

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. С. ПЕРМИНОВ, А. А. ОРЛОВ и академик А. Н. ФРУМКИН

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В β -ФАЗЕ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ — ВОДОРОД

А. Фрумкиным и Н. Аладжаловой ⁽¹⁾ и А. Федоровой ⁽²⁾ была установлена в области β -фазы системы палладий — водород линейная зависимость между содержанием водорода и потенциалом электрода, что эквивалентно линейной зависимости между содержанием водорода и логарифмом давления, найденной впервые Самсон-Химмельштейерн ⁽³⁾ из опытных данных по растворимости водорода в палладии Хоитсема и Рузбума ⁽⁴⁾. Линейная зависимость потенциала палладиевого электрода от содержания водорода в области β -фазы подтверждается также измерениями Хитцлера, Кнорра и Мертенса ⁽⁵⁾. Значительный интерес представляет сопоставление результатов электрохимических измерений с непосредственными определениями растворимости водорода при больших заполнениях решетки. Последний вопрос, однако, мало освещен в литературе. В. Ипатьев и В. Тронеv ⁽⁶⁾ также обнаружили логарифмическую зависимость между содержанием водорода и давлением. Однако найденные ими значения растворимости находятся в противоречии с данными других авторов ⁽⁷⁾ и с электрохимическими измерениями. Результаты определений растворимости Рузбума, относящиеся, однако, к небольшому интервалу изменения давления, находятся в удовлетворительном согласии с данными, полученными на основе электрохимических измерений ⁽⁵⁾.

В настоящей работе была сделана попытка изучить влияние давления на растворимость водорода в палладии в области высоких заполнений решетки. Нашей задачей было установить, является ли логарифмическая зависимость применимой в широком диапазоне давлений и характерной для системы газ—металл в областях больших заполнений решетки, или же ее нужно рассматривать как частный случай другой, более общей закономерности, правильной лишь в узком интервале концентраций.

Методика исследований заключалась в следующем. В две бомбочки, с точно определенными по ртути и совершенно одинаковыми объемами (20 см³), помещались — в одну исследуемый палладиевый, а в другую калибровочный серебряный образцы, равные по объему друг другу. При каждой температуре проводились две серии измерений: одна с бомбочкой с палладием, другая с серебром. Каждая экспериментальная точка определялась 3—4 раза с двух сторон: при подъеме давления, для чего нагнеталось заданное количество водорода и измерялось равновесное давление, или при снижении давления, для чего создавалось заданное максимальное давление и определялась зависимость количества водорода в системе от равновесного давления.

Количество растворенного водорода определялось сравнением количеств водорода, содержавшихся в системах с палладиевым и сереб-

ряным образцами при одинаковом давлении, с учетом поправок на изменение удельного объема палладия при растворении водорода.

Изучению были подвергнуты 3 образца палладия: проволока диаметром 0,1 мм; чернь, приготовленная восстановлением хорошо очищенного хлорпалладата аммония водородом при температуре 150—200° (образец А), и чернь, приготовленная восстановлением хлорпалладата аммония хлористоводородным гидразином (образец В).

Таблица 1
Зависимость растворимости водорода в палладиевой проволоке от давления (диам. 0,1 мм)

Р в атм.	Растворимость в г-ат. Н/г-ат. Pd	
	при 15°	при 88°
1	0,700	0,560
50	0,801	0,689
115	0,832	0,706
200	0,839	0,737
300	0,857	0,747
400	0,865	0,755
500	0,867	0,762
600	—	0,772
700	0,876	0,774
800	0,875	—

Для исследования употреблялся электролитический водород, подвергнутый дополнительной очистке при давлении 700—800 атм. путем последовательного пропускания через фильтр для улавливания брызг масла, трубку с палладиевым контактом, нагретую до 400—450°, для очистки газа от кислорода, и систему колонн, заполненных металлическим натрием, силикагелем и активированным углем.

Часть полученных экспериментальных данных приведена в табл. 1 и 2.

Результаты, относящиеся к температуре —78°, при которой растворимость весьма мало изменялась с давлением, вероятно, не очень точны.

На рис. 1 данные табл. 2 отложены на кривых в координатах $\lg_{10} P$, $[H]/[Pd]$.

Из рис. 1 видно, что в области β -фазы системы Pd/H при концентрациях водорода до 0,920 г-ат. Н/г-ат. Pd имеет место логарифмическая зависимость между отношением $[H]/[Pd]$ и давлением.

В табл. 3 приводятся значения коэффициентов a и b в формуле

$$\ln P = a + b \frac{[H]}{[Pd]}. \quad (1)$$

Из табл. 3 видно, что коэффициенты a и b для образцов палладия А и В близки; несколько больше отличаются данные для проволоки.

В последних двух столбцах табл. 3 приведены значения коэффициентов a и b , вычисленные по электрохимическим данным А. Федоровой (2).

Электрохимические измерения дают непосредственно линейное соотношение между величиной $[H]/[Pd]$ и потенциалом электрода φ , измеренным относительно нормального водородного в том же растворе

Таблица 2
Зависимость растворимости водорода в палладиевой черни от давления (образец А)

Р в атм.	Растворимость в г-ат. Н/г-ат. Pd				
	при—78°	при—32°	при 0°	при 50°	при 100°
0,0146	0,840	—	—	—	—
0,112	0,854	—	—	—	—
1	0,870	0,787	0,717	0,676	0,605
30	0,894	0,831	0,784	0,761	—
100	0,903	0,847	0,808	0,792	0,735
200	0,908	0,857	—	—	0,741
300	—	—	0,829	0,819	—
400	0,913	0,865	0,835	—	0,766
500	0,915	0,868	0,840	0,822	0,769
600	0,916	0,871	0,843	—	—
750	—	0,874	0,848	—	—
1000	0,920	0,877	0,853	—	—
1700	—	—	0,859	—	—

$$\frac{[H]}{[Pd]} = a - q\varphi, \quad (2)$$

откуда

$$\frac{[H]}{[Pd]} = a + \frac{RTq}{2F} \ln P \tag{3}$$

и, следовательно,

$$b = \frac{RTq}{2F} \cdot \tag{4}$$

В тех случаях, когда температуры, при которых производились прямые измерения растворимости и электрохимические измерения, не совпадали, результаты последних подвергались графической интерполяции.

Таблица 3

Коэффициенты растворимости молекулярного водорода в Pd

<i>T</i> (абс.)	Образец	Интервал давлений в атм.	<i>-a</i>	<i>b</i>	<i>-a</i> электро- хим.	<i>b</i> электро- хим.
195	А	0,015—1000	121,4	139,6	—	—
241	А	0,040—1000	60,4	76,8	45,8	62,4
273	А	1,0 —1700	36,4	50,7	37,2	52,8
288	Проволока	1,0 —1000	26,0	37,6	—	—
288	А	1,0 —1000	31,6	44,5	—	—
290	В	0,1 —1700	32,5	47,0	31,0	45,0
323	А	0,22— 800	27,0	40,0	21,5	32,6
361	Проволока	1,0 — 790	17,1	30,5	—	—
373	А	0,28— 800	22,5	37,1	—	—
373	В	0,28— 800	19,9	33,6	—	—

Как видно из табл. 3, при $T=273^{\circ}$ и $T=290^{\circ}$ результаты непосредственных измерений растворимости и электрохимических определений очень хорошо между собой сходятся. Значительно больше расхождения при $T=241^{\circ}$ и $T=323^{\circ}$. Весьма вероятно, что при низких температурах непосредственные измерения менее точны, чем определение по электрохимическому методу.

Нужно заметить, что существует некоторое различие между проведением обоих способов измерений. А именно, электрохимическим методом зависимость между потенциалом и содержанием водорода определяется при постоянном давлении постороннего газа (азота и водяных паров), равном одной атмосфере, отсутствующем при непосредственных измерениях растворимости. Расчет поправки, проведенный по хорошо известным термодинамическим соотношениям, показывает, однако, что влияние этого фактора можно не учитывать в пределах точности измерений.

Приведенным экспериментальным материалом со всей очевидностью показано наличие логарифмической закономерности в области β -фазы палладия до концентраций 0,92 г-ат. Н/г-ат. Pd и удовлетворительное

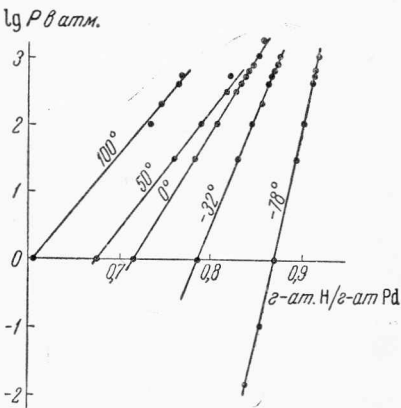


Рис. 1.

соответствие полученных результатов с электрохимическими данными. Весьма вероятно, что логарифмическая закономерность существует и в случае других растворов газов в металлах в областях больших заполнений решетки.

Поступило
3 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Фрумкин и Н. Аладжалова, ЖФХ, **18**, 493 (1944). ² А. Федорова, Диссертация МГУ им. М.В. Ломоносова, 1948. ³ Н.О. von Samson-Himmelstjerna, Zs. anorg. Chem., **186**, 355 (1930). ⁴ Hoitsema, Z. physik. Chem., **17**, 1 (1895); Roozeboom, ibid., **17**, 23 (1895). ⁵ М. Hitzler, С. Knorr и F. Mertens, Zs. Elektrochem., **53**, 228 (1949). ⁶ В. Ипатьев и В. Тронеv, ЖОХ, **3**, 78 (1933). ⁷ И. Жуков, Изв. Ин-та физ.-хим. анал., **3**, 627 (1926); L. J. Gillespie and L. S. Galstaun, J. Am. Chem. Soc., **58**, 256 (1936).