



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

6216/2-80

22/12-

P12-80-582

М.Шварценберг, Х.Брухертзайфер

ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
УЛЬТРАМАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Направлено в журнал "Электрохимия".

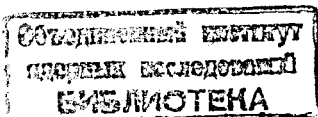
1980

ВВЕДЕНИЕ

Радионуклиды, получаемые в результате бомбардировки различных мишеней ускоренными тяжелыми ионами, образуются, как правило, без примесей стабильных изотопов, и поэтому их препараты в принципе могут иметь предельно достижимые удельные активности. Их применение в качестве радиоактивных метчиков позволяет изучать химическое поведение элементов, содержащихся в растворах в малых количествах, вплоть до чрезвычайно низких концентраций, что всегда представляло большой теоретический и практический интерес. Концентрационные пределы действия общих химических законов /критические концентрации/ сильно отличаются для различных элементов. По литературным данным, например, критическая концентрация электрохимического осаждения свинца на золоте равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л^{1/}, а для осаждения висмута на золоте закон Нернста справедлив до концентраций $3 \cdot 10^{-16}$ моль/л^{2/}. По-видимому, такая критическая концентрация зависит и от свойств изучаемого элемента, и от условий электролиза.

Изучение химического поведения элементов в малых концентрациях представляет интерес и для целей аналитической химии. Кроме того, для определения сечений образования изотопов при ядерных взаимодействиях требуется количественное химическое выделение соответствующих элементов из материала мишеней или сборников и приготовление чистых тонкослойных источников, пригодных для измерения абсолютной радиоактивности. Аналогичные химические задачи по концентрированию сверхмалых количеств элементов необходимо решать и в экспериментах по синтезу и поиску новых элементов.

Так, например, требуется сконцентрировать новый спонтанно делящийся нуклид, обнаруженный недавно в хлоридно-натриево-кальциевых рассолах полуострова Челекен^{3-6/}. Если эта активность является сверхтяжелым элементом, то концентрация последнего в растворе ниже 10^{-15} г/мл. Обработка методов обогащения ранее неизвестных естественных или синтезированных элементов возможна только на основе знания общих групповых свойств элементов - аналогов. По общепринятому мнению^{7-9/}, некоторые сверхтяжелые элементы должны быть аналогами платиновых металлов и в случае электроосаждения их нормальный электродный потенциал должен разрешить их суммарное выделение.



Настоящая работа посвящена экспериментальному определению предельных концентраций платиновых металлов при электрохимическом осаждении из солянокислых растворов на меди, а также определению условий изготовления тонкослойных источников для измерения радиоактивности платиновых металлов или их аналогов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура

Для приготовления ^{10/} исходных растворов платиновых металлов применялись следующие реагенты: $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $PdCl_2$, $K_2[OsCl_6]$, $Na_2[IrCl_6]$ и $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$. Они были отмечены изотопами ^{99,101}Rh, ^{100,101}Pd, ^{185,191}Os, ^{189,190,192}Ir и ^{188,191}Pt, полученными при облучении металлических циркония и тантала ионами ¹²C²⁺ на ускорителе У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. После облучения проводилось последовательное ионообменное и экстракционное хроматографическое отделение этих изотопов от вещества мишени и мешающих активностей. В опытах с низкими концентрациями платиновых металлов эти изотопы применялись без носителей. Для перевода платиновых металлов в определенные степени окисления и галогенидные формы растворы элементов несколько раз упаривались с концентрированной HCl, в которую добавлялось около 1 мг NaCl. Для разрушения содержащихся в растворе нитрозокомплексов он выпаривался со смесью концентрированных HCl и HClO₄.

Электролитическое осаждение платиновых металлов проводилось в электролитической ячейке ^{11/} из раствора 1N HCl /2-3 мл/. В качестве катода использовали электролитически полированную медную фольгу ^{12/}, анодом служила платиновая проволока. Для обеспечения определенного потенциала применяли потенциостат /PS-2,3, Майнсберг, ГДР/. Приведенные ниже потенциалы относятся к насыщенному каломельному электроду.

Электролиз проводился, как правило, в течение тридцати минут, что, как показали предварительные опыты, оказалось достаточным для получения воспроизводимых экспериментальных данных.

Концентрации растворов платиновых металлов определялись исходя из их γ -активности с использованием Ge(Li) -детектора с разрешением 2,5 кэВ при 661 кэВ и с помощью многоканального анализатора.

Определение критических концентраций

В прикладной электрохимии обычно используют кривые зависимости плотности тока (j) от потенциала (E). При сверхнизких

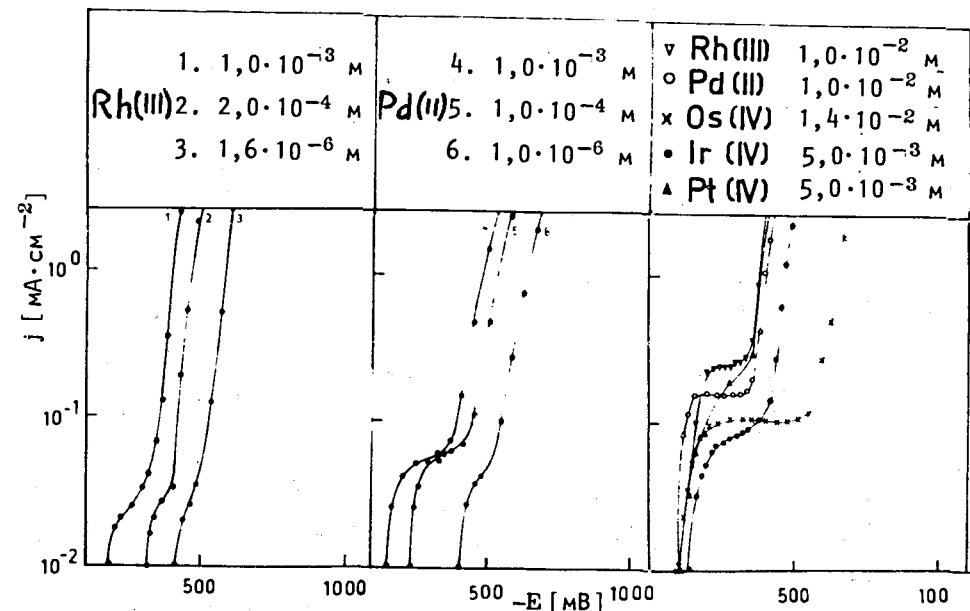


Рис.1. Зависимости потенциала электрода ($-E$) от плотности тока (j) для электроосаждений платиновых металлов на меди.

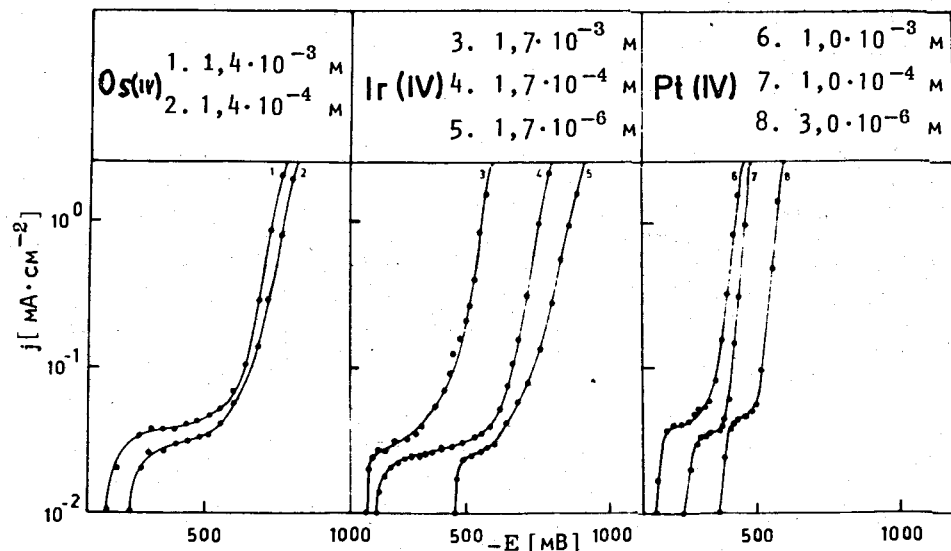


Рис.2. Зависимости потенциала электрода ($-E$) от плотности тока (j) для электроосаждений тяжелых платиновых металлов.

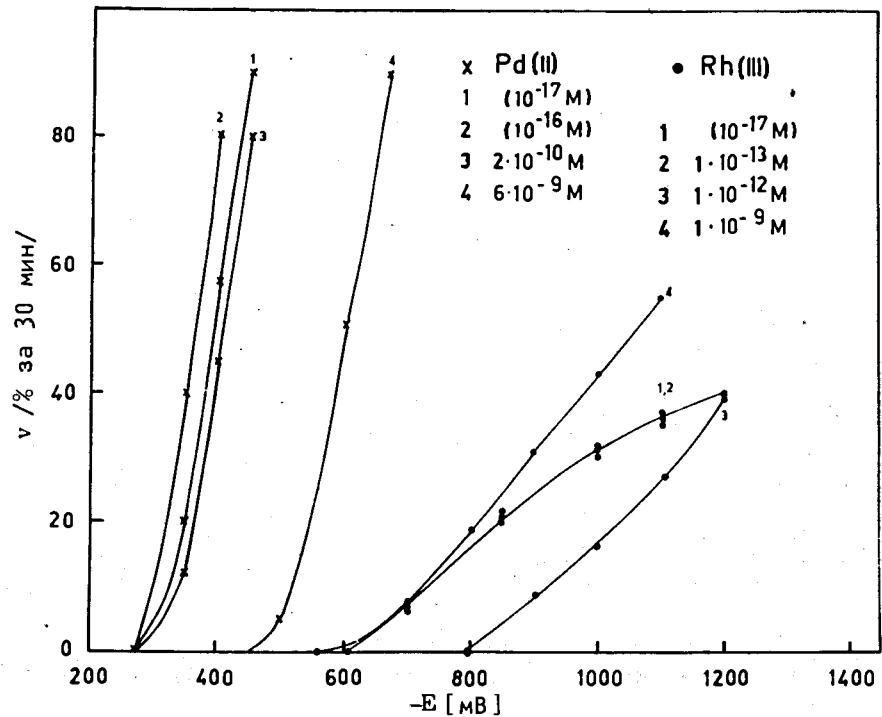


Рис.3. Зависимости скорости осаждения Pd и Rh от потенциала электрода (-E).

концентрациях применяют поляризационные кривые второго рода, которые представляют собой зависимости скорости осаждения (v) от потенциала электрода^{2/}. Зависимости $j=f(E)$ и $v=f(E)$ измерялись для нескольких концентраций металлов (c_M) в интересующей нас области /рис.1-4/. С помощью обеих функций можно определить критический потенциал ($E_{\text{крит}}$), т.е. точку пересечения касательной, проведенной в точке перегиба кривой, с абсциссой.

Из полученных данных для критического потенциала следует функция /рис.5/

$$-E_{\text{крит}} = f(-\lg c_M).$$

Минимум этой функции дает величину критической концентрации для платиновых металлов:

Элемент:	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$c_{\text{крит}} / \text{моль/л/}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$

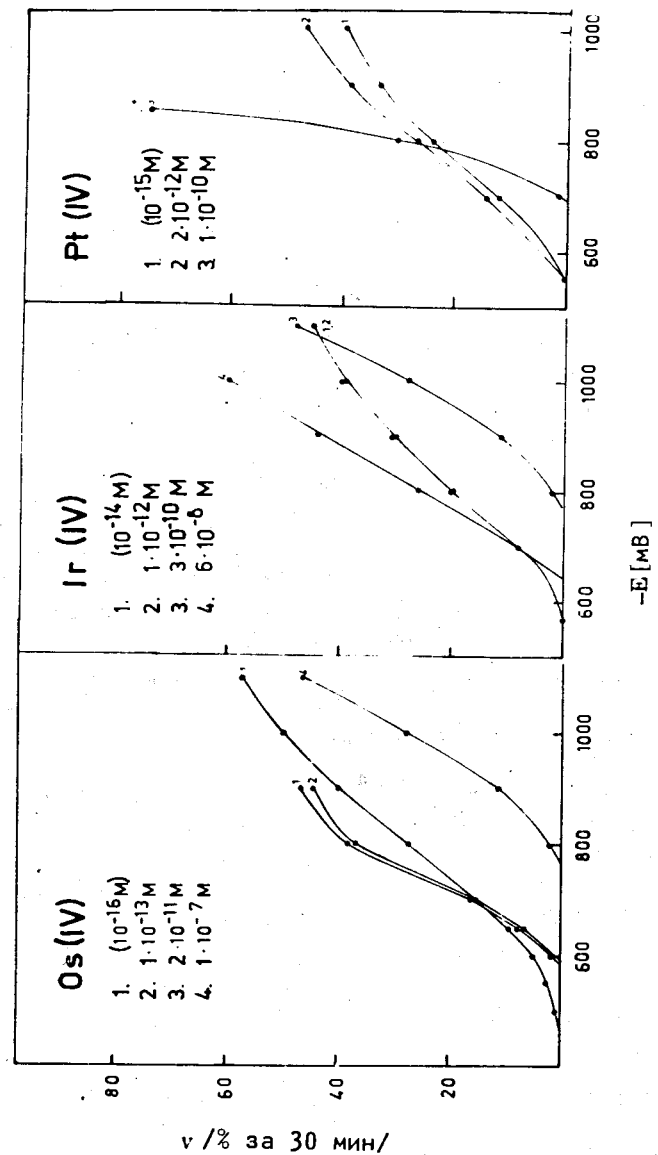


Рис.4. Зависимости скорости осаждения Os, Ir и Pt от потенциала электрода (-E).

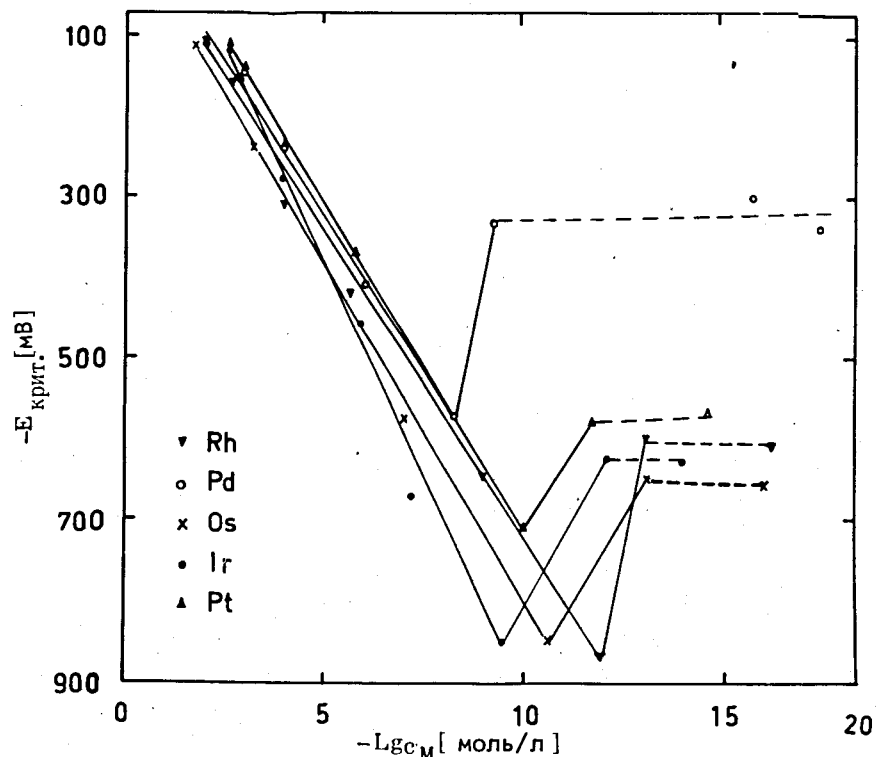


Рис. 5. Зависимости критических потенциалов катодного осаждения ($-E_{\text{крит}}$) платиновых металлов от их концентраций (c_M) в 1M растворе соляной кислоты.

Кривые, приведенные на рис. 5, показывают, что концентрации неконтролируемых загрязнений при приготовлении электролитов не должны быть выше $\approx 10^{-10}$ моль/л для Pd и соответственно $\approx 10^{-13}$ моль/л для Rh.

Количественное электроосаждение платиновых металлов

При работе со сверхмалыми концентрациями металлов воспроизводимость выходов полного электрохимического осаждения повышается, если добавляются носители и реагенты, которые влияют на проводимость и деполяризацию, например, NH_4Cl . Хлоридные ионы облегчают восстановление платиновых металлов и сдвигают потенциал осаждения в положительную сторону^{/13,14/}.

В результате наших опытов найдено, что практически полное электроосаждение платиновых металлов происходит при следующих условиях:

Электролит	0,5-1,0 ННСl
Концентрация носителя	$/10^{-3} - 10^{-4} / \text{M Pd, Pt}$
Объем	$/1-3/ \text{ мл}$
Катод	Сu - фольга $/ \approx 1 \text{ см}^2 /$
Анод	Pt-проволока
Катодный потенциал	- 360 мВ /Н.К.Э./
Плотность тока	$\approx 0,1 \text{ mA см}^{-2}$
Продолжительность электролиза	$\approx 30 \text{ мин}$
Выход	$\geq 90\%$

Чтобы ускорить процесс осаждения, выбирают катодный потенциал, который немного более сдвинут в сторону отрицательных значений, чем это следует при данной концентрации платинового металла из закона Нернста.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все результаты экспериментов по электроосаждению платиновых металлов из 1N HCl на меди приведены на рис. 1-5:

- поляризационные кривые первого рода ($j=f(E)$) для концентраций металлов выше 10^{-6} М /рис. 1, 2/,
- поляризационные кривые второго рода ($v=f(E)$) для концентраций металлов ниже 10^{-6} М /рис. 3, 4/,
- зависимости критических потенциалов ($E_{\text{крит}}$) от концентраций металлов, полученные из рис. 1-4 /рис. 5/.

Графики функций $j=f(E)$ для платиновых металлов имеют одинаковый характер. Первый участок кривых - резкое увеличение тока, вызываемое восстановлением платинового металла на катоде. Измерение радиоактивности осадков платиновых металлов показало, что в этой области идет процесс покрытия медного электрода этими металлами. Вследствие осаждения металлов платиновой группы на меди уменьшается перенапряжение выделения водорода на катоде. Далее следует участок E, на котором ток и восстановление водорода увеличиваются незначительно, на третьем участке ток заметно возрастает и наблюдается сильное выделение водорода и осаждение металла в макроколичествах. В результате наложения зависимостей осаждения платиновых металлов /в еще достаточно равномерных и прочных слоях/ и выделения водорода мы наблюдаем кривую, наклон которой равен примерно единице, что по закону Нернста соответствует числу электронов при разряде. Такое доминирующее каталитическое выделение водорода отмечается и в процессах полярографического восстановления этих металлов^{/15/}.

Однако именно начальная фаза осаждения в значительной мере определяет свойства конечного осадка и представляет особый интерес для исследования процесса восстановления и осаждения металлов из очень разбавленных водных растворов. При контакте электрода с раствором сразу начинается цементация платиновых металлов и бестоковый потенциал равновесия уже не относится к чистому медному электроду. Измерения процентного выделения платиновых металлов /кривые второго рода/ из растворов с их концентрацией ниже 10^{-7} М в зависимости от электродного потенциала /рис. 3, 4/ дают две группы характерных кривых. У палладия и платины /при концентрациях растворов Pt выше 10^{-10} М / наблюдается резкое увеличение скорости осаждения, и уже при потенциале выше на 100 мВ критического выход осаждения металла превышает 80%. Наклон кривых выхода осаждаемого элемента в зависимости от потенциала для остальных металлов существенно меньше.

Для определения $E_{\text{крит}}$ использовались участки первого крутого подъема поляризационных кривых первого и второго рода. Функция $-E_{\text{крит}} = f(-\lg c_M)$ имеет 3 области. В области $c_M > 10^{-8} - 10^{-12}$ моль/л существует пропорциональность между $E_{\text{крит}}$ и $\lg c_M$ /область действия закона Нернста/. При уменьшении концентрации ионов металла наблюдается скачок потенциала в сторону положительных значений. В третьей области катодное восстановление больше не зависит от потенциала и осаждение металлов происходит, по-видимому, только на активных центрах электрода. До этой области определяющим является взаимодействие осаждаемых на электроде атомов или группы атомов платинового металла^{1/}. Ниже концентрации 10^{-6} моль/л выделяющийся на электроде радиоактивный элемент покрывает лишь часть поверхности электрода.

Поскольку $E_{\text{крит}}$ намечает /для определенной концентрации/ потенциал начала электрохимического осаждения металла /независимо от механизма реакции и ее обратимости/, то из функции $-E_{\text{крит}} = f(-\lg c_M)$ не следуют условия полного выделения металла из раствора. Для этого необходимо, исходя из полученных данных, более детально изучить характеристики процесса электроосаждения. Знание этих параметров позволяет также найти способы разделения металлов и условия цементации.

Следует подчеркнуть, что осаждение на электродах - результат реакций, происходящих между фазами электрода и электролита, а также в растворе. Эти процессы еще мало изучены, но известно, что они, особенно у платиновых металлов, весьма сложны. Кроме диффузии здесь играют роль кинетика образования и устойчивость хлорокомплексов платиновых металлов и их гидrolизированных форм, а также присутствие разных степеней окисления металлов и инертных комплексов.

ВЫВОДЫ

Полученные в данной работе результаты дают возможность сформулировать условия, при которых можно количественно электрохимически осадить платиновые металлы Rh, Pd, Os, Ir и Pt на медном электроде. Лучше всего осаждается Pd. При всех изучаемых концентрациях после 30-минутного электролиза получен выход $Pd > 80\%$. Нужный потенциал при концентрации ниже критической ≤ -500 мВ, а выше критической ≤ -800 мВ. Выход при электроосаждении Pt достигает $> 75\%$ при концентрациях $Pt > 10^{-10}$ М и $E < -800$ мВ. Для достаточно высоких выходов осаждения остальных платиновых элементов из очень разбавленных растворов нужны более высокие потенциалы и длительное время электролиза. В этих условиях удовлетворительные результаты получаются в присутствии солевого фона хлорида аммония. Надо отметить, что практически полное и надежное электрохимическое осаждение суммы платиновых элементов от Rh до Pt из $1N HCl$ на меди в течение 30 минут получается лишь в присутствии носителей Pd и Pt.

В заключение авторы приносят благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе и поддержку, члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре и Ю.С.Короткину за полезные дискуссии, а также У.Брухертзайферу за изготовление рисунков и помощь в обработке результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зив Д.М. и др. Радиохимия, 1966, 8/2/, с.197.
2. Гайсинский М.Н. Ядерная химия и ее приложения. ИЛ, М., 1961.
3. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, Д7-11724, Дубна, 1978.
4. Брухертзайфер Х. и др. ОИЯИ, 12-12899, Дубна, 1979.
5. Брухертзайфер Х. и др. ОИЯИ, 12-12901, Дубна, 1979.
6. Брухертзайфер Х. и др. ОИЯИ, 12-80-147, Дубна, 1980.
7. Herrmann G. MTP Int.Rev.Sci. Ser.2. Radiochem. London, Butterworth, 1975.
8. Fricke B., McMinn J. Naturwissenschaften, 1976, 63, p.162.
9. Keller O.L., Seaborg G.T. Ann.Rev.Nucl.Sci., 1977, 27, p.139.
10. Черняев И.И. и др. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. "Наука", М., 1964.
11. Короткин Ю.С. ОИЯИ, Р6-7400, Дубна, 1973.
12. Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия. "Химия", М., 1975.
13. Галинкер В.С., Моисеева В.В., Кудра О.К. Защита металлов, 1975, 3/11/, с.365.

14. Галушко В.П., Лошкарев Ю.М. Ж.физ.хим., 1965, 39/5/, с.1185.
15. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярной географии. "Мир", М., 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел
26 августа 1980 года.