

A. B. Baeshov¹, E. Zh. Tuleshova^{2,3}, A. K. Baeshova³

¹Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan,

²Kh. A. Yassavi Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan,

³Al-Farabi National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: elmira.tuleshova@ayu.edu.kz

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SILVER IN ACID SOLUTIONS OF POLARIZATION BY UNSYMMETRICAL CURRENT

Abstract. In the scientific work, the effect of the magnitude of the current amplitude of the anodic and cathodic half-cycles on the current yield and the dissolution rate of silver during polarization by nonstationary currents in solutions of sulfuric and hydrochloric acids are considered. In this study, the current density in the cathode half-period was maintained at a constant value of 1000 A/sq.m, and in the anode half-cycle the current density varied from 0 to 1000 A/sq.m and vice versa. A special installation was used to convert the alternating current, which consists of an alternating current source, two diodes D1 and D2, one of which is connected in the transmission mode, and the other in the locking, two variable resistors R1 and R2, to control the magnitude of the cathode and anode half- R3 constant resistance, two ammeters A1 and A2, to control the current in the process of electrolysis in the cathodic and anodic half-cycle, electrolytic cell and oscillograph. The electrodes were silver and graphite plates. It has been established that in solutions of acids with the increase of size of amplitude of anodic semiperiod current output and speed of dissolution rise, and with the increase of size of cathode current there is a decline current output and speeds of dissolution of silver.

Key words: electrochemistry, electrolysis, not symmetric current, polarization, electrochemical dissolution, closeness of current.

УДК 541.13:546.5

А. Б. Баешов¹, Э. Ж. Тулешова², А. К. Баешова³

¹АО «Институт горючего, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан,

²Международный казахско-турецкий университет им. Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан,

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

E-mail: elmira.tuleshova@ayu.edu.kz

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНЫМ ТОКОМ

Аннотация. В научной работе рассмотрены влияние величины амплитуды тока анодного и катодного полупериодов на выход по току и скорость растворения серебра при поляризации нестационарными токами в растворах серной и соляной кислот. В данном исследовании величина плотности тока в катодном полупериоде поддерживалась постоянной, равная 1000 А/м², а в анодном полупериоде плотность тока менялась в интервале от 0 до 1000 А/м² и наоборот. Для преобразования переменного тока использовалась специальная установка, которая состоит из источника переменного тока, двух диодов D₁ и D₂, один из которых подключен в пропускающем режиме, а другой – в запирающем, двух переменных резисторов R₁ и R₂, для регулирования величины токов катодного и анодного полупериодов, R₃ постоянное сопротивление, два амперметра A₁ и A₂, для контролирования силы тока в процессе электролиза в катодном и анодном полупериоде, электролити-

ческой ячейки и осциллографа. Электродами служили серебряная и графитовая пластинки. Установлено, что в растворах кислот с увеличением величины амплитуды анодного полупериода ВТ и скорость растворения повышается, а с увеличением величины катодного тока наблюдается снижение ВТ и скорости растворения серебра.

Ключевые слова: электрохимия, электролиз, несимметричный ток, поляризация, электрохимическое растворение, плотность тока.

Серебро обладает самой высокой (из всех металлов) тепло- и электропроводностью и широко используется в электронике и электротехнике. Легированное тугоплавким металлом, например, вольфрамом, серебро оказывается идеальным материалом для изготовления высоковольтных переключателей и электропрерывателей. Серебряные контакты в сенсорных переключателях стали непременной принадлежностью компьютерных клавиатур, панелей управления микроволновыми печами, кнопок вызова лифтов и др. Электрические цепи в микропроцессорных чипах, применяемых в микрокалькуляторах, электрических приборах, автомобилях и т.д., представляют собой проводники из сплавов серебра и палладия. Серебряно-цинковые (на основе оксида серебра) гальванические элементы имеют вдвое большую электрическую емкость, чем свинцовые (кислотные) элементы такого же размера, поэтому они все чаще применяются как в аккумуляторах для авиакосмической техники и подводного флота, где уменьшению массы оборудования придается огромное значение, так и в миниатюрных батарейках для часов и калькуляторов [1, 2].

Металлическое серебро служит для изготовления высококачественных оптических зеркал путем термического испарения. В пищевой промышленности применяются серебряные аппараты, в которых готовят фруктовые соки и другие напитки. В медицине известен ряд фармацевтических препаратов, содержащих коллоидное серебро [3-5].

Сплавы серебра широко применяются для изготовления монет, зубных пломб, мостов и протезов, столовой посуды, в холодильной химической промышленности. Таким образом, процессы окисления, восстановления с участием серебра и его соединений, а также реакции его ионизации в различных водных растворах представляет определенный теоретический и практический интерес.

Быстрое развитие точных наук в современном мире приводит к возникновению новых методов исследования. В последнее время в электрохимических исследованиях уделяется особое внимание процессам, протекающим с участием электрода при наложении переменного или совокупности переменного и постоянного токов [6-12]. Применение нестационарного режима электролиза расширяет возможности исследования механизма катодных и анодных процессов, открывает принципиально новые возможности применения их для решения различных технологических вопросов.

В работах [13-17] представлены данные поляризации серебряного электрода промышленным переменным током частотой 50 Гц. Было установлено, что в серноокислом растворе серебро растворяется с высоким выходом по току при низких плотностях тока, а в растворе соляной кислоты ВТ растворения серебра составляет лишь 10,4%.

Необходимо отметить, что детальные исследования, проведенные нами на серебряном электроде и другими исследователями, изучавшими титан, хром, молибден, свинец и т.д. при поляризации переменным током промышленной частоты, показали, что электродные процессы, протекающие при поляризации переменным и постоянным токами, резко различаются как по механизму, так и по количественным характеристикам [18, 19]. В этой связи мы предполагали, что на результаты электролиза, проведенного под действием переменного тока, значительное влияние оказывает смена направления токов, т.е. электрод пребывает попеременно то в катодном, то в анодном полупериоде, поэтому возможно, что он претерпевает определенные структурные изменения. Для того чтобы убедиться в этом нами были проведены исследования при поляризации асимметричными токами.

Целью данной работы явилось изучение электрохимического поведения серебра при поляризации асимметричным током.

Изменение соотношения величин амплитуд анодного и катодного полупериодов переменного тока дает возможность установить зависимость выхода по току растворения серебра от доли тока одного из полупериодов при постоянном значении величин тока другого полупериода.

Для изучения влияния величин анодного и катодного полупериодов на растворение серебра были проведены эксперименты при поляризации асимметричными и импульсными токами в 0,5 М растворах серной и соляной кислот. Для преобразования переменного тока использовалась специальная установка, которая состоит из источника переменного тока, двух диодов D_1 и D_2 , один из которых подключен в пропускающем режиме, а другой в запирающем, двух переменных резисторов R_1 и R_2 , для регулирования величины токов катодного и анодного полупериодов, R_3 – постоянное сопротивление, два амперметра A_1 и A_2 , для контролирования силы тока в процессе электролиза в катодном и анодном полупериоде, электролитической ячейки и осциллографа [20].

Эксперименты проводились в электролизере объемом 50 мл без разделения электродных пространств. Electroдами служили серебряная и графитовая пластинки. Выход по току растворения металла рассчитывался на анодный полупериод переменного тока по изменению веса серебряного электрода.

Далее нами исследовано влияние соотношения величин амплитуд токов анодного и катодного полупериодов промышленного переменного тока частотой 50 Гц.

Рассмотрено влияние величины амплитуды тока анодного полупериода на выход по току и скорость растворения серебра при поляризации нестационарными токами в растворах серной и соляной кислот. В данном исследовании величина плотности тока в катодном полупериоде поддерживалась постоянной, равная 1000 A/m^2 , а в анодном полупериоде плотность тока менялась в интервале от 0 до 1000 A/m^2 . В сернокислом растворе с увеличением величины амплитуды анодного полупериода выход по току растворения серебра начинает возрастать и при соотношении $i_a/i_k = 0,6$ достигает 2,2%. При дальнейшем увеличении величины тока анодного полупериода выход по току и скорость растворения серебра снижаются, и при симметричном переменном токе ВТ равняется 0,4% (рисунок 1). Это, видимо, объясняется увеличением доли реакции образования кислорода.

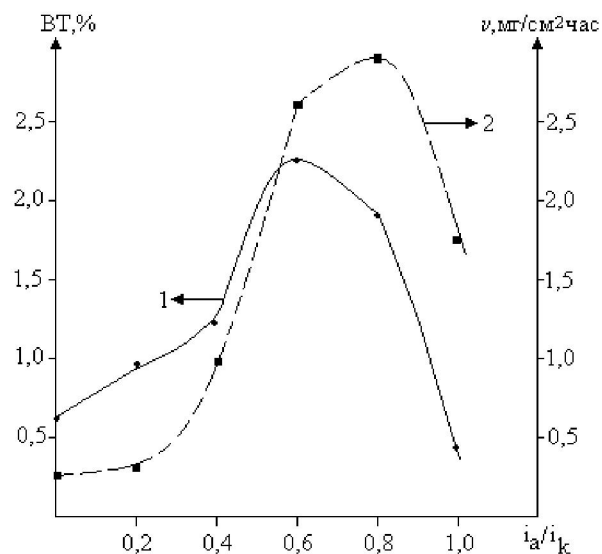


Рисунок 1 – Влияние соотношений величин амплитуд анодного и катодного полупериодов (i_a/i_k) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе серной кислоты: $i_k=1000 \text{ A/m}^2$, $\tau=0,25 \text{ ч}$

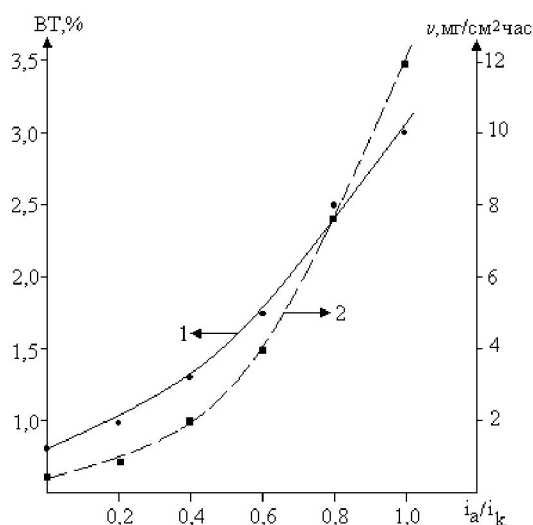


Рисунок 2 – Влияние соотношений величин амплитуд анодного и катодного полупериодов (i_a/i_k) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе соляной кислоты: $i_k=1000 \text{ A/m}^2$, $\tau=0,25 \text{ ч}$

С увеличением величины амплитуды анодного полупериода в растворе соляной кислоты выход по току растворения серебра растет и при соотношении $i_a/i_k = 1$ достигает 3% (рисунок 2). Как и следовало ожидать, с увеличением величины амплитуды анодного полупериода ВТ и скорость растворения повышается до значений, т.е. до соотношения величин анодного и катодного полупериодов равной единице, т.е. отвечающего симметричному переменному току. Как видно из рисунков 1 и 2, анионы оказывают определенное влияние на электрохимические процессы.

На рисунках 3 и 4 представлены результаты изучения влияния соотношений величин амплитуды токов катодного и анодного полупериодов на выход по току и скорость растворения серебра при поляризации нестационарными переменными токами в растворах серной и соляной кислот соответственно. Плотность тока в катодном полупериоде изменяли от 0 до 1000 A/m^2 , поддерживая в анодном полупериоде плотность тока, равную 1000 A/m^2 .

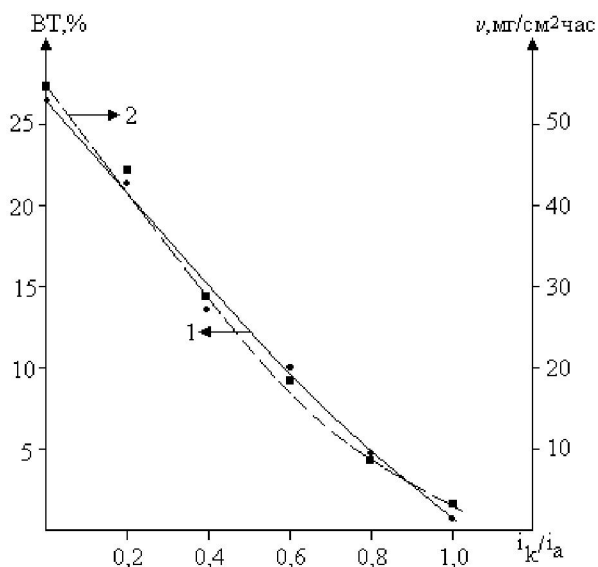


Рисунок 3 – Влияние соотношений величин амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе серной кислоты: $i_a=1000 \text{ A/m}^2$, $\tau=0,25 \text{ час}$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$

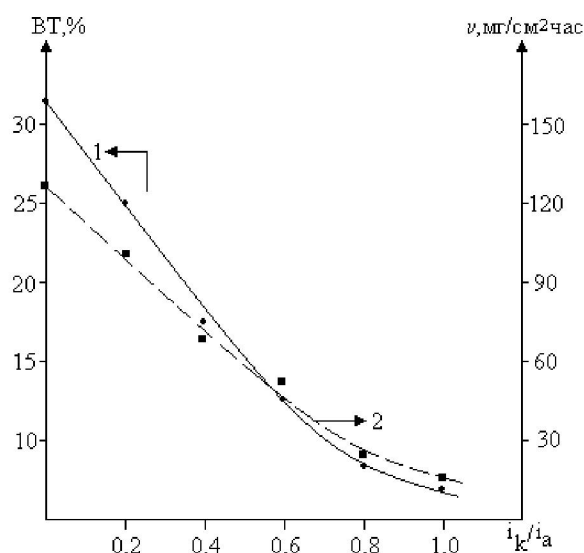


Рисунок 4 – Влияние соотношений величин амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе соляной кислоты: $i_a=1000 \text{ A/m}^2$, $\tau=0,25 \text{ час}$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$

При этом выход по току растворения металла с увеличением плотности тока в катодном полупериоде, постепенно уменьшается. Если при анодном импульсном токе ВТ растворения равнялся 26%, то при постепенном переходе к симметричному переменному току, т.е. при $i_k/i_a = 1$, он убывает, достигая 0,4% в растворе серной кислоты.

Аналогичный ход кривой зависимости ВТ – i_k/i_a отчетливо проявляется в растворе соляной кислот. Здесь также можно наблюдать снижение ВТ и скорости растворения серебра с увеличением величины катодного тока. Это видимо, связано с тем, что с увеличением величины тока в катодном полупериоде увеличивается скорость обратного восстановления образовавшихся ионов, оксидов, сульфатов или хлоридов серебра в анодном полупериоде.

Таким образом, нами впервые исследовано электрохимическое окисление серебра при поляризации асимметричным и импульсными токами в растворах серной и соляной кислот и установлено, что на ВТ и скорость растворения серебра существенное влияние оказывает соотношение величин амплитуды токов анодного и катодного полупериодов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коржуков Н.Г. Общая и неорганическая химия. – М.: «МИСИС»: ИНФРА-М, 2004. – 512 с.
- [2] Глинка Н.Л. Общая химия / Под ред. А. И. Ермакова. – 30-е изд. – М.: Интеграл-пресс, 2002. – 727 с.
- [3] Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – 3-е изд. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
- [4] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 2002. – 743 с.
- [5] Малышев В.М. Серебро. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1987. – 319 с.
- [6] Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А., Импульсный электролиз. – Киев: Наукова думка, 1989. – 166 с.
- [7] Диденко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В. и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока // В. сб.: Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии. – М.: Наука, 1988. – С. 189-213.
- [8] Черненко В.И., Снежков Л.А., Попанов И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. – Л.: Химия, 1991. – 126 с.

- [9] Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1950. – 200 с.
- [10] Костин Н.А., Лабяк О.В. Математическое моделирование процессов импульсного электроосаждения сплавов // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 5. – С. 510-516.
- [11] Жылысбаева Г.Н., Баешов А.Б., Хамитова М.М., Мырзабеков Б.Э. Стационарлы емес токпен поляризацияланған темір электродының азот қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2016. – № 2. 71-76-бб.
- [12] Сарбаева Г.Т., Баешов А.Б., Матенова М.М., Сарбаева К.Т., Абдуалиева У.А., Тулешова Э.Ж. // Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған таллий электродының тұз қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2017. – № 2. – 73-78-бб.
- [13] Баешов А.Б., Тулешова Э.Ж., Башова А.К. Влияние различных параметров на поведение серебра в серноокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНУ. – 2005. – № 4(40). – С. 170-175.
- [14] Баешов А.Б., Тулешова Э.Ж., Башова А.К. Исследование электрохимического растворения серебра при поляризации промышленным переменным током в растворе соляной кислоты // Доклады НАН РК. – 2005. – С.103-107.
- [15] Тулешова Э.Ж., Баешов А.Б., Башова А.К. Электрохимическое поведение серебра при поляризации нестационарными токами в растворе серной кислоты // 1-й Международный форум «Актуальные проблемы современной науки». – Самара, 2005. – С. 132-135.
- [16] Tuleshova E.Zh., Bayeshov A., Tukibayeva A. Electrochemical behavior of silver in sodium sulphate solution during anodic polarization revisited // Oriental journal of chemistry. – 2013. – Vol. 29, N 1. – P. 33-37.
- [17] Tuleshova E.Zh., Bayeshov A., Tukibayeva A., Aibolova G., Baineiyeva F. Electrochemical Behavior of Silver Electrode in Sulphuric Acidic Solution During Anodic Polarization // Oriental journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 31, N 4. – P. 1867-1872.
- [18] Баешов А., Джунусбеков М., Башова А., Жарменов А. Исследование растворения хрома в водных растворах при поляризации несимметричным переменным током // Пром. Казахстана. – 2001. – № 1. – С. 113-116.
- [19] Башова С.А., Ревенко С., Баешов А.Б. Электрохимическое поведение молибдена при поляризации асимметричным током в растворе нитрата аммония // Химический журнал Казахстана. – 2005. – № 2. – С. 121-126.
- [20] Диденко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В. и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока. // Сб. научных трудов «Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии». – М.: Наука, 1988. – С. 94-118.

А. Б. Баешов¹, Э. Ж. Тулешова², А. К. Башова³

¹«Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан,

²Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,

³Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

ҚЫШҚЫЛ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ СИММЕТРИЯЛЫ ЕМЕС ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАҒАНДА КҮМІСТІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Аннотация. Ғылыми жұмыста стационарлы емес токпен поляризациялағанда күкірт және тұз қышқылдарының ерітінділерінде анодты және катодты жартылай периодтарындағы ток амплитудасының шамасының күмістің еруінің ток бойынша шығымына және еру жылдамдығына әсері қарастырылды. Бұл зерттеуде катодты жартылай периодта ток тығыздығының шамасы тұрақты 1000 A/m^2 , ал анодты жартылай периодта ток тығыздығы 0-ден 1000 A/m^2 аралығында өзгертіліп тұрды. Айнымалы токты түрлендіру үшін арнайы қондырғы пайдаланылды, ол айнымалы ток көзінен, екі диодтардан Д1 және Д2, катодты және анодты жартылай периодтардағы токтың мәнін реттеу үшін екі айнымалы резисторлар R1 және R2, R3 тұрақты кедергі, анодты және катодты жартылай периодтардағы ток күшін бақылау үшін екі амперметр А1 және А2, электролиттік ұшықтан және осциллографтан тұрады. Электродтар ретінде күміс және графит пластинкалары қолданылды.

Қышқыл ерітінділерінде анодты жартылай периодтың шамасының артуымен күмістің еру жылдамдығы және ток бойынша шығымы жоғарылайды, катодты жартылай периодтың шамасы артуымен күмістің еруінің ТШ және еру жылдамдығы төмендейтіні анықталды.

Түйін сөздер: электрохимия, электролиз, симметриялы емес ток, поляризация, электрохимиялық еру, ток тығыздығы.