

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ ПЛЕНОЧНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

В. А. НЕМОВА, Н. А. КОЛПАКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром
кафедры физической химии)

Систематическое исследование электрохимических превращений комплексов платиновых металлов проводят в настоящее время В. И. Кравцов с сотрудниками методами поляризационных и гальваностатических кривых [1—3].

Целью нашей работы является определение кинетических параметров и механизма процессов электроосаждения и анодного растворения палладия методом пленочной полярографии с накоплением (ППН). В качестве рабочего электрода нами использовался графитовый стержень, пропитанный эпоксидной смолой по методу Х. З. Брайниной [4]. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. В работе использовался полярограф ОН-102. Стандартные растворы готовились из H_2PdBr_4 , синтезированной по известной методике [5], и растворением PdBr_2 в бромистоводородной кислоте. Удаление кислорода и перемешивание раствора проводилось азотом или аргоном. В работе использовалась обычная ячейка со сменными стаканчиками.

Наши предварительные исследования для оценки обратимости по критериям Х. З. Брайниной [6] показывают, что электродная реакция $\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}^0$ протекает необратимо. Поэтому в своей работе мы используем известные соотношения для изучения механизма и кинетики необратимых электродных процессов с участием комплексных ионов на стационарных электродах [7—11].

С целью определения коэффициента переноса анодного процесса β нами изучена зависимость потенциала анодного пика ($\varphi_{\text{па}}$) палладия от скорости изменения потенциала (W) [10]. Из рис. 1 следует, что тангенс угла наклона прямой в координатах $\varphi_{\text{па}} - \lg W$ не зависит от концентрации фона и равен 0,06, отсюда $\beta = 0,48$. Кроме этого, β определялась по соотношению [12]:

$$\beta = \frac{0,048}{(\varphi_1 - \varphi_2) \cdot n},$$

где φ_1 соответствует $i_1 = 0,72 I_{\text{па}}$,

φ_2 соответствует $i_2 = 0,53 I_{\text{па}}$,

n — число электронов и равно 2. В исследуемых условиях $(\varphi_1 - \varphi_2)$ не зависит от концентрации фона и равно 0,050, отсюда $\beta = 0,48$.

Коэффициент переноса катодного процесса α определялся по соотношению [10]:

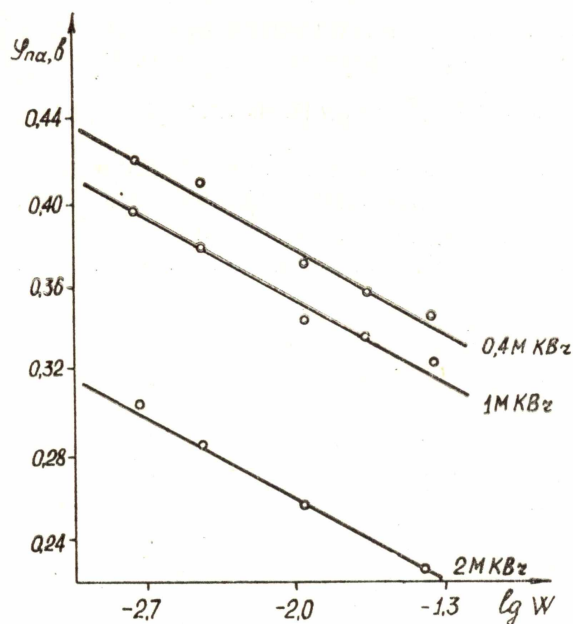


Рис. 1. Зависимость потенциала анодного пика палладия от скорости изменения потенциала для различных концентраций бромистого палладия: $\text{CPdBr}_4^{2-} = 6 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, $\tau_a = 30$ сек, $G_a = -0,4$ в.

$$\alpha = \frac{0,048}{(\varphi_{пк/2} - \varphi_{пк}) \cdot n}$$

где $\varphi_{пк}$ — потенциал катодного пика. Для процесса разряда бромидного комплекса палладия $(\varphi_{пк/2} - \varphi_{пк}) = 0,045$, следовательно, $\alpha = 0,53$. Сумма коэффициентов переноса анодного и катодного процесса

$$\alpha + \beta = 1,01.$$

Определение коэффициента γ проводилось по методике, описанной в работе [13]. Нами была изучена зависимость равновесного потенциала от времени предварительного электролиза и концентрации ионов палладия в растворе при постоянном времени электролиза (60 сек). На рис. 2 представлены зависимости $\varphi_p - \lg \tau_a$ (кривая 1) и $\varphi_p - \lg \text{CPd}$ (кривая 2). Перегибы кривых, соответствующие образованию монослоя палладия

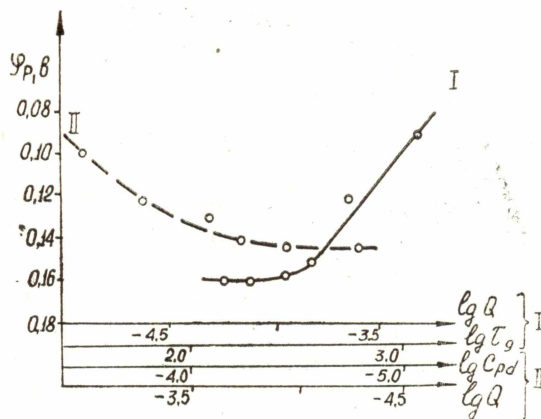


Рис. 2. Зависимость равновесного потенциала от времени электролиза при $\text{CPdBr}_4^{2-} = 8,6 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л (кривая 1) и от концентрации ионов палладия в растворе (кривая 2) при $\tau_a = 60$ сек., $G_a = -0,4$ в.

на поверхности электрода, наблюдаются при одинаковом значении Q — количества электричества, пошедшего на растворение металла с поверхности электрода: $Q_s = 1,2 \cdot 10^{-4}$ кул (кривая 1), а $\gamma = \frac{1}{Q_s} = 8,3 \cdot 10^3$ кул $^{-1}$.

Для определения состава комплексов, непосредственно участвующих в электродном процессе, была изучена зависимость потенциалов анодных ($\varphi_{\text{на}}$) и катодных ($\varphi_{\text{нк}}$) пиков от концентрации фонового электролита (KBr) (табл. 1). Как видно из рис. 3, эти зависимости линейны.

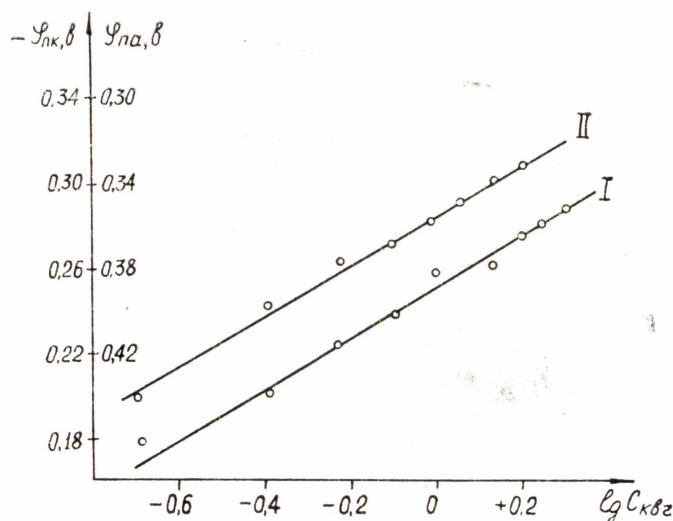


Рис. 3. Зависимость потенциала катодного (прямая 1) и анодного (прямая 2) пиков от концентрации бромистого калия; $C_{\text{PdBr}_2} = 6 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, $W = 8,33 \cdot 10^{-3}$ в/сек, $\tau_s = 30$ сек, $G_s = -0,4$ в.

Это говорит о том, что механизм разряда ионизации не меняется с изменением концентрации раствора бромистого калия от 0,2 до 2,0 М. В исследуемых условиях $\frac{d\varphi_{\text{нк}}}{d\lg C_{\text{KBr}}} = 0,12$ и $\frac{d\varphi_{\text{на}}}{d\lg C_{\text{KBr}}} = 0,12$. Состав комплексов рассчитываем по известным соотношениям [11, 12]:

$$q_1 = \frac{\beta \cdot n \cdot d\varphi_{\text{на}} / d\lg C_{\text{KBr}}}{0,58} \quad (1)$$

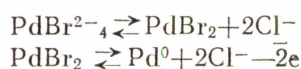
$$(p - q_2) = \frac{\alpha \cdot n \cdot d\varphi_{\text{нк}} / d\lg C_{\text{KBr}}}{0,029}, \quad (2)$$

где q_1 — состав комплекса, образующегося при растворении металла с поверхности электрода;

q_2 — состав комплекса, разряжающегося на электроде;

p — состав комплекса, преобладающего в растворе, для палладия в исследуемых условиях $p = 4$ [2, 3].

Подставляя значения величин соотношения (1) и (2), получаем: $q_1 = 1,98 \approx 2$, $q_2 = 1,81 \approx 2$. Полученные результаты позволяют предложить механизм разряда-ионизации палладия в бромидном электролите:



Проведенные исследования позволяют рассчитать значения константы скорости электродной реакции K_s и стандартной плотности тока обмена γ^0 по соотношениям, приведенным в работе [11]: $K_s = 1,3 \cdot 10^{-11}$ см/сек, $\gamma^0 = 2,5 \cdot 10^{-9}$ а. л/моль. см 2 (табл. 1). В табл. 1. приведены значения

Таблица 1

α	β	S_1 см ²	$\frac{a_{\infty}}{\rho_{Pd}} \frac{M}{B}$	$\gamma_{кул}^{-1}$	$T^{\circ}K$	$\frac{D_1}{сек}$ см ²	$\frac{W_1}{сек}$ в	$G_{пл}, в$	$G_{па}, в$	$s_{Gак}$	$C_{KBr_1} M$	$\frac{C_M}{K_s сек}$	$\gamma \frac{a \cdot l}{моль \cdot см^2}$	$G_x^0, в$ отн. н. в. э.
0,53	0,48	$7 \cdot 10^{-2}$	0,11	$8,3 \cdot 10^3$	288	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$8,33 \cdot 10^{-3}$	-0,300	+0,360	+0,660	1,0	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	0,453

величин для расчета формального потенциала исследуемой системы:
 $\varphi^{\circ}x = 0,453$ в (отн. нас. к. э.).

Выводы

1. Предложен механизм процессов электроосаждения и анодного растворения палладия в бромидном электролите.

2. Определены кинетические параметры процессов разряда-ионизации палладия и рассчитаны константы скорости электродной реакции K_s , стандартная плотность тока обмена и формальный потенциал для исследуемой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кравцов. Диссертация. Л., 1971.
2. В. И. Кравцов, М. И. Зеленский. «Электрохимия». 2, 1138, 1966.
3. В. И. Кравцов, М. И. Зеленский. ЛГУ, 22, 128, 1966.
4. Х. З. Брайкина, В. Б. Белявская. Методы анализа хим. реактивов и препаратов. Вып. 5—6, ИРЕА, 1963, стр. 129.
5. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. М., «Наука», 1964.
6. Х. З. Брайкина, В. Б. Белявская. «Электрохимия». 2, 10, 1966.
7. H. Jerischer. Z. Phys. Chem., 202, 292—303, 1953.
8. А. Г. Стромберг. Труды 4-го совещания по электрохимии. Изд-во АН СССР, 1959.
9. Л. Н. Попова. Диссертация. Томск, 1966.
10. H. Matsuda, V. Auabe. Z. Electrochem, 59, 494, 1955; 63, 1164, 1959.
11. Н. А. Колпакова. Диссертация. Томск, 1968.
12. А. Г. Стромберг, Л. Н. Попова. «Электрохимия». 6, 1, 39, 1968.
13. Х. З. Брайкина, Н. К. Кива, В. Б. Белявская. «Электрохимия». 1, 311—315, 1965.