

*А. Б. БАЕШОВ, Н. С. ИВАНОВ, М. Ж. ЖУРИНОВ*

**ИЗУЧЕНИЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ  
В НИТРИТНО-ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ  
ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ**

Методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых исследован механизм анодного растворения палладия в нитритно-хлоридном растворе. Изучено влияние концентрации компонентов раствора, pH и температуры раствора на процесс окисления палладия.

Электродные процессы, протекающие под действием переменного тока, вызывают определенный теоретический и практический интерес. В этой связи в данной работе для выяснения механизма процессов, протекающих при поляризации палладия переменным током, снимались циклические анодно-катодные и катодно-анодные поляризационные кривые. В частности, нами при

использовании переменного тока для электрохимического растворения палладия в нитритно-хлоридном электролите установлено, что выход по току растворения данного металла выше, чем при поляризации постоянным током [1]. Однако причины, обуславливающие такое резкое различие в поведении металла при изменении характера поляризации, не выяснены.

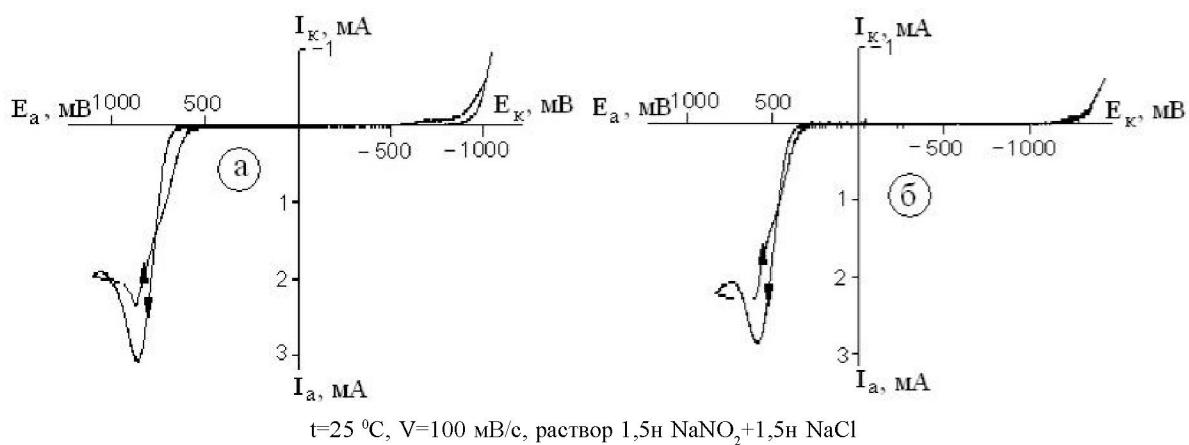


Рис. 1. Циклические анодно-катодная (а) и катодно-анодная (б) поляризационные кривые палладиевого электрода

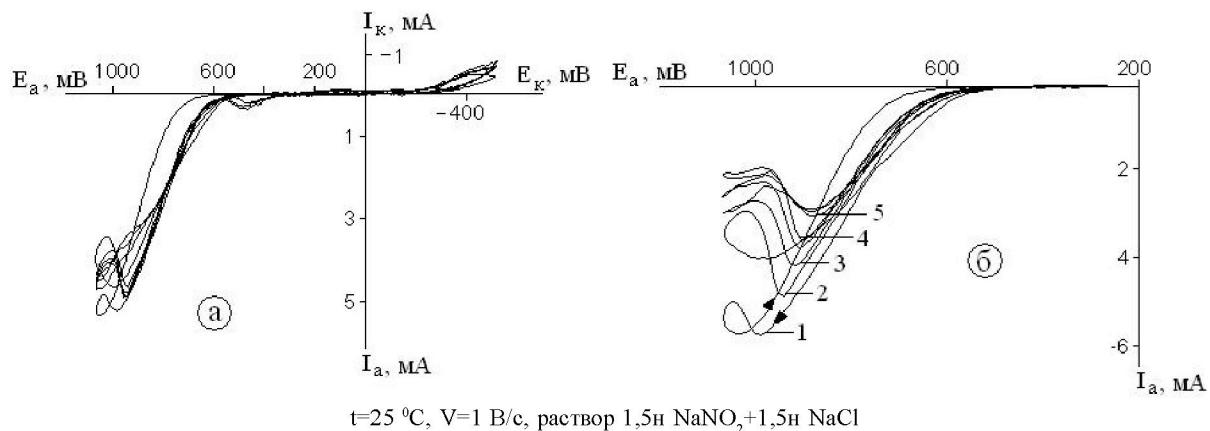


Рис. 2. Циклические поляризационные кривые палладиевого электрода

Как видно из рисунка 1а, б, при смещении потенциала в сторону положительных значений, в области потенциалов  $+0,6\text{В} \div +1,0\text{В}$  наблюдается волна анодного окисления палладия до двухвалентного состояния (потенциалы приведены относительно х.с.э. сравнения в насыщенном  $\text{KCl}$ ). Величины анодных токов на анодно-катодной и катодно-анодной циклических поляризационных кривых практически одинаковы. Следует отметить, что на анодно-катодной циклической поляризационной кривой в катодном направлении нет волн обратного восстановления ионов палладия.

При увеличении числа циклов до 5 и скорости развертки до  $1\text{В/с}$  (рис. 2а) величины пиков токов окисления палладия существенно не меняются. В области потенциалов  $-0,25\text{В} \div -0,5\text{В}$  наблюдается обратное катодное восстановление анодно растворившегося палладия и вместе с этим после второго цикла в области менее положи-

тельных потенциалов  $+0,35\text{В} \div +0,55\text{В}$  появляется еще один анодный максимум тока, который предположительно можно отнести к окислению палладиевой черни, (с образованием одновалентных ионов) образующейся при катодном восстановлении. Доказательством тому может служить его отсутствие, если циклическую поляризацию вести в интервале потенциалов  $+0,27\text{В} \div +1,05\text{В}$  (рис. 2б). Также без предварительного катодного восстановления поверхности, с каждым последующим циклом величина максимума тока окисления палладия уменьшается.

Далее нами изучено влияние скорости развертки потенциала на величину максимума тока окисления палладия при анодной поляризации.

Как видно из рисунка 3а, с увеличением скорости развертки величина максимума тока окисления палладия также увеличивается. При скоростях развертки в диапазоне  $40 \div 80\ \text{мВ/с}$  наблюдается удвоение анодного максимума. При

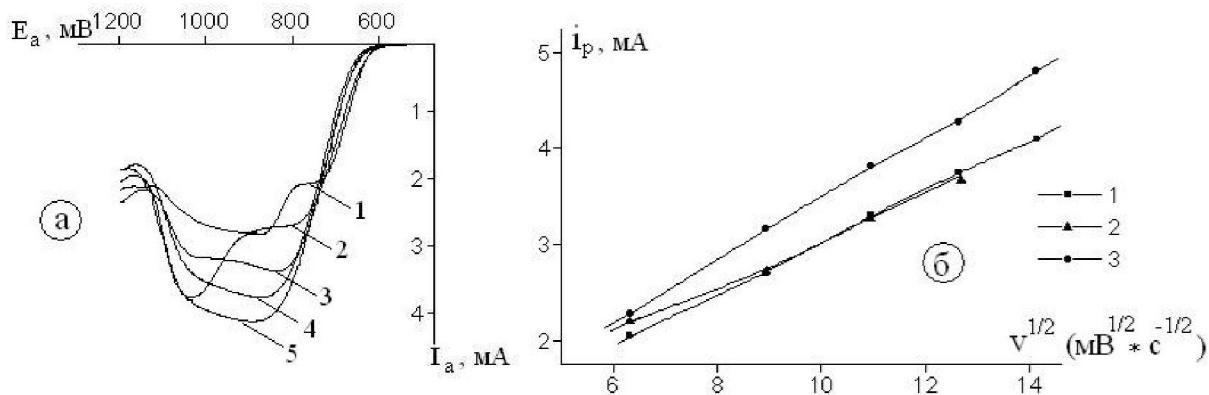


Рис. 3. Анодные полярограммы палладиевого электрода (а) в растворе  $1,5\text{M} \text{NaNO}_2 + 1,5\text{M} \text{NaCl}$  при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с:  
1 – 40; 2 – 80; 3 – 120; 4 – 160; 5 – 200;  $t = 25^\circ\text{C}$ , и зависимость максимума тока окисления от корня квадратного из скорости развертки потенциала (б): 1 – в растворе  $1,5\text{M} \text{NaNO}_2 + 1,5\text{M} \text{NaCl}$  при  $25^\circ\text{C}$ ; 2 – в растворе  $1,5\text{M} \text{NaNO}_2 + 1,5\text{M} \text{NaCl}$  при  $25^\circ\text{C}$ ; pH=3; 3 – в растворе  $1,5\text{M} \text{NaNO}_2 + 1,5\text{M} \text{NaCl}$  при  $40^\circ\text{C}$

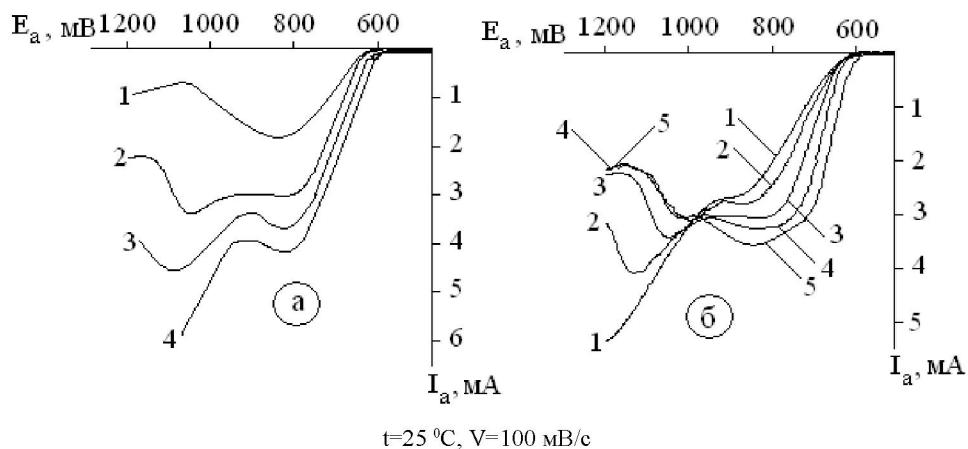
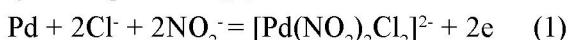


Рис. 4. Анодные полярограммы палладия при различных концентрациях нитрита натрия (а), С, н: 1 – 0,5; 2 – 1,5; 3 – 2,5; 4 – 3,5 и хлорида натрия (б), С, н: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,5; 4 – 2,5; 5 – 3,5 (Концентрация второго компонента 1,5 н)

дальнейшем увеличении скорости развертки эти волны обратно сливаются в одну. Объяснить природу этого явления пока не можем. Следует учитывать, что окисление хлорид-ионов до газообразного хлора не вызывает затруднений, а окисление нитрит-иона может протекать с образованием различных продуктов. В нитритно-хлоридном электролите палладий может окисляться по следующей реакции [2]:



Хлор, присутствующий во внутренней сфере затем может частично или полностью замещаться на нитрит анион. Константа нестойкости чисто нитритного комплекса составляет  $7,3 \cdot 10^{-16}$  [3] и, в нашем случае, когда концентрация лигандов достаточно высока, палладий растворяется без

пассивации и выделение хлора начинается до пассивации.

На рисунке 3б приведены зависимости максимумов токов окисления от корня квадратного из скорости развертки. Как видно (рис. 3б, кризая 2), pH раствора практически не влияет на величину максимума тока окисления палладия, что опять объясняется прочностью образующегося комплексного соединения. Величины максимумов токов окисления при различных скоростях развертки потенциала при  $40^\circ\text{C}$  выше аналогичных при  $25^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об увеличении скорости последующей реакции комплексообразования.

Далее исследовано влияние концентрации обоих компонентов на величину максимума тока

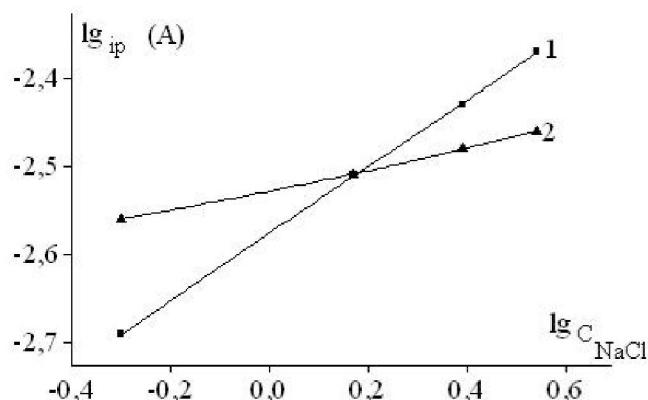


Рис. 5. Зависимость логарифма тока от логарифма концентрации компонентов:

1 – от концентрации нитрита натрия, 2 – от концентрации хлорида натрия

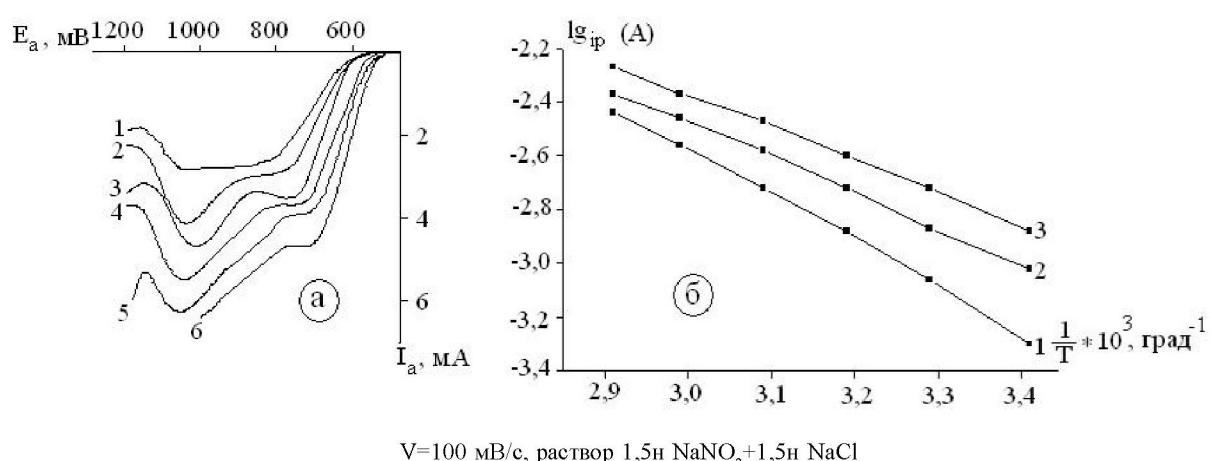


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые (а) при различных температурах раствора,  ${}^{\circ}\text{C}$ : 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70, и зависимость логарифма тока от  $1/T$  (б) при различных перенапряжениях, мВ: 1 – 500, 2 – 525, 3 – 550

окисления палладия. Как видно из рисунка 4а, при низких концентрациях нитрита натрия наблюдается пассивация. С увеличением концентрации нитрит-аниона растет максимум тока окисления палладия и пассивация практически исчезает, это дает возможность сделать вывод, что пассивация имеет солевой характер, так как нерастворимые хлоридные соединения палладия переходят в прочный нитритный комплекс. Подтверждением являются результаты исследования влияния концентрации хлорида натрия на электрохимический процесс. Из рисунка 4б видно, что с увеличением концентрации анионов хлора максимум тока анодного растворения палладия растет. Вместе с этим в области потенциалов +1,0 В ÷ +1,2 В наблюдается пассивация.

Порядки реакции определенные из прямых 1 и 2 рисунка 5, соответственно составляют для нитрит аниона – 0,36, для хлорид аниона – 0,14.

Исследовано влияние температуры на анодное окисление палладия. Как видно из рисунка

6а, с повышением температуры величина максимума тока окисления увеличивается. По методу С.В. Горбачева [4] рассчитана величина эффективной энергии активации (табл. 1). Она рассчитывалась из величины углового коэффициента зависимости  $\lg i_p - 1/T$  (рис. 6б). Величина энергии активации составила 7,29 – 8,97 кДж, это позволяет считать, что процесс анодного окисления палладия в нитритно-хлоридном электролите характеризуется диффузионными ограничениями.

Таким образом, методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых установлено, что с увеличением числа циклов, в области отрицательных потенциалов на-

Таблица 1. Влияние перенапряжения анодного окисления палладия на эффективную энергию активации окисления металла

$\Delta E, \text{мВ}$	500	525	550
$E_{\phi}, \text{кДж/моль}$	8,97	7,85	7,29

блюдается обратное восстановление палладия, а также появляется второй анодный максимум тока, который предположительно относится к обратному окислению образующейся черни. Показано, что существенное влияние на высоту максимума тока окисления палладия до двухвалентного состояния оказывают концентрация нитрита и хлорида натрия, а также температура раствора.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Баевов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. // Электрохимическое поведение палладия при поляризации промышленным переменным током в нитритно-хлоридных растворах. Вестник КазНУ, серия химическая. 2006. №4(44). С. 136–139.

2. Коровин Н.В. // Коррозионные и электрохимические свойства палладия. М.: Металлургия, 1976. С. 19–21.
3. Пилите С.П., Вишомирскис Р.М., Молчадский А.М. / / Труды АН ЛитССР. Сер. биол., 1966. вып. I(44). С. 25–37.
4. Левин А.И. // Теоретические основы электрохимии. М.: Металлургия, 1972. С. 365–367.

#### **Резюме**

Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі арқылы палладийдің анодты еруі нитритті-хлоридті ерітіндісінде зерттелді. Ерітінді компоненттерінің, концентрациясының, ерітінді рН-ының және температурасының әсерлері қарастырылды.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
г. Алматы*

*Поступила 2.06.07*