса о том, связано ли

различие в формах кривых с условиями проведения анодной поляризации или же это различие зависит от состава раствора, в котором проводилась катодная поляризация, был проделан еще следующий опыт. Проволока поляризовалась анодно током 10^{-1} А/см² в серной кислоте 19 час., после этого перебрасывалась в ячейку со щелочью, в которой снималась кривая заряжения (рис. 4). Полученная кривая обнаруживала лишь следы обеих задержек, а также значительное снижение количества окислов на поверхности сравнительно с опытом 19 час. поляризации в кислоте. Это указывает на растворение окислов платины в щелочи.

При снятии катодных кривых заряжения после поляризации в щелочи наблюдается возвращение потенциала к более положительным значениям в случае перерыва поляризации, свидетельствующее о постепенном выходе кислорода из глубины металла на поверхность; явление это не наблюдается после анодной поляризации в серной кислоте. Возможно, что меньшее проникновение кислорода в глубину металла определяется более благоприятными условиями для образования фазовых окислов на поверхности в последнем случае.

Влияние ионов хлора на окисление поверхности платины при анодной поляризации в серной кислоте

Имеются литературные данные [5], указывающие на повышение кислородного перенапряжения на платине в присутствии ионов хлора.

Б. В. Эршлер [6] показал, что присутствие ионов хлора вызывает задержку посадки кислорода на поверхность платины. Такие же результаты

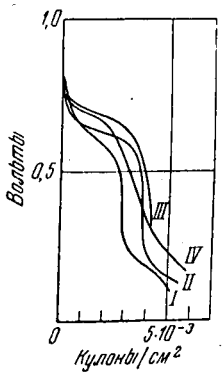

Рис. 5. Катодные кривые заряжения после анодной поляризации в H_2SO_4 + HCl. Кривая *I* — анодная поляризация в H_2SO_4 + HCl в течение 2 час., *II*, *III* и *IV* — анодная поляризация в 1*N* H_2SO_4 в течение 2, 4 и 15 час. и последующая поляризация в H_2SO_4 + HCl в течение часа

были получены нами при анодной поляризации иридия [7]. Мы попытались выяснить влияние ионов хлора на структуру окисной пленки на поверхности платины при длительной анодной поляризации. С этой целью мы прибавляли 0,02 *N* соляную кислоту при поляризации платины током 10^{-1} А/см² к 1 *N* серной кислоте как в начале опыта, так и после анодной поляризации различной длительности в чистой серной кислоте (рис. 5). Кривая *I* получена после 2 час. поляризации в H_2SO_4 + HCl, кривые *II*, *III* и *IV* после поляризации без HCl в течение 2, 4 и 15 час. и последующей поляризации в H_2SO_4 + HCl в течение 1 часа. Как видно, присутствие HCl изменяет форму катодной кривой по сравнению с кривыми, полученными при поляризации током плотностью 10^{-1} А/см² в чистой серной кислоте: совершенно исчезает вторая задержка, и первая задержка делается менее явно выраженной. Общее количество кислорода на поверхности при этом снижается. Поскольку кривые рис. 5, относящиеся к различным условиям действия соляной кислоты, мало отличаются друг от друга, то можно полагать, что они выражают стационарное состояние поверхности платины, устанавливающееся при анодном окислении в присутствии соляной кислоты.

Без поляризации ион хлора не влиял на форму катодной кривой, что видно из следующих двух опытов. В одном случае мы ввели ион хлора после 17 час. поляризации и продолжили поляризацию на 1 час, в другом же случае электрод оставался после такой же поляризации в растворе, содержащем ионы хлора на 1 час, но без пропускания тока. В первом случае мы получили кривую, подобную кривым рис. 5, во втором же случае катодная кривая вполне совпадала с кривой, полученной после 17 час. поляризации в отсутствие иона хлора.

Таким образом, более высокие значение кислородного перенапряжения получаются при меньшем количестве окислов на поверхности платины.

В работе Хиклинга и Вильсона [8] показано, что введение в раствор некоторых добавок, как, например, NH_4CNS, также повышает кислородное перенапряжение на платине. Как следует из наших предварительных опытов, и в этом случае повышение кислородного перенапряжения сопровождается резким снижением количества окислов на поверхности платины.

Влияние окисления и последующего восстановления на форму анодных кривых заряжения

Как уже было нами отмечено, многократные восстановления и окисления, связанные с последовательной анодной и катодной поляризацией, значительно увеличивают поверхность платины, разрыхляя ее. До тех пор пока плотность тока при анодной поляризации не превышала 10^{-3}

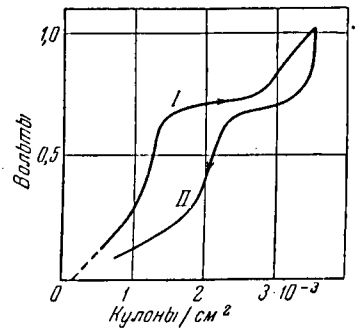

Рис. 6. Анодная (*I*) и катодная (*II*) кривые заряжения гладкой платины, подвергнутой предварительно анодной поляризации в 1*N* H_2SO_4 током 10^{-1} А/см² в течение 4 час. и доведенной катодной поляризацией до потенциала 0,08 V

А/см² наблюдалось только увеличение поверхности электрода. Однако если подвергнуть прокаленную в водороде платиновую проволоку анодной поляризации током 10^{-1} А/см² в течение 4 час. или более, после чего довести ее катодной поляризацией до значения потенциала 0,08 V и вновь поляризовать ее анодно слабыми токами порядка 10^{-7} А/см², то получаемая анодная кривая заряжения указывает на качественное изменение поверхности (рис. 6, кривая *I* — анодная кривая, полученная после восстановления поверхности, окисленной анодным током плотностью 10^{-1} А/см²; *II* — соответственная катодная кривая заряжения). Как и следовало ожидать, поверхность платины оказывается увеличенной, что видно из увеличения длины водородной задержки до $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ кул/см². Кроме того, на анодной кривой при переходе к более высоким потенциалам появляется задержка между 0,7 и 1 V. Длина этой задержки соответствует $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ кул/см². Такие анодные кривые получаются только в том случае, когда предшествующая обработка металла должна была вызвать глубокое проникновение в него кислорода. Повидимому, атомы кислорода, внедряясь в решетку, нарушают ее, и это нарушение решетки облегчает образование упорядоченного окисла. Катодная кривая заряжения такой поверхности (рис. 6, кривая *II*) аналогична анодной при наличии петли гистерезиса. Последовательное снятие анодной и катодной кривых можно повторить несколько

раз, а также менять состав электролита, причем форма кривых сохраняется. Так, если перевести электрод, обладающий такой измененной поверхностью, из серной в соляную кислоту после окисления анодной поляризацией, восстановить его, а затем снять анодную кривую, то получаемая кривая обладает формой водородной части, характерной для обычных кривых заряжения в соляной кислоте, сохраняя увеличенную длину задержки в кислородной области. Однако, если при анодной поляризации проволоки в соляной кислоте дойти до значения потенциала, превышающего 1 V, описанный здесь новый рельеф поверхности исчезает, повидимому вследствие растворения платины. Привести такую измененную поверхность к нормальному состоянию удается также при помощи длительного прогрева в атмосфере водорода при 900—1000°.

Окисление платины при высоких температурах

В ранее опубликованной работе [1] было показано, что количество кислорода, обнаруживаемое при катодной поляризации после нагревания

Таблица 1

Окисление 4 час.	Количество обнаруженного кислорода (в кул/см²)
При 100°	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$
» 300°	$2{,}43 \cdot 10^{-3}$
» 900°	$1{,}49 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Окисление при 300°	Количество обнаруженного кислорода (в кул/см²)
4 часа	$2{,}43 \cdot 10^{-3}$
24 »	$6{,}39 \cdot 10^{-3}$

гладкой платины до 900° в течение 2 час., соответствует примерно 2 $^1/_2$ монослоям окисла, считая условно, что последний имеет состав PtO. Часть кислорода обнаруживается на поверхности, часть — в глубине металла. При

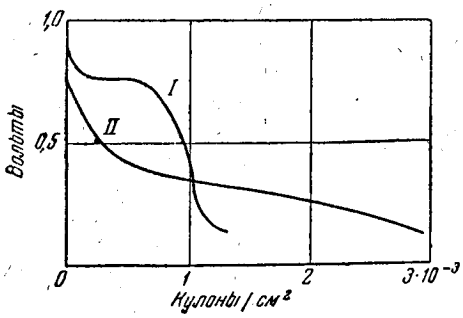

Рис. 7. Катодные кривые заряжения гладкой платины после окисления при 300° в течение: кривая *I* — 4 час., кривая *II* — 24 час.

Таблица 3

Окисление при 900°	Количество обнаруженного кислорода (в кул/см²)
4 часа	$1{,}59 \cdot 10^{-3}$
24 »	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$

проведении катодной поляризации проникший внутрь кислород постепенно переходит на поверхность, вызывая возвращение потенциала к анодным значениям в случае перерыва поляризации.

Мы исследовали поглощение кислорода платиной при 100, 300 и 900°. После стандартной обработки остатки кислоты, которые могли реагировать с поверхностью металла при высокой температуре, десорбировались промыванием водой в атмосфере водорода. Платина окислялась в кварцевой трубке, охлаждение проводилось в токе тщательно очищенного азота. В табл. 1 приведены суммарные количества электричества, необходимые для того, чтобы довести окисленную при различных температурах

проволоку до потенциала 0,08 V. Во всех случаях измерения катодной кривой заряжения, которое проводилось в 1 N H_2SO_4, после окисления при нагревании мы не снимали сразу всего кислорода, поглощенного металлом, а «подбирали» повторными поляризациями кислород, выходящий из глубины металла. Таким путем удавалось довести потенциал до постоянного катодного значения.

Как видно из табл. 1, при переходе от 100 к 300° количество обнаруженного кислорода возрастает, при дальнейшем же повышении температуры оно падает.

В табл. 2 приведены результаты двух опытов окисления при 300°.

Увеличение продолжительности окисления приводит в этом случае к значительному увеличению количества кислорода на поверхности (рис. 7). Кривая *I* относится к 4 час., а кривая *II* к 24 час. опыта.

В табл. 3 приведены результаты окисления при 900°.

При длительном окислении количество кислорода в этом случае не возрастает, происходит лишь упрочнение связи кислорода с металлом, которое было отмечено ранее. Форма катодной кривой при этом меняется и четко выраженная кислородная задержка на ней исчезает.

Тот факт, что при 900° длительное окисление не дает увеличения количества кислорода на поверхности, может быть объяснен прочным связыванием кислорода, проникающего при этой температуре в более глубокие слои, которое делает невозможным последующий выход его на поверхность и обнаружение при снятии катодной кривой заряжения. Возможно также, что при 900° более толстые слои окислов платины неустойчивы.

Окисление гладкой платины на воздухе при комнатной температуре

Во избежание отравления платины загрязнениями лабораторного воздуха окисление производилось в запаянной трубке, наполненной воздухом, очищенным пропусканием через ловушку с жидким воздухом. Окисление производилось после стандартной подготовки поверхности и восстановления ее катодной поляризацией до потенциала 0,08 V. На рис. 8 изображена катодная кривая заряжения, снятая в серной кислоте после окисления платины в течение 140 час. при комнатной температуре (кривая *I*). Количество кислорода, обнаруженное при снятии этой кривой на поверхности платины, соответствовало $2{,}13 \cdot 10^{-3}$ кул/см². После того как потенциал был доведен до 0,08 V и катодная поляризация прекращалась, наблюдалось возвращение потенциала в анодную сторону. Такое смещение потенциала повторялось и после многократных катодных поляризаций. Кривая *II* рис. 8 является кривой заряжения, полученной при одной из таких повторных поляризаций. Если между последовательными катодными поляризациями проходит несколько часов, то начальный потенциал возвращается к 0,7 V. После окисления при комнатной температуре не удается достигнуть устойчивого значения катодного потенциала даже при многократных поляризациях, как это удавалось после окисления при высокой температуре, несмотря на то, что общее количество снятого кислорода соответствовало $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ кул/см². Форма повторных катодных кривых отличается от формы первой кривой, полученной после окисления на воздухе, отсутствием ясно выраженной кислородной задержки.

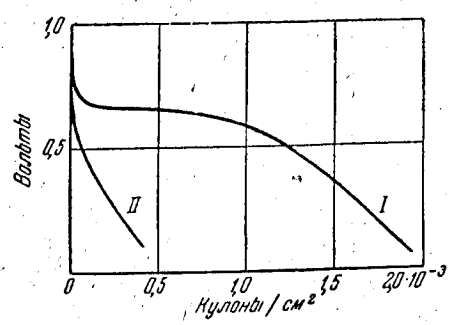

Рис. 8. Кривая *I* — катодная кривая заряжения гладкой платины после окисления в течение 140 час. при 20°; *II* — одна из повторных кривых, наблюденных после возвращения потенциала в анодную сторону

Проникновение кислорода в глубь металла обнаруживается также, если непосредственно после травления в царской водке и отмывания от кислоты платину перенести в измерительную ячейку и поляризовать катодно. В этом случае длина катодной кривой была больше нормальной, что указывало на разрыхление платины при травлении; кроме того, наблюдалось повторное смещение потенциала в анодную сторону. Если такой образец прокалить на воздухе 10 сек., то кривая заряжения приобретает вид, обычный для кривой заряжения платины, подвергнутой кратковременному окислению при 900°.

Поскольку после прокаливания при высоких температурах многократным (а при кратковременном прокаливании даже однократным) проведением поляризации удается довести потенциал до постоянного катодного значения, естественно предположить, что при высокой температуре кислород связывается внутри металла более прочно и не выходит на поверхность при последующей катодной поляризации.

Для того чтобы замедлить окисление при комнатной температуре, мы окисляли предварительно стандартно обработанную и восстановленную током платину под водой в присутствии воздуха. Катодные кривые заряжения окисленной таким образом платины лишены характерной кислородной задержки; повторное возвращение к анодным потенциалам наблюдалось и в этом случае. Нам не удавалось в этом случае довести платину повторными длительными поляризациями до постоянного катодного значения потенциала даже после пропускания количеств электричества порядка 0,1 кулона.

Окисление гладкой и платинированной платины

Сравнение результатов по окислению гладкой и платинированной платины при комнатной температуре на воздухе приводит к выводу, что в то время как при окислении платинированной платины количество поглощенного кислорода меньше, чем это соответствует образованию монослоя окисла, на гладкой платине образуется несколько молекулярных слоев при одновременном постепенном проникновении кислорода в глубь металла.

Представлялось интересным изучить переход от гладкой к платинированной платине на слабо платинированных образцах, покрытых тонким слоем высокодисперсной черни, и определить способность поглощения кислорода такими поверхностями*. Для того чтобы привести количества кислорода, найденные в этом случае из катодных кривых заряжения, к одинаковой величине поверхности, они сопоставлялись с соответствующими количествами водорода. Результаты этих опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Вес осадка на см² видимой поверхности электрода	Отношение количества кислорода на поверхности платины к количеству водорода (в эквивалентах)
$6 \cdot 10^{-2}$	0,1
$1 \cdot 10^{-3}$	0,23
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,26
$9 \cdot 10^{-5}$	0,47
$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,5
$2 \cdot 10^{-5}$	0,5
$6{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,55
Гладкая платина	0,55

Катодные кривые заряжения снимались после окисления на воздухе в течение 30 сек. Осаждение платиновой черни производилось при плотности тока $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ А/см²; количество осадка определялось взвешиванием на микровесах, а при самых слабых платинировках — по продолжительности процесса ее осаждения.

Как видно из табл. 4, при уменьшении количества платиновой черни на поверхности платины наблюдается непрерывный переход от платинированной платины к гладкой в отношении способности поглощать кислород.

* Из дипломной работы студентки МГУ им. М. В. Ломоносова А. З. Валиулиной

Мы провели также опыты для выяснения возможности получения на поверхности платинированной платины количеств окислов, сравнимых с теми, которые получаются на гладкой платине при сильной анодной поляризации. С этой целью платинированный электрод с видимой поверхностью в 30 $см^2$, на котором было высажено около 2 г платины, поляризовался током в 3 А в течение 12 час. при интенсивном охлаждении. После прекращения поляризации потенциал электрода сохранял значение 1,3 V в течение нескольких часов.

Если считать, что истинная поверхность электрода превышала видимую в 10^3 раз, то истинная плотность тока в этом опыте равнялась 10^{-5} $А/см^2$. Однако в то время как при поляризации гладкой платины током плотностью 10^{-5} $А/см^2$ в течение 4 час. возникают относительно толстые слои окислов (как это следует из кривой *II* рис. 1), количество окислов на поверхности платинированной платины остается в пределах монослоя. Таким образом различие между гладкой и платинированной платиной сохраняется и при сильных анодных поляризациях.

Проникновение водорода в платину

Как следует из вышеизложенного, поведение гладкой платины при катодной поляризации после окисления определяется присутствием наряду с кислородом, находящимся на поверхности электрода, также кислорода, проникшего в глубь металла. При определенных условиях можно констатировать также аналогичное проникновение водорода в платину. Если подвергнуть платину катодной поляризации током 10^{-1} $А/см^2$ в течение 2 час. и затем перебросить ее в ячейку для измерений, приведя в соприкосновение с воздухом, то начальный потенциал платины оказывается кислородным. Однако если оставить после этого электрод в ячейке без поляризации, то потенциал сместится во времени в катодную сторону и почти достигнет значения обратимого водородного (рис. 9); такое значение потенциала сохранялось в течение суток.

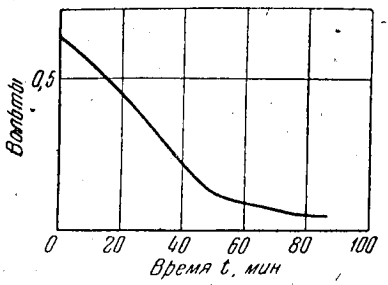

Рис. 9. Изменение потенциала гладкой платины во времени в *N* H_2SO_4, после того как она была подвергнута катодной поляризации током 10^{-1} $А/см^2$ в течение 2 час. и находилась в соприкосновении с воздухом

Наблюдение за изменением потенциала во времени позволяет также обнаружить одновременное присутствие водорода и кислорода в образце металла. Так, если прокалить платину в водороде 2 час. при 900° и сбросить потом в ячейку, не приводя в соприкосновение с воздухом, то начальный потенциал оказывается водородным. Если поляризовать такой электрод анодно до значения 0,76 V и оставить в ячейке, то в течение 40 мин. потенциал возвращается к 0,2 V. После 24 час. наблюдается дальнейший слабый сдвиг потенциала в катодную сторону. Однако после следующих 24 час. потенциал сдвигается в анодную сторону и доходит до 0,77 V. Таким образом, после прокаливания в водороде в течение 2 час. внутри металла остается кислород, который постепенно выходит на поверхность металла.

В заключение считаю приятным долгом выразить свою благодарность академику А. Н. Фрумкину и Б. В. Эршлеру за ряд ценных указаний и обсуждение результатов.

Выводы

1. При анодном окислении гладкой платины в растворах серной и хлорной кислот токами плотностью до 10^{-2} $А/см^2$ происходит образование

слоев окислов, по своей толщине в несколько раз превышающих мономолекулярные. В этом отношении наблюдается резкое различие между поведением гладкой и платинированной платины, на поверхности которой количество связанного кислорода не превышает количества, необходимого для образования монослоя.

2. Катодное восстановление окисной пленки происходит в основном в интервале потенциалов 0,7—0,8 V. После окисления более сильными токами (плотностью 10^{-1} А/см^2) характер катодной кривой заряжения изменяется; на ней появляется хорошо выраженная задержка при 0,39 V, которая указывает на образование более прочных окислов. Характер электрохимического процесса при этом потенциале указывает на поверхностный фазовый переход.

3. При соприкосновении с растворами щелочи окисные пленки на поверхности платины частично разрушаются.

4. Присутствие пона хлора в растворе во время анодной поляризации сильно снижает количество кислорода, связанного с поверхностью платины.

5. После анодной поляризации платины токами большой плотности и восстановления последней, помимо обычного разрыхления поверхности, наблюдается качественное изменение ее рельефа. Последнее приводит к облегчению новой посадки кислорода на восстановленной поверхности при слабой анодной поляризации. Измененная структура устойчиво сохраняется при изменениях состава электролита, но разрушается при сильной анодной поляризации в соляной кислоте.

6. При длительном (в течение 140 час.) окислении гладкой поверхности платины кислородом при комнатной температуре наблюдается, в отличие от случая окисления платинированной платины, связывание кислорода в количествах, значительно превышающих количества, необходимые для образования монослоя окисла.

7. Окисление при повышенных температурах также приводит к образованию полимолекулярных слоев окислов. При последующей катодной поляризации наибольшее количество кислорода обнаруживается на поверхности после окисления при 300°.

8. При снятии катодных кривых заряжения гладкой платины, в особенности после длительного окисления на воздухе и в меньшей мере после анодной поляризации, наряду с кислородом, связанным на поверхности, обнаруживается кислород, проникший внутрь металла и постепенно возвращающийся на поверхность. Явление это особенно сильно выражено после длительного окисления в соприкосновении с воздухом при комнатной температуре. Эти явления не наблюдаются в случае платинированной платины.

9. При слабой платинировке гладкой платины можно получить электроды, которые по своей способности поглощать кислород являются промежуточными между гладкой и обычной платинированной платиной.

10. Наряду с проникновением кислорода после сильной катодной поляризации обнаруживается и проникновение водорода в глубь металла.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
1.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин, А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, сер. химич., 5, 1065, 1937.
2. Г. А. Деборин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 708, 1940.
3. В. И. Нестерова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим. 26, 1178, 1952.
4. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.
5. Müller u. Schneller, Z. anorg. Chem., 48, 112, 1906.
6. Б. В. Эршлер, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, 2, 52, 1943.
7. А. Д. Обручева и И. А. Рубинштейн, ДАН, 64, 403, 1948.
8. A. Hickling a. W. Wilson, Nature, 164, 673, 1949.