

Д. В. КОКОУЛИНА, П. И. ДОЛНН,
А. Н. ФРУМКИН

ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОТЕНЦИАЛ Pt-ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Появление продуктов радиолиза воды при воздействии на раствор ионизирующего излучения должно приводить к изменению окислительно-восстановительных свойств среды и сказываться на электрохимическом и коррозионном поведении металлов, находящихся в облучаемом растворе. Потенциал инертного электрода, помещенного в облучаемый раствор, будет принимать значение, которое определяется кинетикой всех катодных и всех анодных процессов, в которых участвуют как образовавшиеся продукты радиолиза, так и растворенные вещества исходного раствора или продукты их взаимодействия [1, 2]. В тех случаях, когда раствор не содержит веществ, вступающих в окислительные или восстановительные реакции с продуктами радиолиза воды, продукты радиолиза могут непосредственно взаимодействовать с электродом, вызывая установление определенного потенциала. В. И. Веселовским и Ц. И. Зайкинд впервые было показано, что при облучении насыщенных азотом растворов H_2SO_4 на Pt устанавливается потенциал, близкий к обратимому водородному, а на Au — потенциал $\sim 0,95$ в [3]. По данным В. Е. Кларка [4], гладкий Pt-электрод гораздо чувствительнее к действию излучения, чем платинированный, хотя в принципе их поведение сходно.

Из опытов известно, что при длительном облучении раствора наступает определенное соотношение концентраций окисленной и восстановительной формы вещества, которое характеризуется динамическим равновесием, определяемым равенством скоростей реакций окисления и реакций восстановления за счет взаимодействия с продуктами радиолиза. Ф. С. Дейнтон и Е. Коллинсон [5] предположили, что окислительные и восстановительные продукты радиолиза воды в стационарном состоянии, когда скорости их образования и исчезновения равны, характеризуются определенным эквивалентным окислительно-восстановительным потенциалом ($E_{\text{ЭКВ}}$). Если нормальный окислительно-восстановительный потенциал E_0 добавленной системы более положителен, чем $E_{\text{ЭКВ}}$, при облучении раствора происходит восстановление окисленной формы, в противном случае — окисление восстановленной формы. Д. Гендерсон и др. [6] нашли, что в присутствии окислительно-восстановительного индикатора устойчивый потенциал Pt-электрода в облученном растворе принимает значение $0,85$ в по отношению к водородному электроду в том же растворе. Это значение принимается авторами равным $E_{\text{ЭКВ}}$.

В нашей работе была поставлена задача выяснить условия, при которых на Pt реализуется водородный потенциал и потенциал, близкий к $0,85$ в, и оценить роль радикальных и молекулярных продуктов в уста-

повлени потенциала при облучении. Изучалось поведение гладкого Pt-электрода в 0,8N H₂SO₄ в широком интервале доз излучения и мощностей дозы. Облучение проводилось рентгеновскими лучами (напряжение 80 кэ, максимальная сила тока 200 ма) в стеклянных ячейках трех видов (рис. 1), в которых могла быть достигнута максимальная мощность дозы, соответственно, $\sim 3 \cdot 10^{17}$ (ячейка I) и $\sim 7 \cdot 10^{16}$ эв/см³·сек (ячейки II

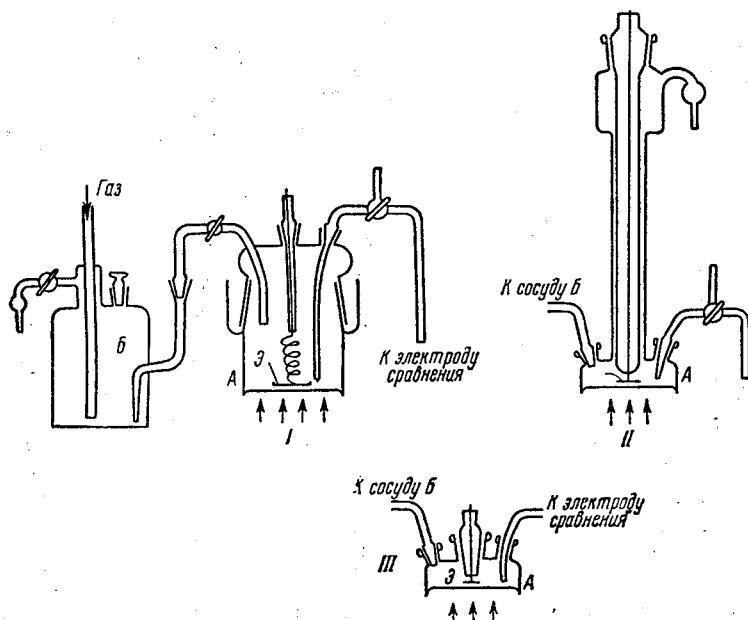


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки для измерений

А — измерительный сосуд с исследуемым раствором (на схеме не изображен ввод в измерительную ячейку для входа и выхода газа и ввод для слива раствора из ячейки, который представляет собой тонкую трубку, доходящую до дна, с краном); Б — вспомогательный сосуд для предварительного насыщения раствора необходимым газом

и III). В ячейке I благодаря большому мениску жидкости и малой толщине слоя раствора (2—3 мм) водород, образующийся при радиоллизе, мог в течение опыта удаляться из раствора, в ячейке II мениск жидкости очень мал и поэтому выход водорода в газовую фазу затруднен, ячейка III целиком заполнялась раствором и выход водорода в газовую фазу исключен. В некоторых опытах ячейка представляла собой вертикальную тонкостенную трубку диаметром 7 мм, через которую протекал раствор; облучению горизонтальным пучком подвергалась часть ячейки высотой 3 мм (объем раствора $\sim 0,2$ см³), где находился электрод. Подготовка электродов и другие подробности описаны в [7].

На рис. 2 приведена зависимость потенциала Pt-электрода от времени действия излучения при различных мощностях дозы. Как видно из рисунка, потенциал Pt в растворе, насыщенном азотом, при воздействии излучения сдвигается сначала в отрицательную сторону (участок а) и достигает значений, близких к обратимому водородному (участок б). Однако водородный потенциал на Pt не является устойчивым, так как при продолжении облучения потенциал сдвигается в положительную сторону (участок в) до значений $\sim 0,85$ в.

Потенциал при облучении достигает водородных значений при поглощении $3-5 \cdot 10^{18}$ эв/см³ независимо от мощности дозы¹. Если принять выход молекулярного водорода в 0,8 N H₂SO₄ равным 1,0 мол./100 эв [8], концентрация молекулярного водорода в растворе при дозе $4 \cdot 10^{18}$ эв/см³ составит величину $\frac{1,0 \cdot 4 \cdot 10^{18} \cdot 10^3}{100 \cdot 6 \cdot 10^{23}} \approx 6 \cdot 10^{-5}$. Концентрация водорода в растворе H₂SO₄ при насыщении раствора водородом при атмо-

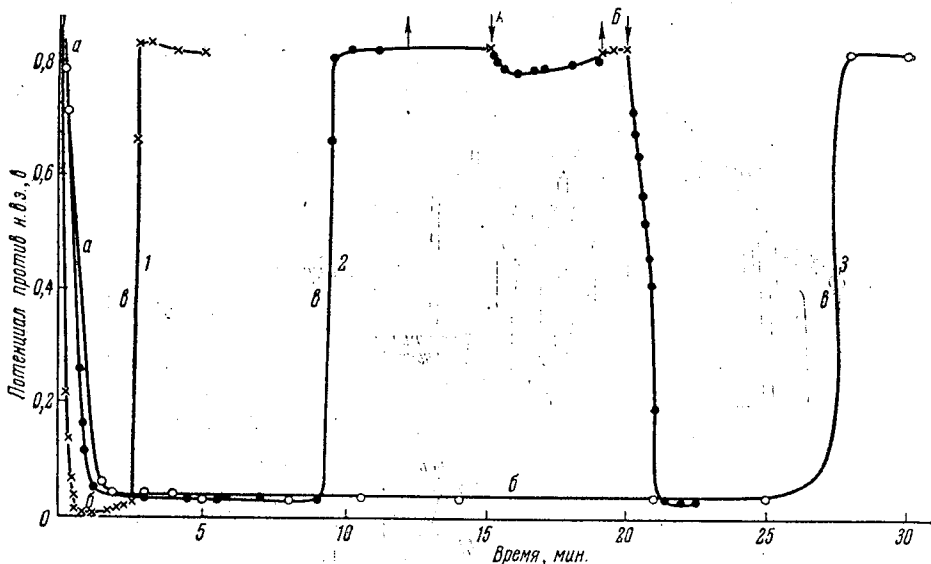


Рис. 2. Зависимость потенциала платинового электрода от времени действия излучения при различных мощностях дозы:

1 — $2 \cdot 10^{17}$; 2 — $5 \cdot 10^{16}$; 3 — $2 \cdot 10^{16}$ эв/см³ · сек. Раствор насыщен азотом. ↓ — облучение включено; ↑ — облучение выключено. Измерения проводились в ячейке I

сферном давлении и комнатной температуре равна $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ М. Поскольку в наших опытах потенциал Pt при облучении не доходил до равновесного водородного на 10—40 мв, а температура раствора во время облучения поднималась до 40°, мы считаем, что наблюдаемое значение потенциала соответствует концентрации молекулярного водорода, образующегося при радиоллизе. Этот вывод подтверждается следующими наблюдениями.

1. Если прервать облучение, когда еще не достигнуто наиболее отрицательное значение потенциала, потенциал продолжает сдвигаться в отрицательную сторону. Аналогичные явления наблюдались ранее в растворах нитратов [9]. В ячейке I затем происходит смещение потенциала до 0,85 в, а в ячейках II и III потенциал длительное время остается вблизи водородного значения (рис. 3). Это указывает на то, что потенциал устанавливается в соответствии с концентрацией образующегося молекулярного водорода и что стационарное состояние на электроде устанавливается не мгновенно.

2. Добавление в раствор H₂SO₄ или HClO₄ активного акцептора радикалов ($4 \cdot 10^{-3}$ М KBr, снижающего концентрацию атомов Н примерно

¹ Примерно такая же доза требуется по данным Ц. И. Залкинд и В. И. Веселовского с γ -излучением Co⁶⁰, в опытах которых мощность дозы составляла $2 \cdot 10^{16}$ эв/см³ · сек.

в 10^3 раза¹) не изменяет зависимости потенциала от дозы по сравнению с раствором чистой кислоты (рис. 4).

3. При протекании раствора через ячейку интегральная доза ограничивается временем нахождения раствора под облучением, и следовательно, эта доза тем меньше, чем выше скорость протекания. Стационарная

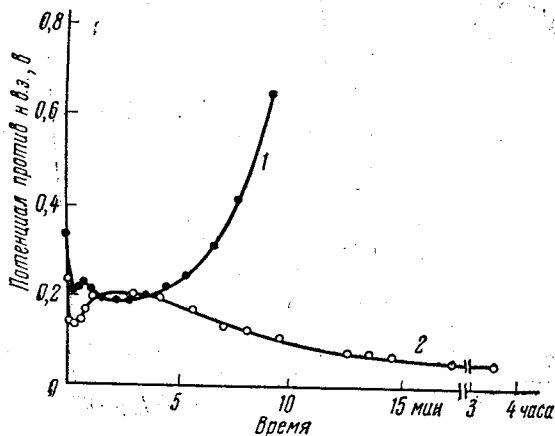


Рис. 3. Зависимость потенциала Pt от времени после выключения облучения (облучение выключено после поглощения $1,5 \cdot 10^{18}$ эв/см³):
1 — в ячейке I; 2 — в ячейке III.
Раствор предварительно насыщен азотом

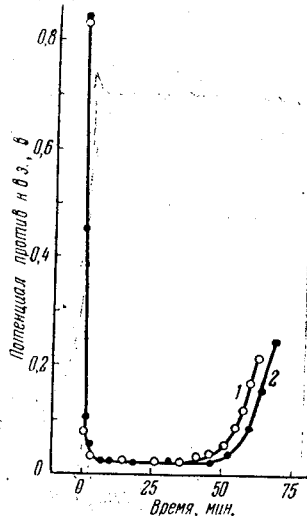


Рис. 4. Зависимость потенциала Pt от времени действия излучения (мощность дозы $7 \cdot 10^{16}$ эв/см³·сек):
1 — 0,8 N H₂SO₄; 2 — 0,8 N H₂SO₄ + $4 \cdot 10^{-3}$ N KBr. Измерения проводились в ячейке III, раствор насыщен азотом

концентрация образующихся радикальных продуктов (H и OH) пропорциональна квадратному корню из интенсивности (мощности дозы), устанавливается практически мгновенно, следовательно, не зависит от дозы, т. е. остается неизменной при протекании раствора. Концентрация же накапливающихся стабильных продуктов радиолитического распада (H₂ и H₂O₂) определяется дозой и в случае протекающего раствора снижается по сравнению с покоящимся раствором. В наших условиях мощность дозы составляла $\sim 5 \cdot 10^{16}$ эв/см³·сек; при скорости протекания раствора 0,25 см³/сек доза равна $4 \cdot 10^{16}$ эв/см³, и концентрация молекулярного водорода в протекающем растворе не превышает $\frac{1,0 \cdot 4 \cdot 10^{16} \cdot 10^3}{100 \cdot 6 \cdot 10^{23}} \approx 6 \cdot 10^{-7} M$, т. е. на три порядка ниже, чем та, при которой устанавливается обратимый водородный потенциал при атмосферном давлении водорода. Как видно из рис. 5, облучение протекающего раствора не вызывает сдвига потенциала в отрицательную сторону. Следовательно, при резком снижении концентрации молекулярных продуктов и неизменной концентрации радикальных продуктов ни молекулы H₂, ни атомы H не могут навязать платине более

¹ В растворе $10^{-2} M$ KBr стационарная концентрация перекиси [H₂O₂]_{KBr} $\approx 10^{-8} M$, а в отсутствие KBr [H₂O₂] $< 10^{-6} M$ (не обнаруживается аналитически). В этих условиях должно соблюдаться соотношение:

$$\frac{[H]_0}{[H]_{KBr}} = \frac{[H_2O_2]_{KBr}}{[H_2O_2]_0} \approx 10^3 [10].$$

отрицательный потенциал. При прекращении протекания потенциал при облучении меняется по такому же закону, как в ячейках II и III.

4. В ячейках II и III подъем потенциала к значениям $\sim 0,85$ в происходит при большей дозе, чем в ячейке I, в которой нарушается стехиометрическое соотношение концентраций H_2 и H_2O_2 в растворе в сторону увеличения H_2O_2 за счет перехода части H_2 в газовую фазу (рис. 6). Все это

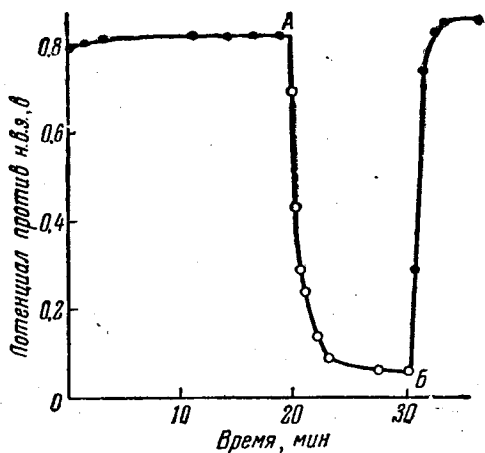


Рис. 5. Зависимость потенциала Pt от времени при облучении протекающего раствора (скорость течения $0,25$ см³/сек, линейная скорость $\sim 0,4$ см/сек)

Раствор насыщен азотом. В точке А движение раствора прекращено, начиная с точки Б раствор снова движется

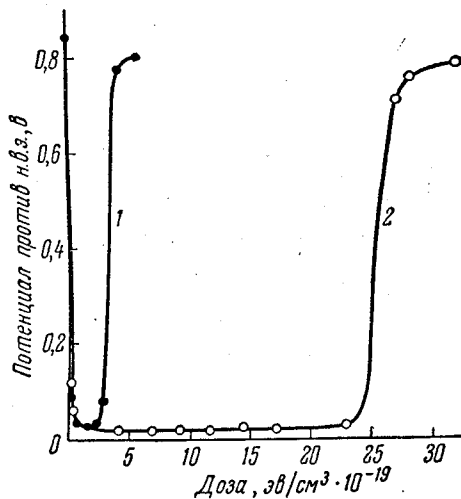


Рис. 6. Зависимость потенциала Pt от дозы:

1 — в ячейке I; 2 — в ячейке II (аналогичная кривая получена в ячейке III). Раствор насыщен азотом

показывает, что атомарный водород не играет существенной роли в установлении водородного потенциала под облучением. К такому же выводу пришли С. Д. Левина и Т. В. Калиш в отношении поведения Ni-электрода под облучением [11].

Потенциал $0,85$ в является устойчивым состоянием Pt-электрода в облученном растворе H_2SO_4 , причем доза, при которой достигается это значение потенциала, несколько зависит от состояния поверхности электрода и от того, насколько быстро происходит обмен газообразных продуктов радиолиза между раствором и газовой фазой. Как видно на рис. 6, достижение потенциала $0,85$ в в ячейке I происходит при поглощении $\sim 3 \cdot 10^{19}$, а в ячейках II и III при поглощении $2-5 \cdot 10^{20}$ эв/см³ независимо от мощности дозы. После того как этот потенциал достигнут, облучение в течение часа и более (мощность дозы $1 \cdot 10^{17}$ эв/см³ · сек) не изменяет его значения. Прекращение облучения в этом состоянии также почти не влияет на величину потенциала. При повторном облучении того же электрода в том же растворе, после того как был достигнут устойчивый потенциал, происходит смещение потенциала в отрицательную сторону всего на $20-50$ мв, а затем потенциал снова возвращается к устойчивому значению (рис. 2, кривая 2, начало облучения — точка А). Если заменить раствор на свежий, то потенциал при облучении снова сдвигается к равновесному водородному (рис. 2, замена раствора — точка Б), а затем к $0,85$ в. Такие явления повторяются многократно на одном и том же электроде при замене раствора.

Сдвиг потенциала от водородного в положительную сторону связан с накоплением H_2O_2 в растворе во время облучения. На рис. 7 для сравнения сопоставлены кривые зависимости потенциала в растворе H_2SO_4 от концентрации H_2O_2 . Кривая 1 показывает изменение потенциала Pt при прибавлении к раствору H_2SO_4 , насыщенному водородом, раствора H_2O_2 , насыщенного азотом. Потенциал вначале почти не изменяется, а при концентрации $H_2O_2 \sim 2,4 \cdot 10^{-3} M$ потенциал резко двигается в положительную сторону до значения 0,8 в. Кривая 2 представляет зависимость потенциала от дозы при мощности дозы $7 \cdot 10^{16} \text{ эв/см}^3 \cdot \text{сек}$, снятую в ячейке II и пересчитанную на зависимость потенциала от концентрации образующейся H_2O_2 (считая выход H_2O_2 равным 0,8 мол./100 эв). Как видно из рисунка, H_2O_2 , независимо от способа ее введения в раствор, вызывает сдвиг потенциала к значениям $\sim 0,8$ в.

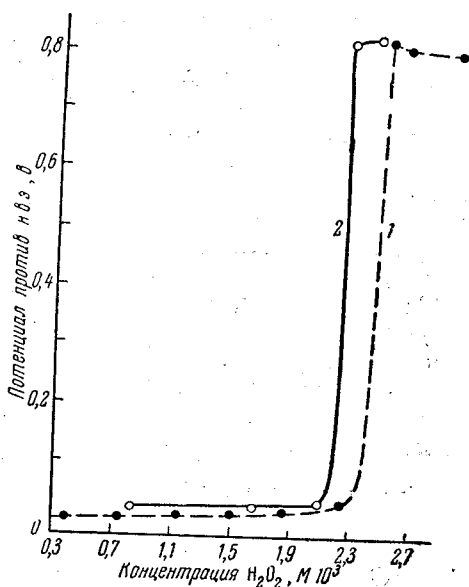


Рис. 7. Зависимость потенциала Pt-электрода в 0,8 N H_2SO_4 от концентрации H_2O_2 : 1 — к насыщенному водородом раствору H_2SO_4 прибавляется насыщенный азотом раствор H_2O_2 ; 2 — H_2O_2 образуется во время облучения насыщенного азотом раствора H_2SO_4 .

Накоплением H_2O_2 до стационарной концентрации объясняются также следующие результаты. Водородный потенциал при атмосферном давлении водорода не изменяется при длительном облучении. Однако потенциал

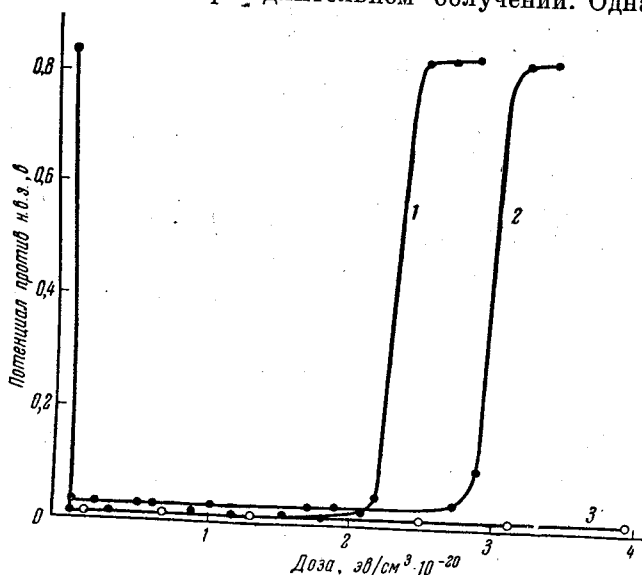


Рис. 8. Зависимость потенциала от дозы. Измерения в ячейке III: 1 — раствор насыщен азотом; 2 — смесью $N_2 + H_2$ (давление водорода 0,1 атмосферного); 3 — водородом

Pt в растворе H_2SO_4 при давлении водорода $1/10$ атмосферного при длительном облучении (доза $\sim 3 \cdot 10^6$ эв/см³) смещается к 0,85 в. В первом случае благодаря большому току обмена реакции выделения — ионизации водорода накопление H_2O_2 до стационарной концентрации не в состоянии сдвинуть потенциал в положительную сторону. При снижении концентрации водорода в 10 раз и соответственном уменьшении тока обмена водорода восстановление H_2O_2 , находящейся в растворе при стационарной концентрации, сдвигает потенциал в положительную сторону. На рис. 8 сопоставлены зависимости потенциала Pt от дозы для растворов, насыщенных N_2 , H_2 и смесью $N_2 + H_2$ (давление 0,1 атм).

Таким образом, потенциал Pt-электрода в 0,8 N H_2SO_4 при действии излучения определяется накапливающимися в растворе молекулярными продуктами радиолиза воды — водородом и перекисью водорода. Радикальные продукты заметной роли в установлении потенциала на Pt не играют; основная часть их, очевидно, рекомбинирует в объеме раствора и на поверхности электрода.

Институт электрохимии
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. З. Гочалиев, Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский. ДАН СССР, 132, 872 (1960).
2. G. H. Cartledge. Nature, 186, 370 (1960).
3. В. И. Веселовский. Доклады советской делегации на I Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 320; Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский. Сборник работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 66; Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Г. З. Гочалиев. Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 123; Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский. Сб.: Действие излучений на органические и неорганические системы. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 66.
4. W. E. Clark. J. Electrochem. Soc., 105, 483 (1958).
5. F. S. Dainton, E. Collinson. Ann. rev. phys. Chem., 2, 99 (1951).
6. J. H. S. Henderson, E. G. Lovering, R. L. Haines, E. J. Casey. Canad. J. Chem., 37, 164 (1959).
7. Д. В. Кокоулина, П. И. Долин, А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, 132, 880 (1960).
8. П. И. Долин. Сборник работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 20.
9. Н. А. Бах, В. Д. Битюков. Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 1358 (1960).
10. С. А. Брусенцева. Диссертация, М., 1960.
11. С. Д. Левина, Т. В. Калиш. ДАН СССР, 130, 573 (1960).