

УДК 541.138

Н. Х. Туманова, Е. А. Бабенков, Н. И. Буряк,
С. А. Кочетова, Л. В. Богданович, С. В. Волков, Г. И. Миронюк

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНЫ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ КАРБАМИД-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

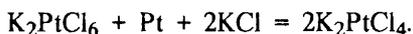
Исследовано электрохимическое поведение платины в карбамид-хлоридном расплаве. Показано, что платина электрохимически растворяется в расплаве только в присутствии солей платины — K_2PtCl_6 или K_2PtCl_4 . Катодное восстановление платины (IV) на твердых электродах (платина, стеклоуглерод) происходит ступенчато, через образование Pt (II), до металла. Разряд ионов Pt (II) из комплексного соединения двухвалентной платины также идет обратимо, до металла.

В обзорах [1,2], подробно отражающих результаты исследования электрохимического поведения платины в водных растворах электролитов и способы получения гальванопокрытий, указано, что даже в случае получения оптимальных по качеству покрытий, они хрупкие, с большим внутренним напряжением и включением примесей (продуктов разложения солей) в электролитический осадок.

Осадки платины, полученные электроосаждением из расплавленных солей [2], характеризуются высокой эластичностью, чистотой из-за отсутствия гидролиза солей платины, большей толщиной, хорошей адгезией и отсутствием пористости осадка. Осадки толщиной до 100—150 мкм получены на Ti, Ta, Nb, Mo и W, а также на графите.

В качестве расплавленных электролитов для получения платиновых покрытий использовали цианиды [3], в которые для понижения температуры процесса и улучшения качества покрытия вводили гидроксиды, карбонаты или цианаты щелочных металлов. Из-за токсичности расплава, необходимости работы в инертной атмосфере даже при введении кислородсодержащих компонентов в расплав, нестабильности расплава, обусловленного постепенным разложением комплекса цианида платины, приводящего к образованию платиновой губки, оседающей на дно ванны, применение их в практике представляет значительные технологические трудности [3].

Для рафинирования платины Аткинсон [4] применял смесь хлоридов Li, Na и K, содержащую комплексную соль платины K_2PtCl_6 , только в присутствии которой происходило растворение платины:



По мнению Аткинсона, гексахлорплатинат калия подвергается также термическому разложению с образованием комплекса Pt (II):



Таким образом, электроактивным в расплаве Li, Na, K/Cl является комплекс K_2PtCl_4 . В двухкомпонентном расплаве KCl—NaCl гексахлорплатинат вообще нерастворим, поэтому ионы платины вводили в расплав в виде K_2PtCl_4 .

Для очистки платины от неблагородных металлов Салтыкова с сотрудниками [5] использовала тройную эвтектическую смесь хлоридов Na, K и Cs с температурой плавления 480 °С. Платину вводили в расплав

хлорированием. Катодные осадки представляли собой скопление дендритов, сильно развитая поверхность осадков приводила к захвату большого количества электролита (3—15 % (мас.)), что затрудняло отмывку осадка. Кроме того, частичное осыпание дендритов уменьшало катодный выход по току. Выделение платины в виде дендритов является основным недостатком при катодном осаждении платины из хлоридных расплавов.

Известно, что дендритные структуры формируются в том случае, если температура осаждения значительно превышает температуру рекристаллизации металла [5], в то время как при температурах ниже рекристаллизации осаждаются сплошные слои металла.

В связи с этим представляется интересным изучение процессов осаждения платины при температурах ниже температуры рекристаллизации металла ($t_{\text{рекр}} \sim 440^\circ\text{C}$). Понижение температуры процесса мы осуществили не усложнением расплава, например использованием низкотемпературной эвтектики K, Na, Li, Cs/Cl, имеющей температуру плавления 270°C [6], а использованием другого типа электролитов — низкотемпературных ион-органических расплавов.

Электрохимические свойства карбамид-хлоридного расплава были изучены нами ранее [7]. В этом расплаве было исследовано и осуществлено электрохимическое растворение Nb, Ta, Ti, Ag, Ni, Cu и катодное осаждение Ti, Ag, Ni, Cu на различных металлических основах в виде гальванических покрытий [8—12].

Для определения возможностей использования данного расплава в электрохимии платиновых металлов были исследованы электрохимическое поведение платины в расплаве, механизм и кинетика анодного растворения и осаждения металла. Вольтамперные кривые снимали на платиновом ($S = 0.1413\text{ см}^2$) и стеклогуглеродном ($S = 0.74\text{ см}^2$) игольчатых электродах при $t = 120^\circ\text{C}$ относительно Ag-электрода сравнения (Ag/карбамид— NH_4NO_3 (16 % (мол.) + 0.07 М/кг AgNO_3), отделенного от ячейки асбестовой диафрагмой на потенциостате ПИ-50-1.

Электрохимическое растворение платины в чистом карбамидном расплаве на поляризационных кривых не наблюдалось. На анодной ветви поляризационной кривой, полученной в расплаве карбамид— NH_4Cl , появляется волна, однако она не отражает анодного растворения платины, а соответствует окислению карбамида [7]. Этот вывод основан на результатах исследования состава расплава и анодных газов после электролиза спектроскопическими методами — электронная, ИК-спектроскопия, ЯМР. Ионы платины в расплаве не обнаружены, а наличие CO и CO_2 в анодных газах и NH_3 в катодных, а также уменьшение концентрации NH_2 -группировок в расплаве указывает на электрохимическое разложение карбамида.

Электрохимическое растворение платины можно осуществить лишь в том случае, если в карбамид-хлоридный расплав предварительно ввести соли платины. Комплексный хлорид платины K_2PtCl_6 медленно растворяется в карбамид-хлоридном расплаве. Методом электронной спектроскопии при небольших 0.002 м/л концентрациях K_2PtCl_6 была зафиксирована полоса с максимумом при 36000 см^{-1} . При больших концентрациях соли на спектре наблюдается лишь край полосы, который с увеличением концентрации K_2PtCl_6 сдвигается в длинноволновую область. Согласно данным [13—16], полоса в области 36000 см^{-1} может характеризовать образование квазиоктаэдрического комплекса типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$.

При растворении комплексной соли двухвалентной платины K_2PtCl_4 на спектре появляется полоса при 35000 см^{-1} , что соответствует образованию плоскоквадратных комплексов состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Растворение K_2PtCl_4 в карбамид-хлоридном расплаве сопровождается газовой выделением. Поскольку, исходя из данных спектроскопического исследования, валентность ионов платины в процессе растворения солей в карбамид-хлоридном расплаве не

меняется, их взаимодействие с компонентами расплава, например для K_2PtCl_4 , можно представить в виде следующей реакции:



Образование HCNO, очевидно, является причиной наблюдающегося при растворении соли газовой выделения.

При поляризации платиновых электродов в карбамид-хлоридном расплаве, содержащем K_2PtCl_6 ($5 \cdot 10^{-2}$ м/л), на катодной ветви циклограммы наблюдаются две волны (рис. 1, а). Расчет в полулогарифмических координатах ($\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$) показал, что обе волны обратимы и каждая соответствует двухэлектронному процессу при хорошем согласовании величин тангенса угла наклона кривых (0.038 и 0.037 для I и II волн) с теоретическим значением предлогарифмического коэффициента (0.038 при 120 °С).

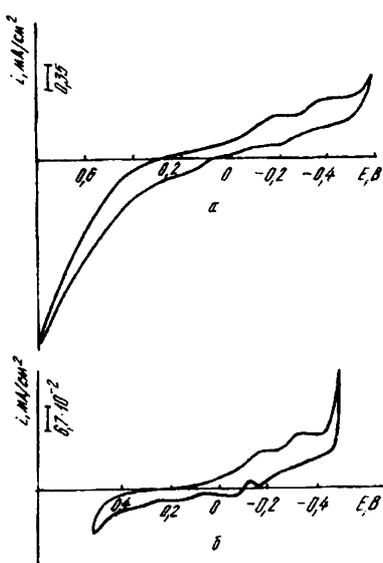


Рис. 1. Циклограмма расплава карбамид— NH_4Cl , содержащего K_2PtCl_6 ($5 \cdot 10^{-2}$ м/л), полученная на Pt-электродах (а) и стеклоуглероде (б). $t = 120$ °С, $V_p = 20$ (а), 10 мВ/с (б).

Рис. 2. Циклограмма расплава карбамид— NH_4Cl , содержащего K_2PtCl_4 ($5 \cdot 10^{-2}$ м/л), полученная на Pt-электродах. $t = 120$ °С, $V_p = 20$ мВ/с.

Из этих данных следует, что комплекс четырехвалентной платины восстанавливается на платиновом электроде ступенчато, через образование Pt (II), до металла в отличие от галогенидных расплавов, в которых комплексы четырехвалентной платины химически не стабильны [4] и электрохимически активнее Pt (II).

При съемке поляризационных кривых с использованием стеклоуглерода так же, как и в случае Pt-электродов, обнаружено ступенчатое восстановление Pt (IV) (рис. 1, б). Расчет кривых в полулогарифмических координатах показал линейность графика в координатах $\varphi - \lg(i_d - i)$. Тангенс угла наклона прямых для обоих процессов (0.038) соответствует теоретическому значению предлогарифмического коэффициента при $n = 2$. Т.е. восстановление Pt (IV) на стеклоуглероде, так же, как и на платиновых электродах, идет до металла через образование промежуточного соединения Pt (II), обе ступени процесса обратимы.

Было проведено также электрохимическое исследование поведения растворов K_2PtCl_4 ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в карбамид-хлоридном расплаве. На платиновых электродах на циклограмме в катодной области потенциалов наблюдается одна волна, она обратима и соответствует разряду ионов платины до металла ($\lg \alpha = 0.037$). Потенциал полуволны разряда Pt (II) (рис. 2) отвечает потенциалу полуволны второй волны на поляризационной кривой разряда Pt (IV) (рис. 1), что подтверждает вывод об образовании Pt (II) как промежуточного соединения в процессе разряда Pt (IV) и о

восстановлении в карбамид-хлоридном расплаве ионов платины (II) до металла.

Интересно, что в процессе восстановления Pt (II) структура комплексных соединений платины изменяется. До наложения тока в карбамид-хлоридном расплаве ионы Pt (II) находятся в виде аммиачного комплекса — $Pt(NH_3)_4^{2+}$.

В течение электролиза, проводимого в гальваностатическом режиме при $i = 10\text{--}20 \text{ мА/см}^2$, на спектрах появляются новые полосы при 19000, 21000, 24000, 28700 и 34000 см^{-1} , что соответствует образованию смешанных аммиачно-хлоридных комплексов, причем количество Cl-ионов во внутренней сфере комплекса по мере электролиза увеличивается. Такое изменение может быть вызвано образованием в расплаве хлорида платины в результате электрохимического растворения металла в карбамид-хлоридном расплаве либо связано с выделением аммиака на катоде, который был обнаружен в катодных газах методом ИК-спектроскопии.

Можно заключить, что низкотемпературный карбамид-галогенидный расплав может быть использован для осуществления процесса анодного растворения металлической платины при условии наличия солей платины в расплаве и катодного выделения металла.

На основании полученных результатов считаем целесообразным продолжение работы для изучения возможности использования карбамид-хлоридного расплава при решении прикладных задач — получения гальвано-покрытий на различных металлических подложках и для рафинирования вторичного платинового сырья.

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку платини в карбамід-хлоридному розтопі. Показано, що платина електрохімічно розчиняється в розтопі тільки при наявності солей платини — K_2PtCl_6 та K_2PtCl_4 . Катодне відновлення платини (IV) на твердих електродах (платина, склоуглець) проходить ступінчато, через утворення Pt (II), до металу. Розряд іонів Pt (II) із комплексної сполуки двохвалентної платини також йде обернено, до металу.

SUMMARY. It has been investigated the electrochemical behaviour of platinum in carbamide-chloride melt. It was shown that the platinum electrochemically dissolve in melt only, when salts of platinum — K_2PtCl_6 or K_2PtCl_4 are present in melt. The cathodic discharge of Pt (IV) has two reversible steps, first — to Pt (II) and second to metal. The discharge of Pt (II) from complex compound is also reversible process and Pt metallic layer is formed on cathodic surface.

1. Baumgärtner M. E., *Rocub Ch. J.* // Platinum Metals Rev. -1988. -32, № 4. -P. 188—197.
2. Notton J. H. F. // *Ibid.* -1977. -21, № 4. -P. 122—128.
3. Rhoda R. N. // *Plating.* -1962. -49, № 1. -P. 67—71.
4. Atkinson R. H. // *Trans. Faraday Soc.* -1930. -26, № 8. -P. 490—496.
5. Салтыкова Н. А., Барабошкин А. Н. // Высокочистые вещества. -1994. № 3. -С. 84—89.
6. А. с. № 449886 / Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Чернов Р. В., Приходько М. У. -Открытия. Изобрет. -1974. -№ 42.
7. Бабенков Е. А., Бандур В. А., Трачевский В. В., Туманова Н. Х. // Тез. докл. I Укр. электрохим. съезда. -Киев, 1995 г. -С. 5.
8. Туманова Н. Х., Барчук Л. П. Гальванопокрытия из солевых расплавов. -Киев: Техника, 1983.
9. Туманова Н. Х., Сарнавский Н. М., Тараншина К. М., Красн Ю. П. // Физ. химия ионных расплавов и твердых электролитов. -Киев: Наук. думка, 1983. -С. 167.
10. Туманова Н. Х., Сарнавский Н. М., Богданович Л. В. и др. // Укр. хим. журн. -1983. -49, № 3. -С. 264—267.
11. Туманова Н. Х., Черепанов Д. С., Мирный В. П., Лалшин В. Ф. // Там же. -1982. -48, № 10. -С. 1056—1059.
12. Туманова Н. Х., Волков С. В., Бабенков Е. А. и др. // Там же. -1996. -62, № 5. -С. 38—41.
13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 2.
14. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. -М.: Мир, 1962.
15. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
16. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Ч. 3.