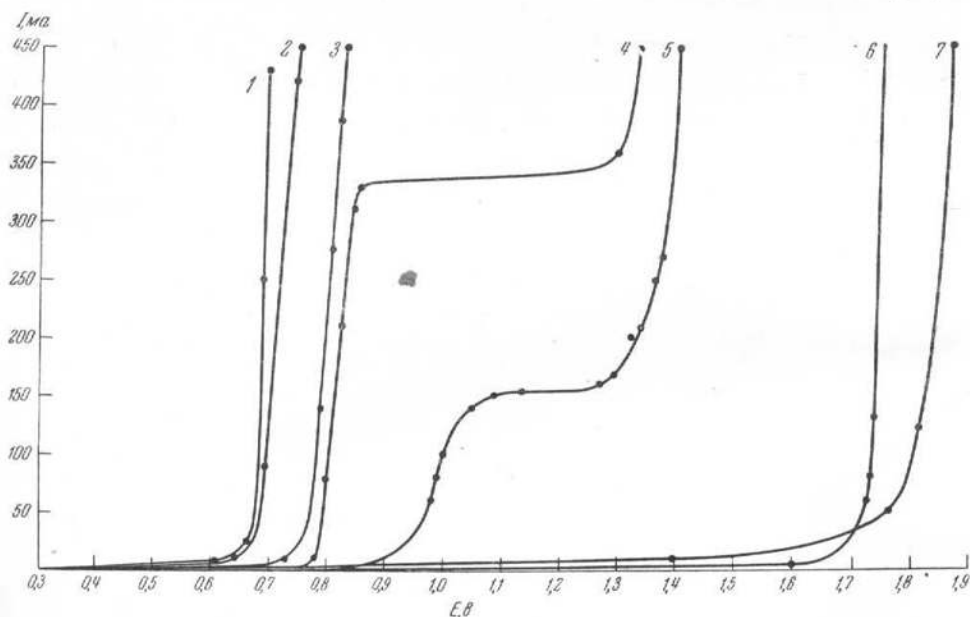


М. А. КЛЮЧКО, З. С. МЕДВЕДЕВА и М. Е. МИРОНОВА

### АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

При электролизе соляной кислоты с палладиевым анодом палладий переходит в раствор [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению анодного поведения чистого металлического палладия в соляной кислоте различной концентрации.



Фиг. 1. Поляризационные кривые палладия в кислотах

1 — 3 н. HCl; 2 — 2 н. HCl; 3 — 1 н. HCl; 4 — 0,5 н. HCl; 5 — 0,1 н. HCl; 6 — 1 н. HNO<sub>3</sub>;  
7 — 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Исследование производили в 0,1; 0,5; 2 и 3 н. растворах химически-чистой соляной кислоты при комнатной температуре методом снятия поляризационных кривых и при проведении длительного электролиза. В качестве исследуемых анодов были использованы прокатанные пластинки чистого палладия. Опыты производили в прямоугольном стеклянном сосуде, с объемом электролита, равным 125 мл. В сосуд помещались 2 палладиевых катода и 1 анод, рабочая поверхность которого была 18 см<sup>2</sup>.

Анодный потенциал измеряли против насыщенного каломельного электрода сравнения, соединенного с исследуемым анодом стеклянным электролитическим ключом и П-образной стеклянной трубкой. Ключ наполняли соответствующим раствором соляной кислоты, а трубку — насыщенным раствором хлористого калия. Потенциал анода выражен против нормального водородного электрода. При этом потенциал электрода сравнения по водородной шкале равен  $+0,241$  вольт [3]. При электролизе в цепь включали медный кулометр. Полученные результаты приведены на фиг. 1 и в табл. 1. На поляризационных кривых отражена резкая зависимость поведения палладия от концентрации соляной кислоты.

В то время, как в 0,1 н. и 0,5 н. растворах палладий быстро становится пассивным (кривые 4 и 5), в 1, 2 и 3 н. растворах он остается активным и почти количественно переходит в раствор (кривые 3, 2 и 1 фиг. 1). На поляризационных кривых, соответствующих поведению палладия в 0,1 и 0,5 н. растворах, резко различаются две ветви: первая ветвь отражает процесс перехода металла в раствор, вторая — его пассивацию и выделение хлора на аноде. Начальная область этих кривых соответствует незначительному растворению палладия при малой плотности тока. Из рассмотрения кривых следует, что предельная плотность тока при переходе металла в раствор около  $1 \text{ ма/см}^2$ . На поляризационных кривых для 1, 2 и 3 н. растворов соляной кислоты имеется один излом, соответствующий изменению потенциала палладия при переходе его в раствор. Отсутствие вторых перегибов на поляризационных кривых указывает на отсутствие других анодных процессов кроме растворения палладия в этих электролитах, приводящего к образованию палладиевохлористоводородной кислоты.

Для сравнения анодного поведения палладия в соляной кислоте и в кислородных кислотах были сняты поляризационные кривые палладия в 1 н. азотной и 2 н. серной кислотах. Палладий в этих кислотах совершенно

Таблица 1

Анодное поведение палладия в растворах соляной кислоты

Концентрация кислоты	Число ампер-часов	Выход палладия по току на аноде, %	Анодный потенциал, мв				Примечания
			до наложения тока	через 1 мин. после включения тока	отвечающий изломам на $J-U$ кривой	при $25 \text{ мв/см}^2$	
0,1 н. HCl . . . .	0,383	1,27	416	649	890/1270	1410	Растворение палладия прекращается очень быстро; на аноде выделяется хлор
0,5 н. HCl . . . .	0,698	4,05	441	780	780/1305	1340	То же
1,0 н. HCl . . . .	1,253	99,0	305	730	730	840	На аноде растворяется палладий; шлама нет
2,0 н. HCl . . . .	1,346	99,0	310	640	760	—	То же
3,0 н. HCl . . . .	4,805	100,05	375	609	625	704	На аноде при растворении палладия образуется шлам
1,0 н. HNO <sub>3</sub> . . .	0,465	0,08	542	664	1580	1755	На аноде выделяется кислород
2,0 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .	0,292	0	420	1638	1763	1885	То же

пассивен. Ход кривых поляризации отражает выделение кислорода на палладии при значительной поляризации.

В табл. 1 приведены результаты опытов по электролизу кислот с палладиевыми анодами при 25 ма/см<sup>2</sup>. В 0,1 н. и 0,5 н. соляной кислоте пассивность анода наступает независимо от применяемой плотности тока и выход палладия по току на аноде около 1% в 0,1 н. и около 4% в 0,5 н. соляной кислоте.

В 1 и 2 н. соляной кислоте палладий растворяется с анодным выходом по току 99% и при этом на аноде шлама не образуется. Установлено, что применение диафрагмы из бумажной кальки, для разделения анодного и катодного пространства при электролизе в 1 н. соляной кислоте, приводит к пассивности анода и снижению анодного выхода палладия по току до 35%, за счет выделения хлора. Растворение палладия в 2 н. соляной кислоте с диафрагмой и без диафрагмы протекает одинаково без значительной поляризации анода; образования шлама при этом не наблюдается. Растворение палладия в 3 н. соляной кислоте протекает при 100% выходе палладия по току и при этом образуется некоторое количество шлама (1,68% от веса убыли анода). В азотной и серной кислотах аноды из палладия пассивны.

### ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование анодного поведения палладия в 5 растворах соляной кислоты при комнатной температуре. На основании полученных данных установлено, что палладий пассивен в 0,1 и 0,5 н. растворах и активен в 1,2 и 3 н. растворах соляной кислоты. Измерены анодные потенциалы палладия в этих растворах при различных плотностях тока.

Поступило в редакцию  
26 ноября 1952 г.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова АН СССР

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Müller. Z. Elektroch., 1928, 34, 747.
2. М. А. Клочко и В. С. Лунева. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 239.
3. Г. В. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.