



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 865

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 04 81
(21) PV 3183 - 81

(11) (B 1)

(51) Int. Cl. C 01 G 55/00

(40) Zveřejněno 30 11 81
(45) Vydáno 15 07 84

(75)

Autor vynálezu POHAJDA JAROSLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob elektrochemického rozpouštění ruthenia

Účelem vynálezu bylo nalézt účinný a jednoduchý způsob elektrochemického rozpouštění ruthenia. Tohoto cíle se dosáhne tak, že se elektroda zhotoví z práškového ruthenia a ohraničí průlinčitou přepážkou. Elektroda je protékána kyselinou směrem z elektrody ven přes přepážku. V průběhu rozpouštění se prášková elektroda střídavě polarizuje anodickým a katodickým proudem.

Vynález se týká způsobu elektrochemického rozpouštění ruthenia.

Roztok chloridu ruthenia, který se používá při aktivaci titanových anod, se dosud připravoval nepřímo. Práškové ruthenium se nejdříve rozpustí v roztoku alkalického chloranu za vzniku ruthenanu, který se v další fázi oxiduje chlórem až na kysličník rutheničelý. Kysličník rutheničelý se v roztoku oddestiluje v proudu chlórů a absorpcí v kyselině chlorovodíkové se převede na roztok chloridu rutheničitého. Poslední operací je vakuové zahušťování vzniklého roztoku. Postup je velmi pracný a vyžaduje neustálou přítomnost obsluhy. Při destilaci se strhává určité množství Na^+ iontů do výsledného produktu, což je nežádoucí z hlediska životnosti anod.

Ruthenium se anodicky rozpouští v alkalických loužích za vzniku ruthenanů. V roztocích kyselin přechází anodicky polarizované ruthenium jako iont Ru^{4+} , přičemž proudové výtěžky jsou menší než v roztocích alkalických hydroxidů. V kyselině chlorovodíkové jsou proudové výtěžky ještě menší než v roztocích kyslíkatých kyselin. Při potenciálu vyšším než +1,2 V se ruthenium povrchově pasivuje a proudové výtěžky dále s časem klesají na úkor vývoje chlórů.

Tak například v roztoku kyseliny chlorovodíkové (4 moly/litr) při 50 °C byly při anodickém rozpouštění ruthenia naměřeny následující ustálené hodnoty:

proudová hustota (mA/cm^2)	proudový výtěžek (%)	potenciál Ru (V)
0,060	60,6	0,95
0,325	11,2	1,05
8,6	1,1	1,15
90,1	0,02	1,25

Jak je zřejmé z tabulky, probíhá anodické rozpouštění ruthenia v kyselině chlorovodíkové pomalu a s malým proudovým výtěžkem. Tato metoda není proto vhodná pro přípravu roztoku chloridu rutheničitého. K rozpouštění se používalo buď kompaktní kovové ruthenium, nebo galvanicky nanesené povlaku ruthenia na titan.

Podstatně výhodnějším je způsob elektrochemického rozpouštění ruthenia podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že elektroda z práškového ruthenia ohraničená průlinčitou přepážkou a protékána kyselinou směrem z elektrody ven přes přepážku se v průběhu rozpouštění střídavě polarizuje anodickým a katodickým proudem.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že jím lze dosáhnout proudových výtěžků 25 až 60 % při proudových hustotách 30 až 500 mA/cm^2 plochy průlinčité přepážky. Hmotnostní výtěžek je prakticky 100 % a vyrobený roztok obsahuje až 50 g Ru/litr. Způsob lze realizovat kontinuálně a bez obsluhy.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že skutečná proudová hustota na povrchu práškového ruthenia je mnohásobně nižší než na povrchu diafragmy.

Průlinčitá přepážka je tvořena například skleněnou fritou, azbestem, takninou ze skla nebo z umělé hmoty, keramickou hmotou atd. Póry průlinčité přepážky musí být ovšem menší než částice kovu, aby nedocházelo k průniku kovu ven. Průlinčitá přepážka ohraničuje prostor elektrody, který je vyplněn práškovým rutheniem. Elektrický kontakt s práškem ruthenia je zprostředkován vodičem z kompaktního ruthenia, grafitu, tantalu nebo titanu ve formě

drátu, mřížky, plechu nebo tyče umístěného v práškovém rutheniu. Dobrého elektrického kontaktu mezi částicemi kovového ruthenia a přívodem proudu se dosáhne stlačováním rutheniových částic například pístem, závažím, pružnou stěnou atd. Geometrickým řešením elektrody se musí zabránit hromadění plynových bublin v prostoru elektrody tak, že je orientována průlinčitou přepážkou směrem nahoru nebo nejvýše svisle, nikdy však směrem dolů. Aby se dosáhlo rychlejšího odvodu plynu z elektrody a aby byla zaručena dobrá výměna elektrolytu, protéká elektrodou kyselina buď čerstvá, nebo již s obsahem rozpuštěného ruthenia. Protékající kyselina zároveň strhává bubliny plynu z prostoru elektrody. Jako druhé elektrody lze použít elektrodu grafitovou nebo rutheniovou, kompaktní nebo práškovou. Aby se zabránilo pasivaci při rozpouštění Ru-prášku, a tím poklesu proudových výtěžků, je výhodné střídát anodickou polarizaci s katodickou v intervalech 10^{-2} až 10^4 s. Rozpouštění se provádí v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové, sírové, fosforečné atd.

Příklad

Do skleněné nádoby s kyselinou chlorovodíkovou byla umístěna elektroda grafitová a elektroda rutheniová, která byla tvořena skleněnou fritou průměru 17 cm vyplněnou Ru-práškem. Přes tuto elektrodu byla čerpána kyselina chlorovodíková rychlostí 50 ml/minutu s počáteční hmotnostní koncentrací 23 %. Pracovalo se s anodickou proudovou hustotou 33 mA/cm². Vždy po 6 minutách anodické polarizace byla anoda s katodou přepólována po dobu 1 minuty. Po 3 dnech nepřetržitého chodu bylo připraveno 5,05 l roztoku chloridu ruthenia o koncentraci 22 g Ru/litr, což odpovídá anodickému proudovému výtěžku 25,5 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob elektrochemického rozpouštění ruthenia, vyznačený tím, že elektroda z práškového ruthenia, ohraničená průlinčitou přepážkou a protékaná kyselinou směrem z elektrody ven přes přepážku, se v průběhu rozpouštění střídavě polarizuje anodickým a katodickým proudem.