

ДИСКУССИЯ

ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

1. РАЗРУШЕНИЕ ПЛАТИНОВОГО АНОДА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Атсузи Митсуя и Такеко Обаяши

Металлическая платина имеет весьма слабую тенденцию к ионизации. Хориути и Митсуя [1], а также Хориути, Кейи и Митсуя [2] показали путем теоретического расчета, что если потенциал платинового анода поддерживать равным обратимому водородному, то при этом условии платина практически нерастворима в кислоте.

Основываясь на этом выводе, один из авторов [3] для изучения реакции водородного электрода на ртутном катоде сконструировал вакуумную ячейку, в которой достигалось полное удаление кислорода воздуха, причем платиновый анод был помещен непосредственно над ртутным катодом.

А. Н. Фрумкин оспаривал правильность опытов, проведенных в подобном приборе, считая, что продукты разрушения платинового анода могут повлечь за собой загрязнение поверхности ртути. Однако наблюдаемая точная воспроизводимость кривых «ток — потенциал» в одном и том же опыте опровергала предположение о прогрессирующем загрязнении ртутного катода [3].

Критикуя упомянутую выше работу [3] А. Н. Фрумкин [4] писал: «Легко представить условия, при которых платина производит загрязнение раствора в начальные моменты соприкосновения с ним. Процесс загрязнения может в дальнейшем прекратиться, если, например, он обусловлен растворением в кислоте тонких окисных пленок, существующих на поверхности платины, которая длительное время находилась в соприкосновении с воздухом».

Если это утверждение справедливо, то должны быть подвержены критике такие процедуры, как предварительная очистка электролизом раствора и электродов, а также обработка электродов во времени (старение). Эти методы очистки признаны рядом исследователей [5—7]. Непонятно, для чего подвергать раствор предварительной очистке электролизом, если платина легко загрязняется при соприкосновении с ним.

Ниже будет показано, что раствор, соприкасаясь с платиной, загрязняется только при условии, если последняя подвергается анодной поляризации определенной величины и не изолирована от воздуха.

Экспериментальная часть

Метод обнаружения разрушения платины и определение продуктов разрушения. Диски из полированной платины с содержанием 99,99% металла* подвергались бомбардировке нейтронами в атомном реакторе. Один обработанный таким образом диск и два необработанных диска из платины были соответственно оформлены для введения в электролитическую ячейку, как показано на рис. 1. Все три диска были погружены в очищенную

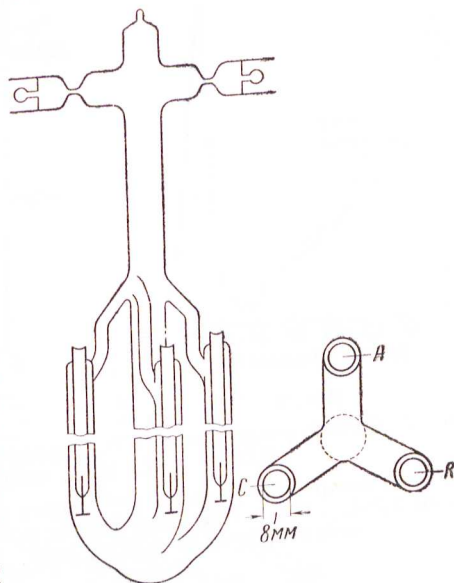


Рис. 1. Электролитическая ячейка

* Согласно данным фирмы Танака, выпускающей драгметаллы.

0,1 N HCl, после чего активированный диск был подвергнут анодной поляризации по отношению к одному из остальных двух дисков. Опыт велся на воздухе. По истечении определенного промежутка времени весь раствор был сконцентрирован до объема в 1 мл. Этот объем был введен в кювету сцинтилляционного спектрометра, снабженного одноканальным анализатором для определения радиоактивности раствора. Фиксация спектрограмм γ -излучения производилась через такие промежутки времени, чтобы можно было определить время полураспада изучаемого вещества. Таким образом продукты разрушения анода в растворе могли быть охарактеризованы как по периоду полураспада, так и по величине энергии.

Приготовление электродов. Активированный электрод А и оба платинированных электрода С и R были очищены после платинировки 30-часовым

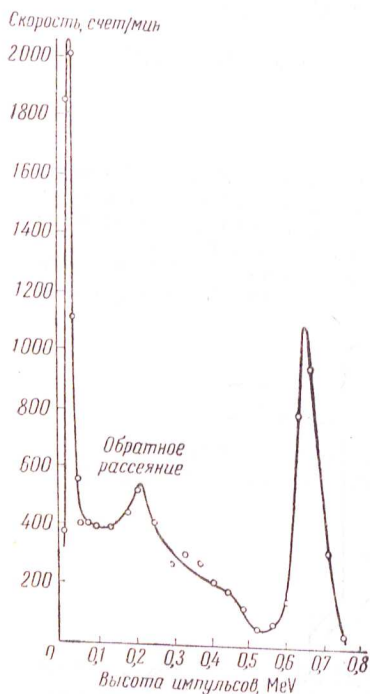


Рис. 2

Рис. 2. Спектр γ -излучения Cs^{137} , период полураспада 30 лет, энергия излучения 0,032 и 0,662 MeV, источник — раствор в кювете

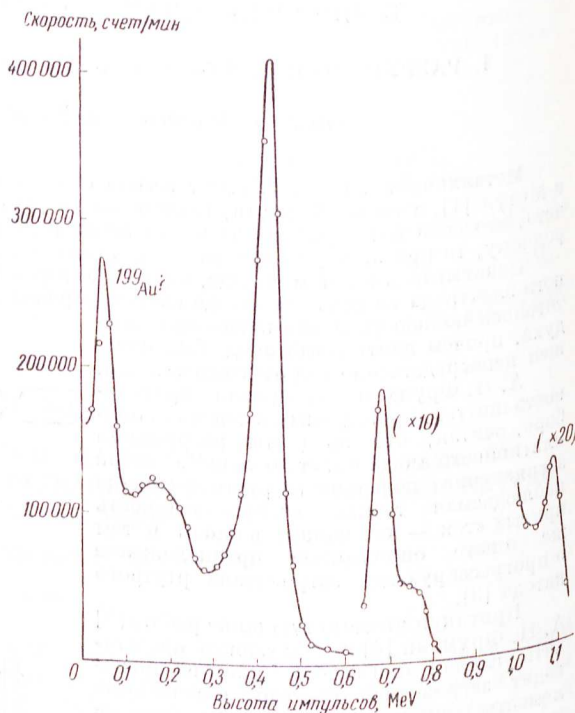


Рис. 3

Рис. 3. Спектр γ -излучения Au^{198} период полураспада Au^{198} 2,7 дней, энергия излучения 0,214, 0,680 и 1,09 MeV, период полураспада Au^{199} 3,15 дней, мощность излучения 0,05, 0,159 и 0,208 MeV. Расстояние от источника ~30 см

электролизом в растворах 0,1 N H_2SO_4 и 0,1 N HCl, которые были приготовлены по методу, описанному в прежней работе [3]. Электрический ток, равный 100 мА, пропускался между С и R в растворе 0,1 N H_2SO_4 в течение 30 час., при этом направление тока автоматически менялось каждые 30 сек. После этого электроды тщательно промывались трижды дистиллированной водой и раствором 0,1 N HCl. Затем они были подвергнуты вторичному электролизу в 0,1 N HCl таким же путем, как в первом случае, с тем отличием, что сила тока составляла около 2 мА. После описанной очистки нельзя было обнаружить какой-либо разницы в потенциалах электродов С и R в 0,1 N H_2SO_4 , 0,1 N HCl и трижды перегнанной воде в присутствии воздуха.

Предназначенные для опытов платиновые диски промывались поочередно в 5%-ном спиртовом растворе, NaOH, трижды перегнанной воде, в 1 N H_2SO_4 , трижды перегнанной воде. После этих операций диски заключались в полиэтиленовый пакет и подвергались облучению нейтронами в атомном реакторе IRR-1, принадлежащем Японской атомной исследовательской лаборатории. Условия облучения были следующие:

Мощность реактора
Поток нейтронов
Доза

40 кет
 $5,1 \cdot 10^{11}$ н / см² сек
250 мртгн / час у поверхности
1,5 мртгн / час на расстоянии 1 м.

Приготовление 0,1 N растворов H_2SO_4 и HCl . а) Серная кислота 95%, «чистая для анализа», перегонялась без кипячения в приборе, в котором предварительно был создан высокий вакуум. Из этой кислоты, путем разбавления трижды перегнанной водой, готовился 0,1 N раствор H_2SO_4 , который хранился в полиэтиленовом сосуде. б) 95%-ная серная кислота добавлялась по каплям к концентрированной со-

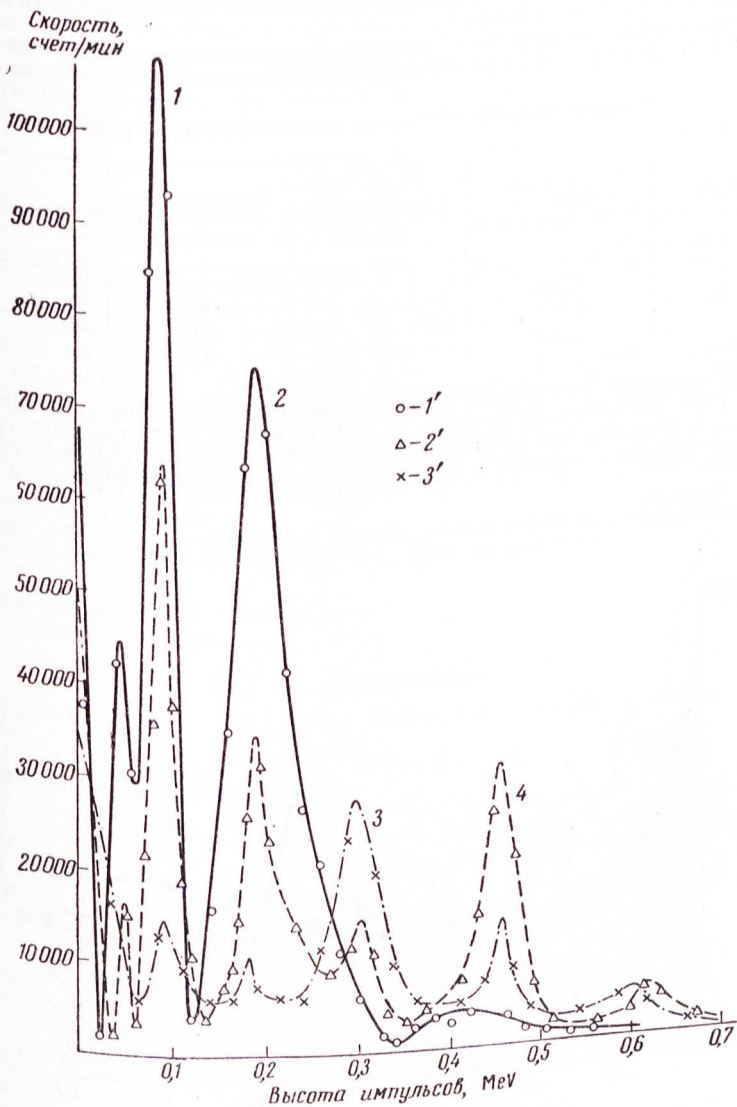


Рис. 4. Спектр γ -излучения образцов платины. Условия проведения опыта (они после облучения, расстояние от источника): 1' — 0,5 дня, ~ 25 см; 2' — 20 дней, ~ 10 см; 3' — 60 дней (в кювете); 1 — 3,0 дня, энергия излучения Pt^{191} 0,083 MeV и 3,5 дня, энергия излучения Pt^{195m} 0,097 MeV, наблюдаемый период полураспада 3,1 дня; 2 — 3,0 дня, энергия Pt^{195m} 0,135 MeV; наблюдаемый период полураспада 4,7 дня; 3 — 74,3 дня, энергия излучения Ir^{192} 0,315 MeV, наблюдаемый период полураспада более 45 дней; 4 — 74,3 дня, энергия излучения Ir^{192} 0,470 MeV, период полураспада более 35 дней.

ляной кислоте при 50° . Обе примененные кислоты были «чистые для анализа». Выделяющийся газообразный HCl вводился в стеклянный сосуд с трижды перегнанной водой, в которой он поглощался. Раствор HCl трижды перегонялся при атмосферном давлении и дистиллят 6 N HCl хранился в полиэтиленовом сосуде. Из 6 N HCl путем разбавления трижды перегнанной водой готовился 0,1 N раствор, который для очистки подвергался электролизу в полиэтиленовом сосуде, снабженном двумя платиновыми электродами. Напряжение при электролизе составляло 0,2 V, и электролиз продолжал-

ся в течение 70 час. Раствор после электролиза перегонялся без кипения в высоком вакууме и затем вводился в электролитическую ячейку.

П р и б о р ы. Для анализа применялся сцинтилляционный спектрометр (модель 516), снабженный одноканальным анализатором для определения высоты импульса. Разность потенциалов между электродами измерялась и фиксировалась вибрационным электрометром, снабженным записывающим устройством. Чувствительность этого прибора составляет 0,1 мВ на деление *.

Результаты. Испытуемый электрод подвергался трем стадиям анодной обработки в 0,1 N растворе HCl при атмосферном давлении, согласно данным таблицы.

Условия анодной обработки платинового электрода

Стадия	Напряжение, наложенное между А и С в V	Анодная поляризация, измеренная против R, mV	Продолжительность электролиза, часы	Индекс
1	0,200	0	40	A
2	0,600	24	70	B
3	1,200	50	70	C

Анализ спектров γ -излучения были произведены для концентрированных электролитов (1 : 30), обозначенных буквами A, B, C в таблице и для платинового катода.

На рис. 2 и 3 спектры γ -излучения Cs^{137} и Au^{198} приведены в качестве стандартов. Эти величины хорошо совпадают с опубликованными данными, например, в каталоге

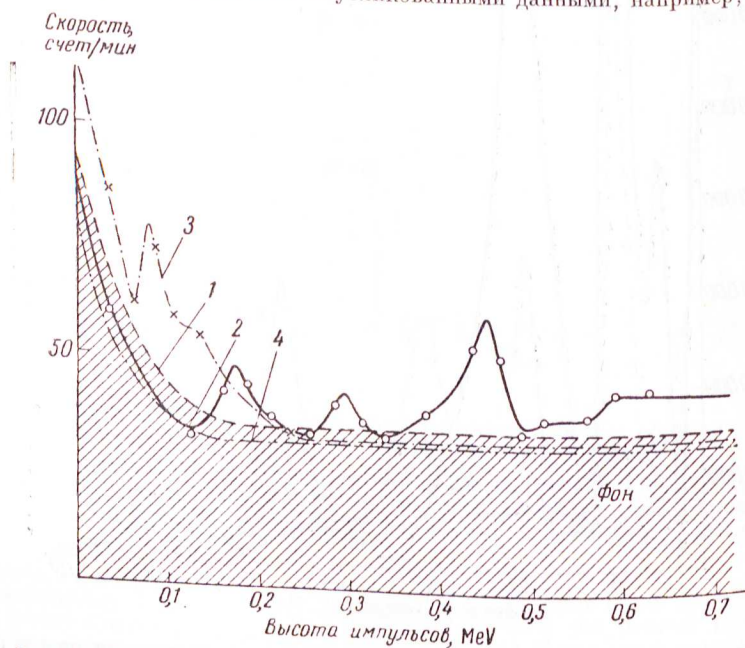


Рис. 5. Спектры γ -излучения растворов и катода. Электролиты: 1 — A, напряжение A — C 0,2 V, 40 часов; 2 — B напряжение A — C 0,6 V, 70 часов; 3 — C, напряжение A — C 1,2 V, 70 часов; 4 — катод

спектров γ -излучения, полученных сцинтилляционным спектрометром **. На рис. 4 приведены γ -спектры облученного платинового диска в различные моменты времени. Из этих спектральных данных и наблюдаемых значений периода полураспада можно определить или рассчитать продукты, отвечающие пикам спектра.

На рис. 5 показаны γ -спектры электролитов A, B и C, приведенных в таблице, и платинового катода D.

* Изготовлен акционерным обществом Такеда Рикен.

** Напечатано 1-го июля 1957 г. Нефтяная компания Филлипса. Отдел атомной энергии. Айдахо, США.

Обсуждение результатов

0,1 *N* раствор HCl не показал никаких следов γ -радиации после первой стадии электролиза, т. е. никакого заметного разрушения или растворения платинового анода не имело места (см. А на рис. 5).

Однако, если анод был поляризован против электрода сравнения примерно на + 24 mV, 0,1 *N* раствор HCl давал γ -спектр типа В с пиками, отвечающими примесям в металлической платине, как это видно на рис. 4.

При увеличении анодной поляризации до + 50 mV γ -спектры обнаруживали в растворе платину; примеси отсутствовали (см. С).

Платиновый катод не обнаруживал γ -радиации, даже после 180-часового электролиза, включающего все три стадии.

Выводы

1. Металлическая платина, используемая в качестве анода без поляризации, не разрушается и не растворяется в 0,1 *N* HCl. Это же относится и к примесям, содержащимся в платине.

2. При анодной поляризации платины, равной 24 mV, примеси, находящиеся на поверхности электрода или вблизи нее, переходят в раствор.

3. Поверхностный слой электрода, предварительно очищенный от загрязнений, разрушается или растворяется при 50 мВ анодной поляризации.

Отсюда следует, что в цитированной выше работе [3] никакого загрязнения за счет платины не было. Разрушение платины может иметь место, но не по механизму, предложенному А. Н. Фрумкиным. Ясно также, что нельзя раствор после предварительного электролиза вводить в ячейку без дополнительной дистилляции.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину (АН СССР, Москва) за его весьма ценные предложения и проф. Ю. Хориути (Университет Хоккайдо, Япония) за его советы.

Часть работы финансировалась Министерством образования по линии использования японского атомного реактора R-1, предназначенного для исследовательских целей.

Университет Святого Павла,
Токио, Япония

Поступила
16.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Horiuti and A. Mituya, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., 2, 79, 1951.
2. J. Horiuti, T. Keii and A. Mituya, *ibid.* 2, 101, 1953.
3. A. Mituya, 4, 228, 1957.
4. А. Н. Фрумкин, Неопубликованное сообщение, сентябрь, 1957.
5. С. Левина и В. Заринский, Ж. физ. химии, 9, 621, 1937.
6. A. M. Azzam, J. O. M. Bockris, B. E. Conway and H. Rosenberg, Trans. Faraday Soc., 46, 918, 1950.
7. J. O. M. Bockris, I. A. Ammar and A. K. M. S. Hug, J. Phys. Chem., 61, 879, 1957.