

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. П. ТВЕРДОВСКИЙ и А. И. СТЕЦЕНКО

**АДСОРБЦИЯ И РАСТВОРЕНИЕ ВОДОРОДА ДИСПЕРСНЫМИ
ПАЛЛАДИЕВО-РОДИЕВЫМИ СПЛАВАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 IV 1952)

По данным различных авторов ⁽¹⁾, дисперсный родий адсорбирует разные количества водорода в зависимости от температуры, величины поверхности, способа насыщения и других условий. Кривые заряжения родированного электрода в различных электролитах изучались А. Луневым ⁽²⁾. Тамман и Роха ⁽³⁾ нашли, что растворимость электрохимически выделенного водорода в компактных палладиево-родиевых сплавах в интервале от нуля до 10% Rh несколько возрастает, а при больших концентрациях Rh падает и в сплавах, содержащих > 40% Rh, близка к нулю. Поглощение водорода дисперсными палладиево-родиевыми сплавами не изучалось.

Определение адсорбции водорода производилось методом, разработанным А. Фрумкиным и А. Шлыгиным ⁽⁴⁾. Примененный нами прибор, описанный ранее ⁽⁵⁾, позволял измерять кривые заряжения насыщенного водородом электрода в насыщенном водородом электролите в ячейке, объем которой составлял около 2,5 мл.

Водород получался электролитически, H₂SO₄ и HBr дважды перегонялись, раствор КОН готовился разложением бидистиллятом амальгамы калия, полученной из КОН. Родирование электрода производилось из 2% раствора спектрально-чистой соли Na₃RhCl₆ · 12H₂O при плотности тока 4—5 ма/см². Палладирование производилось из 2% раствора PdCl₂ при плотности тока 2 ма/см². Электроды покрывались дисперсными Pd—Rh-сплавами из свежеприготовленных ванн, составленных смешением различных объемов растворов хлористого палладия и хлор-родиата натрия заданной концентрации при плотности тока 4—6 ма/см². Вид осадка — сероватая плотная чернь. Вес осадка находился по разности веса электрода после и до осаждения. После снятия кривой заряжения чернь растворялась в царской водке и Pd осаждался диметилглиоксимом при 10—15°. Количество Rh принималось равным разности веса осадка и содержания Pd в нем.

Состав сплавов везде выражен в атомных процентах родия с точностью ± 1%. Опыты проводились в термостате при температуре 20,0 ± 0,2°.

На рис. 1 и 2 приведены кривые заряжения дисперсных Rh- и Pd—Rh-сплавов в различных электролитах. На оси ординат отложен потенциал электрода в вольтах, на оси абсцисс — количество электричества Q в кулонах. Цифры над кривыми указывают количество сплава или металла, а проценты — атомное содержание родия в сплаве. Кривые в различных электролитах снимались последовательно на одном и том же электроде после первой тренировочной кривой в H₂SO₄, не-

обходимой для стабилизации поверхности электрода (см. рис. 1, кривая 1). На рис. 1 пунктиром показана кривая обратной катодной поляризации для случая сплава с 24% Rh в H_2SO_4 , ход которой свидетельствует о достаточной обратимости измерений при плотности поляризующего тока $2,2 \cdot 10^{-4}$ а/см². В 1 N KOH, вследствие большого перенапряжения,

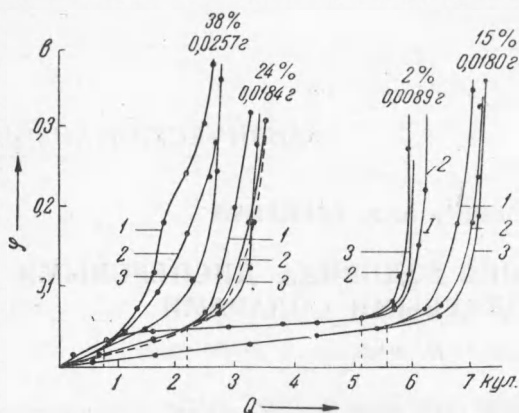


Рис. 1. Кривые заряжения палладиево-родиевых сплавов в 1 N растворах: 1—KOH, 2— H_2SO_4 , 3—HBr

приведены равновесные кривые заряжения, полученные путем измерения потенциала электрода после выключения тока. Известно, что кривые заряжения палладированного электрода, в отличие от платинированных электродов, почти на всем своем протяжении не зависят от природы электролита (5). Из рис. 1 и 2 видно, что кривые заряжения Pd—Rh-сплавов до определенного потенциала совпадают друг с другом в пределах 3—5 мв, а при большей поляризации расходятся. Аналогичное явление наблюдалось ранее и для Pt—Pd-сплавов (5). Такое поведение Pd—Rh-сплавов позволило сделать заключение, что и в этом случае на не зависящем от природы электрода участке происходит удаление растворенного, а на зависящем — удаление адсорбированного водорода.

Влияния родия на кривые заряжения Pd—Rh-сплавов отчетливо выявляется при сопоставлении кривых заряжения, отнесенных к одному и тому же числу г-атомов сплава. На рис. 3 приведены анодные кривые заряжения сплавов в 1 N H_2SO_4 , причем на оси абсцисс отложено количество электричества Q в кулонах, рассчитанное на 10^{-4} г-атома сплава.

На рис. 1 и 3 область растворения, т. е. часть кривой ст $\varphi = 0$ до φ , при котором начинается расхождение кривых заряжения в различных электролитах, отделена от области адсорбции вертикальным пунктиром. Здесь участки растворения соответствуют возрастающим значениям Q, а участки адсорбции соответствуют убывающим значениям Q с уменьшением содержания Rh в сплаве. С увеличением содержания Rh в сплавах расхождение кривых в различных электролитах наблюдается на все большем участке кривой, а не зависящая от природы электролита часть кривой сокращается. При содержании Rh в сплаве $>40\%$ (см. рис. 2) уже вся кривая заряжения зависит от природы электролита, как и кривая заряжения родированного электрода, что свидетельствует об адсорбционном характере связывания водорода сплавами этих составов. Прочность связи водорода, адсорбированного сплавами и ро-

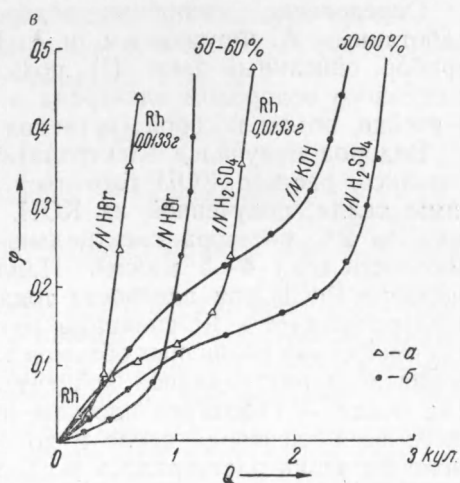


Рис. 2. Кривые заряжения родия и палладиево-родиевых сплавов, содержащих $>40\%$ Rh, в 1 N растворах: KOH, H_2SO_4 и HBr. a—чистый Rh, б—50—60% Rh

дием, возрастает в ряду $\text{KOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HBr}$ в согласии с кривыми заряжения родированного электрода, полученными А. Луновым (2). В присутствии специфически адсорбируемых ионов Br^- адсорбция водорода сплавами резко уменьшается. Такой же эффект ионы Br^- оказывают на адсорбцию водорода дисперсным иридием (6).

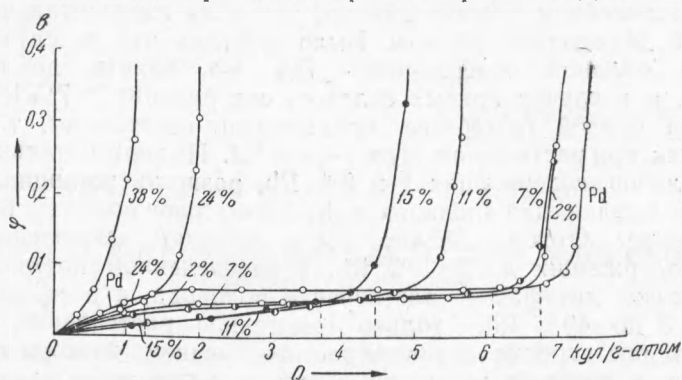


Рис. 3. Кривые заряжения палладиево-родиевых сплавов в $1\text{N H}_2\text{SO}_4$, отнесенные к 10^{-4} г-атома сплава

Точное установление состава сплавов, концентрация Rh в которых превышает 40%, затруднительно, так как эти сплавы не растворяются в царской водке.

В области растворения по количеству электричества, необходимого для удаления всего растворенного водорода, рассчитывалась растворимость водорода X в г-атомах водорода на г-атом сплава, а из соотношения $\lg p = -\varphi_{\text{мв}} / 29$ — логарифм равновесного давления растворенного водорода и строились изотермы растворения водорода в Pd — Rh-сплавах (см. рис. 4). Для Pd и его сплавов, содержащих до 2% Rh, для которых при снятии кривых заряжения наблюдается гистерезис (см. ниже), были использованы изотермы удаления водорода. Точность определения растворимости таким способом может быть оценена в ± 10 —15% для сплавов, содержащих $< 15\%$ Rh, и ± 15 —20% для сплавов, содержащих $> 15\%$ Rh.

Из рассмотрения кривых заряжения и изотерм растворения видно, что с увеличением содержания Rh в сплаве происходит как резкое уменьшение растворимости водорода в сплавах, так и изменение характера растворения — исчезает двухфазный участок, растворение становится гомогенным. Смещение кривых заряжения вниз, а изотерм растворимости вверх по сравнению с чистым Pd указывает на падение прочности связи растворенного в сплавах водорода. На рис. 4 приведена также зависимость растворимости X при давлении $p = 1$ атм. от атомного процента Rh в сплаве. В интервале от нуля до 8% Rh растворимость сравнительно мало меняется, при больших концентрациях Rh наблюдается резкое падение растворимости, и в сплавах, содержащих > 38 —40% Rh при $p \leq 1$ атм., водород практически не растворяется, а только адсорбируется.

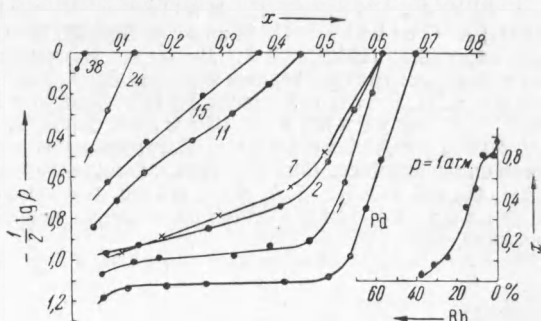


Рис. 4. Изотермы и изобары растворения водорода в палладиево-родиевых сплавах. Цифры у кривых указывают содержание Rh в ат. % в сплаве Pd — Rh

Из рассмотрения кривых заряжения и изотерм растворения видно, что с увеличением содержания Rh в сплаве происходит как резкое уменьшение растворимости водорода в сплавах, так и изменение характера растворения — исчезает двухфазный участок, растворение становится гомогенным. Смещение кривых заряжения вниз, а изотерм растворимости вверх по сравнению с чистым Pd указывает на падение прочности связи растворенного в сплавах водорода. На рис. 4 приведена также зависимость растворимости X при давлении $p = 1$ атм. от атомного процента Rh в сплаве. В интервале от нуля до 8% Rh растворимость сравнительно мало меняется, при больших концентрациях Rh наблюдается резкое падение растворимости, и в сплавах, содержащих > 38 —40% Rh при $p \leq 1$ атм., водород практически не растворяется, а только адсорбируется.

Для установления фазового состояния системы Pd — Rh — H₂ были проведены измерения гистерезиса. Гистерезис характерен только для двухфазной области и выражается в несовпадении потенциала электрода после выключения анодного и катодного токов. Измерения проводились в тщательно очищенной 1 N KOH при плотности тока $1,5 \cdot 10^{-4}$ а/см² вначале на линейном участке кривых, затем на горизонтальном в предполагаемой двухфазной области. Было найдено, что в случае кривых заряжения сплавов, содержащих < 7% Rh, вплоть до потенциала 30—35 мв, а в случае кривых разряда сплавов, содержащих > 7% Rh, на всем протяжении кривой гистерезис практически отсутствует, т. е. равен 1—2 мв, как при растворении H₂ в β-фазе Pd. На горизонтальном участке кривых разряда сплавов, содержащих 1 и 2% Rh, разность потенциалов электрода после выключения анодного и катодного токов равна 5—6 и 3—4 мв, соответственно. Отсюда может быть сделано заключение, что в сплавах, содержащих до 2—3% Rh, в определенном интервале давлений происходит двухфазное растворение водорода, а в сплавах, содержащих от 3 до 40% Rh, — только гомогенное растворение. Изотермы гомогенного растворения сплавов, за исключением изотермы сплава с 7% Rh, где в средней части сохраняется остаточное влияние двухфазности, выражают приблизительно линейную связь между логарифмом давления растворенного водорода и его растворимостью. Такая зависимость соблюдается и при растворении H₂ в β-фазе Pd (7) и при гомогенном растворении H₂ в платино-палладиевых сплавах (5).

Государственный институт прикладной
химии

Поступило
22 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Жуков, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, **3**, 600 (1927); П. Белькевич, Уч. зап. ЛГУ, **40**, 134 (1939); E. Müller u. K. Schwabe, Zs. phys. Chem., **154**, 143 (1931); A. Gutbier u. O. Maisch, Ber., **62**, 2275 (1919); A. Sieverts u. F. Jurisch, Ber., **45**, 221 (1912). ² А. Лунев, Изучение адсорбционных свойств родиевого электрода электрохимическим методом, Дисс., Ин-т физ.-хим. АН СССР, 1948. ³ G. Tampp u. H. Rocha, Festschr. 50-Jahr. Bestehen Platinschmelze — Siebert, Hanau, 1931, 309. ⁴ А. Фрумкин и А. Шлыгин, ДАН, **2**, 173 (1934); Изв. АН СССР, сер. хим., **773** (1936). ⁵ А. Стеценко, Поглощение водорода дисперсными платино-палладиевыми сплавами, Дисс., Гос. ин-т прикл. хим., 1949. ⁶ А. Обручева и И. Рубинштейн, ДАН, **63**, 403 (1948). ⁷ А. Фрумкин и Н. Аладжалова, ЖФХ, **18**, 493 (1944); А. Федорова, Исследование поглощения водорода палладием методом кривых заряжения, Дисс., МГУ, 1948.