

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ — ВОДОРОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. И. Федорова и А. Н. Фрумкин

В настоящей работе была поставлена цель: исследуя систему палладий—водород электрохимическим методом в близких к равновесным условиях, определить зависимость давления водорода от его концентрации в палладии как в области фазового перехода, так и в области однородных β -фаз.

Описание метода работы

Для изучения состояния системы палладий—водород нами применялся метод кривых заряжения, предложенный для изучения платинового электрода А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным [1]. Этот метод дал возможность определить в широком интервале давлений зависимость между давлением водорода и содержанием его в поверхности металла. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин нашли, что равновесный потенциал электрода, а следовательно, и логарифм давления водорода приближенно связаны линейным соотношением с количеством адсорбированного на платине водорода.

Нилен [2], пользуясь этим методом, изучал поведение палладиевого электрода при действии окислителей, а также при анодной поляризации его в кислых и щелочных растворах.

В работе А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой [3] приведены кривые заряжения гладкого и палладированного палладиевых электродов (частично по данным А. И. Федоровой), отображающие зависимость потенциала от содержания водорода при анодной и катодной поляризации как в области фазового перехода, так и в области β -фаз. В последней была обнаружена линейная зависимость между потенциалом и отноше-

нием $\frac{[H]}{[Pd]}$. Изменение этой величины составляло $1,9 \cdot 10^{-3}$ на 1 mV при 18°. После введения поправки на выделение молекулярного водорода линейное соотношение с близким коэффициентом ($1,75 \cdot 10^{-3}$ на 1 mV) было прослежено до потенциалов, лежащих отрицательнее обратимого водородного на 0,04 V. Позже линейная зависимость между потенциалом и содержанием водорода была обнаружена в той же области потенциалов Хитцлером, Кнорром и Мергенсом [4], измерявшими спад потенциала предварительно катодно поляризованного палладиевого электрода по мере выделения молекулярного водорода. Авторы эти сопоставляют свои результаты с данными А. Н. Фрумкина и А. И. Шлыгина, однако работа А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой осталась им, по видимому, неизвестной, во всяком случае не цитируется ими. Найденное ими значение изменения $\frac{[H]}{[Pd]}$ на 1 mV составляет $1,6 \cdot 10^{-3}$, т. е. весьма близко к приведенному в последней работе.

Изменения содержания водорода в палладии в настоящей работе производились как при помощи поляризации, так и пропусканием через раствор электролита струи чистого азота с постоянной скоростью. При изображении результатов, полученных по последнему методу, на оси абсцисс откладывалось время в минутах. Опыты были проведены как с электродом, покрытым палладиевой чернью, так и с гладким палладиевым электродом.

Для изучения состояния системы в области β -фаз применялся прибор, сконструированный таким образом, что максимальное количество водорода, растворенного в электролите, не превышало 2% от количества водорода, растворенного в палладии. Таким образом, при обсуждении резуль-

татов можно было пренебречь затратами электричества, связанными с изменениями концентрации водорода в электролите.

Прибор изображен на рис. 1. Он состоял из четырех сосудов. Сосуд *A*, где помещался изучаемый электрод, заполнялся электролитом полностью вплоть до плотно припаянной пробки. В последней имелось отверстие для выхода воздуха. Видимая поверхность исследуемого электрода составляла в данных опытах 1 см^2 . Объем электролита в сосуде *A* не превышал 2 см^3 . В сосуде *B* электролит подвергался предварительной адсорбционной очистке платиновой чернью по методу

Атена [5]. После очистки насыщенный водородом электролит без соприкосновения с воздухом перемещался через ловушку *C* в основной сосуд *A*. В сосудах *D* и *E* помещались анод и водородный электрод сравнения. Перед опытом исследуемый электрод доводился катодной поляризацией до потенциала, лежащего отрицательнее обратимого водородного электрода. Затем из сосуда *B* новая порция электролита, насыщенного водородом, продавливалась в сосуд *A* и измерялся исходный потенциал исследуемого электрода. После этого включался ток и производилось измерение кривых зарядки.

В опытах, проведенных при низких температурах, поляризация время от времени на 1—2 мин. прерывалась, и потенциал электрода измерялся после выключения тока, так как электрод при пропускании даже весьма малых токов при указанных температурах оказывается далеким от равновесия.

Измерения потенциала проводились компенсационным методом. В некоторых опытах, например, при измерении спада потенциала после размыкания поляризующего тока, когда измерение приходилось делать через короткие промежутки времени, нулевым инструментом служил струнный гальванометр. Результаты измерений воспроизводились с точностью до 0,002 В.

Особое внимание было обращено на очистку прибора, в котором производились опыты, и на очистку употреблявшихся растворов и газов.

Приготовление палладированных электродов проводилось следующим образом. Электрод в виде платиновой пластинки предварительно обрабатывался в смеси, состоящей из 60 см^3 концентрированной соляной и 2 см^3 азотной кислот при $70,0^\circ$, а затем около часа анодно поляризовался в однонормальной соляной кислоте. После этого электрод также не менее часа катодно поляризовался в однонормальной серной кислоте, сушился и взвешивался. Палладировался электрод электролитически в 1% растворе $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после палладирования катодно поляризовался в однонормальной серной кислоте при силе тока, равной 0,002 А, до сильного газовыделения, сушился и взвешивался. После окончания каждой операции электрод тщательно промывался в дважды перегнанной воде.

Было замечено, что плотность тока и кислотность среды при палладировании влияют на степень активности получаемых палладированных электродов. Наиболее активные осадки получались, если одновременно с осаждением палладия на электроде происходило выделение газообразного водорода.

Гладкие палладиевые электроды изготавливались из палладиевой фольги. В тех случаях, когда толщина этой фольги превышала 20μ , обработка электрода производилась так же, как указано в статье А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой [3]. Гладкие палладиевые электроды из фольги толщиной в 5μ промывались в нагретой до $60,0^\circ$ концентрированной серной кислоте, а затем обрабатывались чагретой до той же температуры соляной кислотой. После этого тщательно отмытый в воде электрод попеременно катодно и анодно поляризовался в однонормальной серной кислоте током плотностью от 0,0033 до 0,005 А/см² (активация) и вносился в сосуд, где производились измерения. После активации перед началом измерений электрод в течение суток отмывался дважды перегнанной водой.

*При изучении фазового перехода поверхность электродов в разных опытах была различная; прибор и методика работы применялись такие же, как описано в работе А. Н. Фрумкина и А. И. Шлыгина.

Результаты измерений и их обсуждение

Общий вид кривых заряжения и область фазового перехода

Нами были получены кривые заряжения для палладированных электродов в интервале температур от $-32,0^\circ$ до $+78,0^\circ$.

Рис. 2 показывает типичную кривую заряжения. На оси ординат отложены значения потенциала электрода φ в вольтах по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе, измеренные после размыкания поляризующего тока. На оси абсцисс отложены количества электричества, пропущенные через палладиевый электрод до момента размыкания тока.

Кривая заряжения палладиевого электрода имеет три участка. Первый участок кривой, где потенциал линейно изменяется с пропущенным через электрод количеством электричества, соответствует гомогенной β -фазе переменного состава. Второй участок кривой, где потенциал практически остается постоянным, соответствует области фазового перехода. На нем отчетливо выражена гистерезисная петля между прямым и обратным ходом кривой. Ширина этой петли в наших опытах в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре обычно равнялась $0,008\text{ V}$. Третий участок кривой, где потенциал резко изменяется, представляет бедную водородом α -фазу. На первом и третьем участках точки при прямом и обратном ходе измерений совпадают.

Точка *a* (рис. 2), показывающая пересечение продолжения третьего отрезка кривой с осью абсцисс, соответствует значению концентрации водорода в палладии, равному нулю. По положению этой точки на оси абсцисс и по пропущенным количествам электричества можно найти количество водорода в палладии в любой точке кривой. Так, например, точка пересечения первого отрезка кривой заряжения с осью абсцисс дает количество поглощенного палладием водорода, находящегося в равновесии с водородом при атмосферном давлении. Для комнатной температуры количество это соответствует отношению $\frac{[\text{H}]}{[\text{Pd}]} = 0,68$. Значения, приведенные в табл. 1, позволяют судить о степени воспроизводимости измерений.

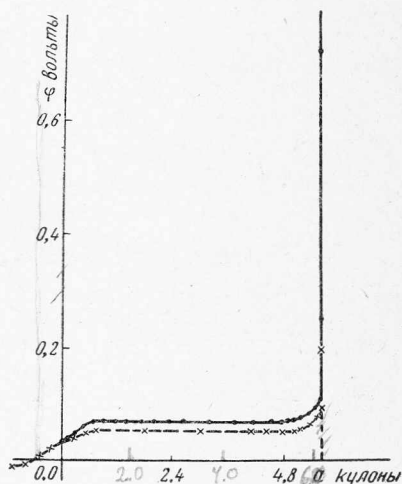


Рис. 2. Кривая заряжения при температуре $20,0^\circ$; точки — анодная поляризация; крестики — катодная поляризация. Сила поляризационного тока $0,002\text{ A}$. Вес осадка палладиевой черни $0,0094\text{ г}$. Видимая поверхность электрода 10 см^2

Таблица 1

Температура °C	Вес палладиевой черни на электроде в граммах	Видимая поверхность в см^2	φ — равновесный потенциал в области фазового перехода	$\frac{[\text{H}]}{[\text{Pd}]}$ в равновесии с водородом при атмосферном давлении	$\frac{[\text{H}]}{[\text{Pd}]}$ в β -фазе в равновесии с α -фазой
20,0—22,0	0,0686	19,8	0,058	0,677	0,566
20,0	0,0094	10,0	0,058	0,685	0,579
18,5	0,0074	1,0	0,060	0,686	0,578

Значения отношения $\frac{[H]}{[Pd]}$ в равновесии с водородом при атмосферном давлении при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вес осадка палладиевой черни в граммах	Температура в градусах абсолютной шкалы	Атомное отношение $\frac{[H]}{[Pd]}$		Равновесный потенциал фазового перехода в вольтах	Изменение $\frac{[H]}{[Pd]}$ на 1 mV в области β -фаз $\cdot 10^3$	b	—a
		в равновесии с водородом при атмосферном давлении	в β -фазе в равновесии с α -фазой				
0,095	241,0	0,737	0,607	0,085	1,53	61,8	44,9
0,045	241,0	0,739	0,611	0,085	1,51	64,2	47,4
0,0074	241,0	0,735	0,601	0,086	1,52	61,2	45,1
0,0094	271,0	0,706	0,593	0,070	1,61	53,4	37,7
0,0074	291,5	0,686	0,578	0,0605	1,79	44,6	30,6
0,095	292,0	0,680	0,570	0,061	1,83	44,0	30,1
0,045	293,0	0,693	0,584	0,060	1,81	43,6	30,2
0,0094	293,0	0,695	0,579	0,058	1,82	39,8	27,7
0,0094	313,0	0,670	0,565	0,047	2,08	33,8	22,7
0,0094	333,0	0,649	0,565	0,034	2,47	31,4	20,4

Наши данные о количестве водорода, поглощенного палладием в равновесных условиях, близки к значениям, полученным Джиллеспаем и Холл [6] при абсорбции водорода тонкодисперсным палладием из газовой фазы. Стоут [7] приводит другое значение, не совпадающее с нашим.

При переходе от кислоты к щелочи, а также при изменении плотности тока, с которой производились измерения, и при попеременном воздействии на электрод катодной и анодной поляризации, ширина гистерезисной петли несколько изменяется; так как это изменение приблизительно одинаково сказывается на положении катодной и анодной ветвей, то можно сделать вывод, что равновесию соответствует некоторая средняя изотерма, расположенная между ними на равном расстоянии. Усредненные значения потенциала соответствующие равновесным условиям при фазовом переходе, приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 3

Температура в градусах абсолютной шкалы	Равновесное давление фазового перехода p в мм рт. ст., рассчитанное по уравнению (1)	p в мм рт. ст., полученное из опыта	
		авторы	Нилен
241,0	0,2	0,2	—
252,0	0,5	0,5	—
271,0	1,9	1,9	—
273,0	2,2	—	2,15
291,5	6,9	6,3	—
293,0	7,5	7,4	6,76
303,0	13,0	13,6	—
307,9	16,9	—	14,86
313,0	24,8	24,8	—
333,0	56,5	56,9	—

Табл. 3 содержит значения равновесного давления фазового перехода, рассчитанные по формуле Нернста из таких усредненных потенциалов, полученных из кривых заряджения. Если нанести на ось ординат логарифм давления, а на ось абсцисс обратную температуру, то можно видеть, что зависимость между ними

линейная и выражается следующим уравнением:

$$\lg p = 5,306 - 2143/T. \quad (1)$$

В столбце 2 табл. 3 приведены значения равновесного давления фазового перехода, рассчитанные при помощи этого уравнения; они могут

быть сравнены с величинами, полученными нами экспериментально при помощи метода кривых заряжения (столбец 3), и с данными Нилена [2] (столбец 4).

Уравнение, предложенное Джиллеспаем и Галстаун [8], не оправдывается опытными данными для температур от 0° и ниже. Если для 0° можно с натяжкой объяснить отклонение значений давления, полученных при помощи этого уравнения, погрешностями опыта (как это делают авторы), то для температур более низких такое объяснение явно не пригодно.

Теплота растворения водорода в палладии в области фазового перехода, рассчитанная по уравнению Клапейрона — Клаузиуса, на основании уравнения (1) составляет 9800 кал; Нилен [2] дает значения для интервала температур $0^\circ - 20,0^\circ$ 9400 кал, $20,0^\circ - 35,0^\circ$ 9490 кал.

Кривые заряжения гладких палладиевых электродов приведены в работе А. Н. Фрумкина и Н. А. Алджаловой [3].

Изменение потенциала при пропускании азота

Кривые, выражающие зависимость потенциала от времени при пропускании азота, были получены как на палладированных электродах, так и на гладких палладиевых электродах при повышенной температуре.

При комнатной температуре не удавалось удалить весь водород из электрода несмотря на то, что палладированный электрод, погруженный в однонормальную серную кислоту, омывался азотом в течение 15 ч.

Опытами, в которых оставшийся после обработки азотом водород удалялся из электрода путем анодной поляризации, было установлено, что максимальное количество водорода, которое может быть удалено из электрода при помощи азота при температуре $20,0^\circ$, не превышает половины всего количества водорода, поглощенного палладием. Если температуру повысить до $60,0^\circ$, то весь водород можно удалить при помощи пропускания азота в течение 3,5 час. В щелочных растворах при прочих равных условиях требовалось большее, чем в кислых, повышение температуры для того, чтобы удалить весь водород при помощи азота.

Значение потенциала, который принимает электрод в области фазового перехода при пропускании азота через электролит, равно значению, которое устанавливается после размыкания анодного тока при измерении кривых заряжения. При $20,0^\circ$ оно составляло $0,065$ V, а при $60,0^\circ - 0,043$ V.

На рис. 3 приводятся кривые изменения потенциала со временем, полученные при пропускании азота при более высоких температурах. Как видно, с повышением температуры время, в течение которого нужно пропускать азот, чтобы удалить весь водород из палладия, уменьшается.

На рис. 4 приведена типичная кривая, полученная при пропускании азота с гладким палладиевым электродом при температуре $+87,0^\circ$. Форма этой кривой отличается от формы кривых, полученных с палладированными электродами. В последнем случае наблюдается постепенное изменение потенциала по мере удаления водорода из электрода при переходе от двухфазовой области к области α -фазы. Как видно из рис. 4, при пропу-

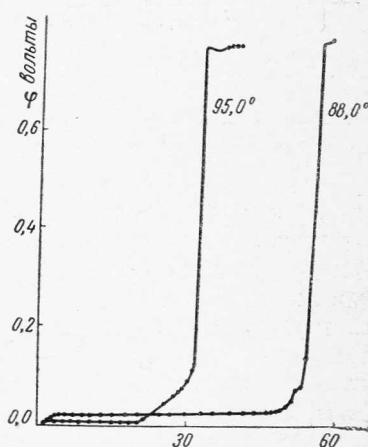


Рис. 3. Изменение потенциала во времени при пропускании азота. Видимая поверхность электрода 10 см^2 . Вес осадка палладиевой черни $0,0094 \text{ г}$

При $60,0^\circ$ оно составляло $0,065$ V, а при

скании азота после удаления большей части водорода потенциал гладкого палладиевого электрода не остается постоянным, а обнаруживает колебания, изменяясь до более низких величин и снова возвращаясь к прежним значениям. На рис. 4 колебания потенциала обозначены пунктиром. Сплошная кривая II выражает изменения потенциала, наблюдаемые при насыщении электрода газообразным водородом. На этой кривой отсутствует задержка в изменении потенциала, характерная для кривой, полученной при пропускании азота. При анодной поляризации гладких палладиевых электродов не наблюдается ни описанной здесь характерной задержки, ни колебаний потенциала.

То обстоятельство, что электрод, обнаруживающий при обработке газообразным азотом характерную задержку, легко поглощает газообразный водород, хорошая воспроизводимость этих опытов, а также нормальный вид кривых заряжения, полученных при исследовании электродов после обработки газообразным азотом, заставляют считать, что электроды сохраняют свою активность и не отравляются при обработке азотом.

При сочетании обработки азотом и анодной поляризации в той или иной степени в зависимости от плотности тока и времени прохождения тока длина задержки на кривой зависимости потенциала от времени уменьшается.

Различное поведение гладкого палладиевого электрода при обработке

его азотом и при анодной поляризации может быть объяснено переносом водорода, растворенного в палладии, электрическим током. Когда происходит удаление водорода из электрода путем анодной поляризации, то фазовая граница передвигается под действием тока, и водород удаляется из палладия без задержки. Когда же водород удаляется из электрода при помощи азота, то происходит обеднение водородом близких к поверхности слоев палладия, образуется как бы корка из бедной водородом α -фазы, что и приводит к замедлению процесса. Фазовая граница при отсутствии тока передвигается очень медленно или совсем не передвигается, и водород поступает к поверхности электрода только благодаря медленной диффузии через α -фазу или благодаря нарушениям корки из α -фазы. В первом случае наблюдается медленное возрастание потенциала, во втором — описанные выше колебания потенциала. Если после прекращения доступа азота пропускать через электрод водород, то возвращение потенциала в отрицательную сторону происходит нормально, так как насыщение обедненного водородом слоя должно происходить беспрепятственно. Понятно также, что в середине задержки анодный ток ускоряет удаление водорода из палладия.

На палладиrowанном электроде в процессе удаления водорода при пропускании азота, повидимому, не образуется общая корка из α -фазы из-за высокой дисперсности кристаллитов.

Миграцию фазовой границы наблюдали Смит и Баррет [9], определявшие рентгенографически постоянные кристаллической решетки при электролитическом насыщении палладия водородом.

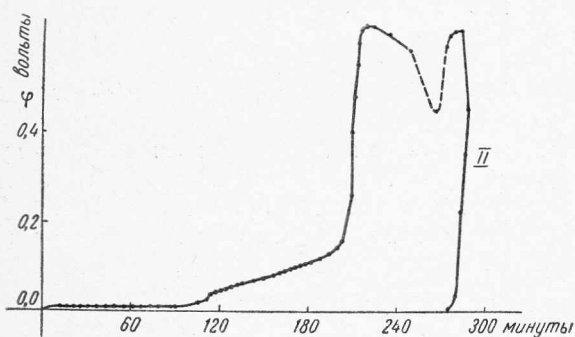


Рис. 4. Изменение потенциала во времени при пропускании азота над гладким палладиевым электродом при температуре $87,0^\circ$. Электрод — пластинка палладия, вес 0,014 г, поверхность $2,7 \text{ см}^2$

Область β -фаз

Литературные данные по соотношению между давлением водорода и концентрацией его в палладии в области β -фаз (первый участок кривой заряжения на рис. 2) — недостаточны, вследствие этого представлялось интересным произвести более детальное изучение хода кривых заряжения на этом участке как при комнатной температуре, так и при более низких температурах. Кривая заряжения в области β -фаз может быть исследована в интервале между потенциалом, соответствующим фазовому переходу, и потенциалом, при котором начинается заметное выделение молекулярного водорода. Существенное значение для расширения этого интервала имеет снижение температуры, вызывающее уменьшение равновесного давления

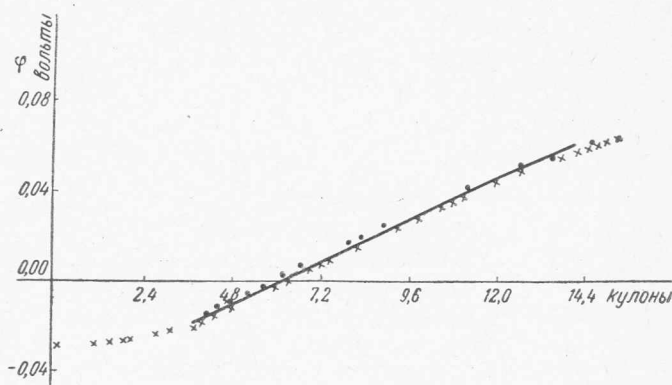


Рис. 5. Изменение потенциала с изменением концентрации водорода палладия в области β -фаз при температуре $20,0^\circ$

водорода при фазовом переходе, поэтому в качестве электролита применялся 32% раствор серной кислоты, замерзающий при -40° и сохраняющий при низких температурах значительную электропроводность.

Приведенная на рис. 5 кривая показывает зависимость потенциала электрода от концентрации водорода в палладии в области β -фаз при температуре $20,0^\circ$. При снятии этой кривой потенциал измерялся при прохождении тока. Сила поляризационного тока равнялась 0,002 А. Исследуемый электрод, видимая поверхность которого равнялась 1 см^2 , был приготовлен палладированием из подкисленного раствора хлористого палладия при плотности тока, равной $0,01 \text{ А/см}^2$. Вес палладиевой черни был равен 0,095 г. Прямой ход кривой рис. 5 представлен точками, обратный ход — крестиками. Как видно, эта кривая вполне обратима и, следовательно, соответствует состояниям, близким к равновесию; потенциал электрода после выключения тока в любой точке кривой почти не изменялся.

Кривые, измеренные под током на электродах, полученных осаждением более толстых слоев палладиевой черни при плотности тока, меньшей чем $0,002 \text{ А/см}^2$, не могут рассматриваться как выражающие равновесные состояния, так как в этом случае значения потенциала, измеренные при анодной поляризации, не совпадают со значениями, полученными при катодной. При измерениях прямым и обратным ходом получаются две параллельные кривые, и при размыкании тока потенциал электрода заметно изменяется. Однако и для таких электродов могут быть получены значения потенциала, близкие к равновесным, при измерении его непосредственно после выключения тока. Значения потенциала электрода, измеренные после размыкания анодного тока, совпадают со значениями, полученными после размыкания катодного тока.

На рис. 6 приведена кривая заряжения, полученная с тем же палладированным электродом, что и кривая рис. 5, при $-32,0^\circ$. В этом случае значения потенциала электрода измерялись после размыкания тока. Под током имели место колебания потенциала электрода, которые возникали, повидимому, вследствие замедления передвижения водорода в палладии при пониженной температуре.

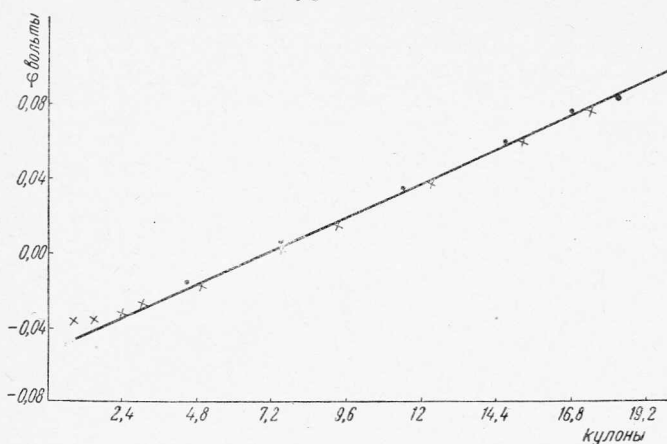


Рис. 6. Изменение потенциала с изменением концентрации водорода в палладии в области β -фаз при температуре, равной $-32,0^\circ$

Рис. 5 и 6 показывают, что равновесный потенциал электрода в системе палладий — водород в области β -фаз изменяется линейно с количеством поглощенного водорода. Среднее значение изменения отношения $\frac{[H]}{[Pd]}$ на

1 mV при $19,0^\circ$, согласно табл. 2, составляют $1,83 \cdot 10^{-3}$ V в прекрасном согласии с результатами А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой [3]. Загиб в левой части кривой вызван началом выделения свободного молекулярного водорода. Из положения точки

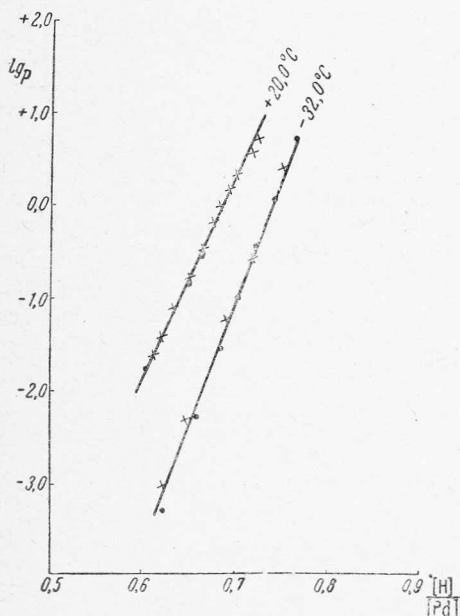


Рис. 7. Зависимость давления водорода от концентрации его в палладии в области β -фаз при различных температурах

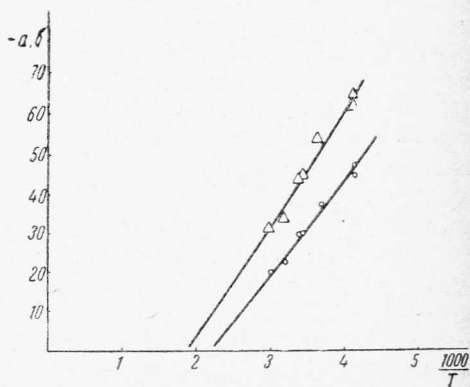


Рис. 8. Зависимость величин a и b от обратной температуры
○ — значения a , △ — значения b

пересечения прямых, выражающих зависимость потенциала от пропущенного количества электричества в области β -фаз и в области фазового

перехода, можно найти значения $\frac{[H]}{[Pd]}$ для β -фазы в равновесии с α -фазой, приведенные в табл. 2.

На рис. 7 приведена зависимость логарифма давления водорода в миллиметрах ртутного столба, вычисленного из измеренных значений потенциала по формуле Нернста, от концентрации его в металле $\frac{[H]}{[Pd]}$, в области β -фаз для температур $20,0^\circ$ и $-32,0^\circ$. Как видно из рис. 7, в области β -фаз для широкого интервала давлений имеет место линейное соотношение между логарифмом давления, а следовательно, и логарифмом концентрации водорода в газовой фазе, и концентрацией водорода в палладии, которое может быть выражено уравнением:

$$\ln p_{H_2} = a + b \frac{[H]}{[Pd]}, \quad (2)$$

значения постоянных a и b при различных температурах приведены в табл. 2 ($\ln p_{H_2}$ в натуральных логарифмах). Зависимость a и b от обратной температуры дана на рис. 8. Соотношение между концентрацией растворенного газа и давлением, выраженное уравнением (2), представляется необычным. При малой концентрации растворенного газа должно иметь место линейное соотношение между концентрациями в обеих фазах, если газ находится в обеих фазах в одинаковом состоянии; если двухатомный газ растворяется в виде атомов, то концентрация растворенного газа пропорциональна корню квадратному из давления. Если в твердой решетке имеется ограниченное число мест N_0 , которые могут быть заняты атомами газа, то в простейшем случае при более значительных заполнениях для одноатомного газа имеет место соотношение того же вида, как обычная адсорбционная изотерма:

$$N = N_0 \frac{Ap}{1 + Ap},$$

где N — число растворенных атомов, а A — постоянная. При возрастании p , N приближается асимптотически к N_0 . Обозначим степень заполнения $\frac{N}{N_0}$ через θ . Тогда

$$Ap = \frac{\theta}{1 - \theta}. \quad (3)$$

Наблюдаемое нами соотношение может быть объяснено только, если предположить, что энергия растворения изменяется, а именно закономерно убывает по мере увеличения концентрации растворенного водорода. Такое изменение может быть вызвано, например, силами взаимодействия между растворенными атомами. Имеется ряд работ, в которых разбирается влияние сил взаимодействия на законы распределения молекул между различными частями равновесной системы. Большинство из них относится к случаю распределения между объемной фазой и поверхностным слоем, т. е. к адсорбционной изотерме.

А. Н. Фрумкиным [10] было показано, что при наличии притягательных сил между адсорбированными молекулами между объемной и поверхностной концентрациями c и θ имеет место соотношение

$$Bc = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{-\beta\theta}, \quad (4)$$

где B и β — постоянные. Это соотношение соответствует предположению о линейном возрастании работы адсорбции с величиной θ . Более строгий вывод аналогичного соотношения был дан Фоулером [11]. Предположение о возрастании работы адсорбции при заполнении поверхности приводит к выводу о возможности фазовых переходов, подобных α — β -переходу в системе водород — палладий. Для объяснения зависимости типа наблюдаен-

ной нами, необходимо предположить обратный знак взаимодействия, т. е. отталкивание. Адсорбционная изотерма с учетом отталкивательного взаимодействия для ионов двойного электрического слоя была выведена Штерном [12].

Лэнгмюр [13] вывел адсорбционную изотерму для адсорбированных слоев цезия на вольфраме с учетом отталкивательных сил между адсорбированными диполями.

Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд [14] дали уравнение адсорбции при наличии отталкивательного взаимодействия, которое может быть получено из уравнения (14), если величину β в показателе считать отрицательной

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\beta\theta}. \quad (5)$$

Если прологарифмировать это уравнение, получается

$$\theta = \text{const} + \frac{1}{\beta} \ln \frac{1-\theta}{\theta} + \frac{1}{\beta} \ln c.$$

При средних заполнениях, т. е. когда θ не слишком близко к нулю или единице, изменением члена $\frac{1}{\beta} \ln \frac{1-\theta}{\theta}$ можно пренебречь, и уравнение превращается в логарифмическую изотерму:

$$\theta = \text{const} + \frac{1}{\beta} \ln c. \quad (6)$$

Логарифмическая изотерма была найдена А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным [1] для случая адсорбции водорода на платине*. М. И. Темкин [15] показал, что она может быть также выведена из представления о неоднородности поверхности платины, т. е. наличия на ней участков с различной энергией адсорбции. В этом случае при заполнении поверхности убывание энергии адсорбции приводит к такому же результату, как и появление отталкивательных сил. Вопросом о влиянии взаимодействия между адсорбированными молекулами на форму адсорбционной изотермы занимался также В. К. Семенченко [16].

В случае растворения газов в решетке твердого тела влияние сил взаимодействия приводит к таким же изменениям формы зависимости концентрации в твердой фазе от давления, как и при процессе адсорбции. Так по Лэчеру [17] для случая растворения водорода в палладии имеет место следующее соотношение:

$$\sqrt{P_{H_2}} = \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{2W_{HH}\theta}{RT}} f(T), \quad (7)$$

где θ — относительное число заполненных мест, $f(T)$ — некоторая функция температуры, а W_{HH} — полная энергия взаимодействия с соседними атомами, приходящаяся на 1 грамматом водорода, когда все места заняты. Лэчер считал эту величину отрицательной, что соответствует случаю притягательного взаимодействия между адсорбированными атомами.

В этом случае уравнение (7) совершенно аналогично уравнению (4) и может быть использовано, как это и делается Лэчером, для истолкования $\alpha - \beta$ -перехода. Лэчер предполагал далее, что при $\frac{[H]}{[Pd]} = 0,6$ наступает

* При адсорбции двухатомного газа, находящегося в адсорбированном слое в одноатомном состоянии, в левой части уравнения (5) должна стоять величина, пропорциональная $c^{1/2}$ (а не c). При переходе к уравнению (6) это отразится, однако, только на величине коэффициента перед $\ln c$.

насыщение палладия водородом. Однако наши измерения в интервале концентраций, превышающих отношение $\frac{[H]}{[Pd]} = 0,6$, не обнаруживают приближения к насыщению (см. табл. 2).

Из уравнения (7) при постоянной температуре следует

$$\theta = \text{const} - \frac{RT}{2W_{HH}} \ln \frac{1-\theta}{\theta} + \frac{RT}{4W_{HH}} \ln p_{H_2}, \quad (8)$$

что приближенно соответствует логарифмической изотерме, если θ не слишком близко к нулю или единице и величину W_{HH} считать не отрицательной, а положительной. Таким образом, логарифмическая изотерма может быть истолкована, если предположить, что в области β -фаз между растворенными атомами водорода существует достаточно сильное отталкивание. Физическая природа его, равно как и физическая природа притяжения постулированного Лэчером для объяснения $\alpha - \beta$ -перехода*, остается пока неясной.

Возможно следующее истолкование логарифмической изотермы для случая растворения водорода в палладии. Постоянная решетки палладия увеличивается при увеличении содержания водорода в палладии. Можно принять, что это изменение пропорционально величине отношения $\frac{[H]}{[Pd]}$, которое мы обозначим через x . Предположим, что изменение параметра решетки вызывает противодействие, пропорциональное величине этого изменения. Тогда при введении водорода в решетку нужно затратить работу, равную kx^2 на 1 граммом палладия, где k — постоянная. Этот вывод предполагает, что изменения решетки, вызванные отдельными атомами водорода, можно усреднить. Если бы возникали отдельные изолированные нарушения, то изменение энергии было бы пропорционально не x^2 , а x . При этих предположениях нетрудно найти условия равновесия между газообразным и растворенным водородом, не постулируя никаких дополнительных форм взаимодействия между растворенными атомами. Изменению энергии системы на kx^2 соответствует изменение химического потенциала растворенного атомарного водорода на $\frac{d(kx^2)}{dx} = 2kx$. Поэтому химический потенциал растворенного атомарного водорода $(\mu_H)_{Pd}$ можно выразить через

$$RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + 2kx + b_1(T),$$

где $b_1(T)$ зависит только от температуры. Приравнявая это выражение химическому потенциалу половины моля газообразного водорода $\frac{1}{2} \mu_{H_2}$, получаем условие равновесия

$$RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + 2kx + b_1(T) = \frac{1}{2} \mu_{H_2} = \frac{1}{2} RT \ln p_{H_2} + b_2(T) + \dots,$$

откуда

$$\frac{[H]}{[Pd]} = x = \frac{RT}{4k} \ln p_{H_2} - \frac{RT}{2k} \ln \frac{\theta}{1-\theta} + b_3(T). \quad (9)$$

Так как предел заполнения палладия водородом неизвестен, то мы не можем вычислить второй член правой части уравнения (9). Если предположить, что θ не слишком близко к нулю или единице, изменением этого члена можно пренебречь по сравнению с членами, содержащими $\frac{[H]}{[Pd]}$ и $\ln p_{H_2}$. В этих условиях уравнение (9) приближенно выражает

* Лэчер связывает последнее с электрическим взаимодействием между протонами, окруженными электронным газом.

логарифмическую изотерму. Сопоставляя уравнения (2) и (9), находим

$$b = \frac{4k}{RT}. \quad (10)$$

Таким образом, если учесть увеличивающееся по мере проникновения водорода в решетку палладия затруднение для его дальнейшего проникновения, выражение для логарифмической изотермы можно получить, и не предполагая наличия непосредственных сил отталкивания между атомами водорода. В рассуждении, которым мы пользовались для вывода уравнения, решетка палладия уподобляется ящику с притянутой пружиной крышкой, причем проникновение водорода заставляет растягиваться эту пружину. Если провести указанное здесь моделирование энергетических соотношений при образовании β -фаз еще дальше и предположить, что работа, затрачиваемая при раздвижении решетки палладия атомами водорода, равна работе, которую нужно было бы затратить, всесторонне растягивая эту решетку механически, то можно вычислить величину k , а, следовательно, по уравнению (10) и b , из сжимаемости металлического палладия κ . Действительно, работа A , затрачиваемая при увеличении объема граммота металла на ΔV , равна

$$A = \frac{1}{V_0 \kappa} \frac{(\Delta V)^2}{2}, \quad (11)$$

где V_0 — атомный объем, и, следовательно,

$$kx^2 = \frac{1}{V_0 \kappa} \frac{(\Delta V)^2}{2}. \quad (12)$$

Если мы обозначим через y относительное увеличение параметра решетки Pd при внедрении в нее водорода, соответствующее значению $\frac{[H]}{[Pd]} = x$, то

$$\Delta V = 3V_0 y,$$

откуда на основании уравнения (12) следует

$$k = \frac{9V_0}{2\kappa} \left(\frac{y}{x} \right)^2. \quad (13)$$

Из (10) и (13) получаем

$$b = \frac{18V_0 \left(\frac{y}{x} \right)^2}{RT \kappa}. \quad (14)$$

Согласно данным Линде и Борелиуса [18], параметр решетки палладия увеличивается с 4,017 до 4,057 Å при переходе от $\frac{[H]}{[Pd]} = 0,63$ к $\frac{[H]}{[Pd]} = 0,82$.

Таким образом, $\frac{y}{x} = \frac{0,04}{3,9 \cdot 0,19} = 0,054$, сжимаемость палладия $\kappa = 0,519 \cdot 10^{-6}$ см²/кг = $0,53 \cdot 10^{-12}$ абс. ед. [19], а атомный объем $V_0 = 8,87$. Подставляя эти значения в уравнение (14), получаем при $T = 291^\circ$, $b = 36$, в то время как опытное значение b составляет 44. Таким образом, приведенный расчет, содержащий большое количество упрощающих предположений, все же приводит к приблизительно правильному значению b . Необходимо, однако, отметить, что, приписывая β -фазам системы палладий — водород значение κ , найденное для металлического палладия, мы, возможно, вносим в наш расчет серьезную ошибку.

В настоящее время еще не существует теории, которая позволила бы осветить природу взаимодействия между растворенными атомами водорода во всем интервале концентраций системы палладий — водород.

Возможно, что притягательные силы, которые приводят к $\alpha - \beta$ -переходу в этой системе, достигают некоторого насыщения, когда вблизи каждого атома водорода имеется достаточное число соседей в виде других атомов водорода, так что при дальнейшем увеличении концентрации растворенного водорода энергия растворения начинает закономерно уменьшаться. В смысле изменения знака энергии взаимодействия между растворенными частицами, имеется аналогия между поведением водорода в палладии и поведением ионов многих сильных электролитов в водных растворах, например хлористого водорода.

Из существования логарифмической зависимости между $\frac{[H]}{[Pd]}$ и давлением следует, что дифференциальная теплота растворения водорода в β -фазе системы палладий — водород q линейно уменьшается с ростом величины $\frac{[H]}{[Pd]}$. Действительно, согласно уравнению (2)

$$q = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p_{H_2}}{\partial T} \right)_{\frac{[H]}{[Pd]}} = -R \frac{\partial a}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} - R \frac{\partial b}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \frac{[H]}{[Pd]}. \quad (15)$$

Так как b убывает с температурой, то величина $\frac{\partial b}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$ положительна и q линейно убывает с увеличением отношения $\frac{[H]}{[Pd]}$. Как видно из рис. 8, в интервале температур от 241° до 333° величины a и b приблизительно линейно зависят от $\frac{1}{T}$, а именно:

$$-a = \frac{23500}{T} - 50,5,$$

$$b = \frac{27800}{T} - 51,4.$$

Подставляя найденные из этого графика значения $\frac{\partial a}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$ и $\frac{\partial b}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$ в уравнение (15), находим, что для указанного интервала температур среднее значение q выражается уравнением:

$$q = 46700 - 55200 \frac{[H]}{[Pd]}. \quad (16)$$

Из уравнения (16) следует, что при $x = 0,6$ $q \approx 13500$, при $x = 0,7$ $q \approx 8000$ и при $x = 0,8$, $q \approx 2600$.

Таким образом, дифференциальная теплота растворения водорода в палладии в области β -фаз быстро убывает по мере увеличения отношения $\frac{[H]}{[Pd]}$. Резкая зависимость q от x снижает точность определения q .

Наличие логарифмической зависимости между количеством адсорбированного водорода на поверхности платины и давлением часто рассматривалось как аргумент в пользу неоднородности поверхности платины. Однако если предположить, что процесс адсорбции водорода на платине аналогичен растворению водорода в палладии, с той только разницей, что процесс растворения в случае платины ограничивается поверхностным слоем, то это соотношение может получить и другое объяснение, а именно: можно предположить, что и в этом случае внедрение водорода должно сопровождаться непрерывно возрастающим изменением параметров решетки металла, а следовательно, и уменьшением работы адсорбции, которое и приводит к логарифмической изотерме.

Выводы

Методом измерения зависимости потенциала от пропущенного количества электричества определены равновесные давления водорода для системы палладий—водород при различных температурах в области фазового перехода и однородных β -фаз.

Найдено, что в области β -фаз существует линейная зависимость между отношением $\frac{[H]}{[Pd]}$ и логарифмом давления водорода, и что дифференциальная теплота растворения водорода в этой области линейно убывает с увеличением этого отношения. Указанная зависимость проверена до содержания водорода, соответствующего $\frac{[H]}{[Pd]} = 0,72$ при $20,0^\circ$ и $\frac{[H]}{[Pd]} = 0,82$ при $-32,0^\circ$.

Явления, наблюдаемые при удалении водорода из системы палладий—водород в струе индифферентного газа, сопоставлены с явлениями, наблюдаемыми при удалении его анодной поляризацией.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
22.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, ДАН 2, 176, 1934.
2. P. Nylen, Z. Elektrochem., 43, 915, 1937.
3. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944.
4. M. Hitzler, C. Knorr, F. Mertens, Z. Elektrochem., 53, 288, 233, 1949.
5. A. Ten, Zieren, Rec. Trav. Chim., 48, 944, 1929.
6. L. Gillespie, F. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 1207, 1926.
7. H. Stout, Disc. Farad. Soc., 1, 107, 1947.
8. L. Gillespie, L. Galstaun, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 2565, 1936.
9. S. Smith, C. Barret, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2565, 1940.
10. А. Н. Фрумкин, Тр. Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 4, 56, 1925.
11. R. Fowler, Proc. Cambr. Phil. Soc., 32, 144, 1936.
12. O. Stern, Z. Elektrochem., 30, 508, 1924.
13. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 2798, 1932.
14. Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд, Журн. физ. химии, 10, 612, 1937.
15. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.
16. В. К. Семенченко, Усп. химии, 3, 710, 1934.
17. Lacher, Proc. Camb. Phil. Soc. 33, 518, 1937; Proc. Roy. Soc., A, 161, 525, 1937.
18. J. Linde, G. Borelius, Ann. Phys., 84, 747, 1927.
19. Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorgan. Chemie, 65, вып. 1, 35, 1941.