

УДК 541.138.2

А.Б. БАЕШОВ, Э.Ж. ТУЛЕШОВА, А.К. БАЕШОВА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение серебра в водных растворах сульфата натрия. Установлены кинетика и механизм электродных процессов, протекающих на серебряном электроде и определено влияние различных факторов на анодное поведение данного металла.

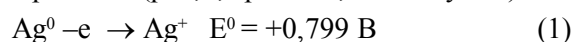
Процесс оксидообразования на металлах и сплавах постоянно вызывает интерес исследователей. Накопление оксида на поверхности электрода в ходе анодного растворения или коррозии обычно приводит к радикальным изменениям в кинетике этих процессов, а зачастую, как в случае с Al, Ti, Mg и другими металлами, обуславливает саму возможность их практического использования [1-4]. Образование оксидов, а в некоторых случаях их растворение с целью получения чистого металла представляет особый интерес. Нами ранее проведен ряд исследований, посвященных электрохимическому поведению различных металлов, в том числе серебра, при поляризации переменным током промышленной частоты [5-8]. Особенность процессов, протекающих под действием промышленного переменного тока заключается в том, что смена направления тока приводит к интересным последствиям. Например, в случае титана, алюминия удается снять оксидную пленку и создать условия для беспрепятственного дальнейшего растворения металла с последующим синтезом их растворимых солей. Столь интенсивное растворение «пассивных» металлов легко объясняется тем, что оксидная пленка, образовавшаяся в анодном полупериоде переменного тока, подвергается восстановлению в катодном полупериоде, и после нескольких таких циклических повторений поверхность металла полностью очищается от оксидного слоя и происходит переход ионов металла в раствор. Эти процессы происходят очень интенсивно, так как и смена направления переменного тока осуществляется быстро (50 раз в секунду), поэтому проводить исследования кинетики процесса в ходе его протекания чрезвычайно сложно. В этой связи мы предприняли попытку объяснить происходящие процессы, ис-

пользуя классический метод электрохимии – метод циклической вольтамперометрии.

Нами снимались анодно-катодные и катодно-анодные циклические потенциодинамические поляризационные кривые с помощью потенциостата СВА-1БМ. В качестве исследуемого электрода использован торец серебряного стержня с размером поверхности 4мм². Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод (все значения потенциала рабочего электрода приведены по отношению к этому электроду), вспомогательным электродом – платина.

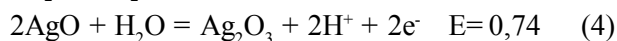
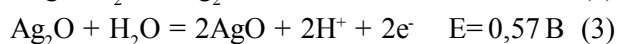
Типичные циклические вольтамперные кривые процесса окисления-восстановления серебра в 0,5 М растворе сульфата натрия при скорости развертки 10 мВ/с представлены на рис. 1.

Анодная ветвь циклической вольтамперной кривой характеризуется максимумом тока, отражающим процесс окисления серебра по известной реакции (рис, 1, кривая 1, максимум -а):



Смещение потенциала в более положительную сторону приводит к снижению значения тока, которое, по-видимому, связано с формированием пассивирующей пленки сульфата серебра на поверхности электрода.

В интервале потенциалов «плюс» 1,6...«плюс» 1,8 В кривая характеризуется максимумом, отражающим выделение кислорода, при этих потенциалах на поверхности электрода возможно протекание следующих реакции образования оксидов:



Поляризация электрода в обратном катодном направлении описывается полярограммой с од-

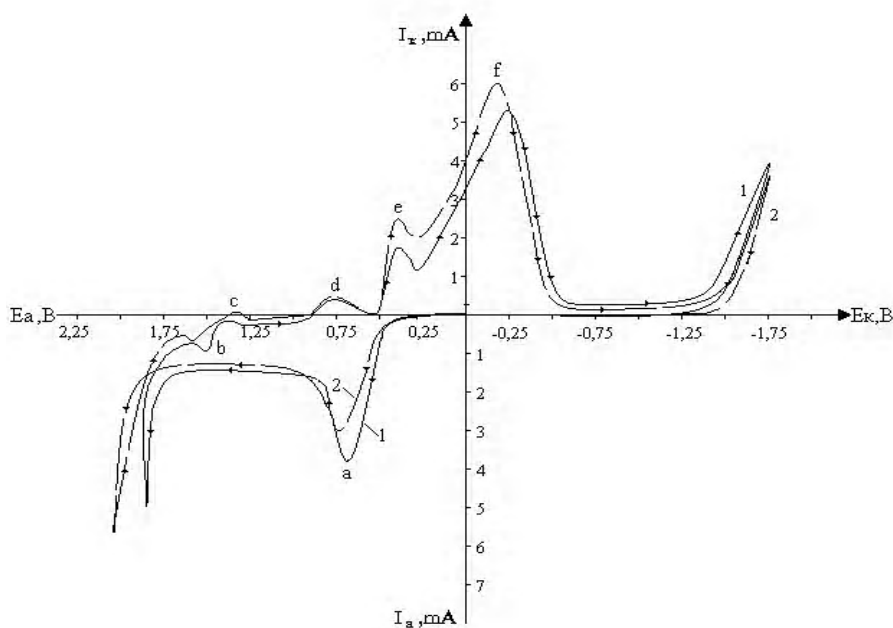


Рис. 1. Анодно-катодные (1) и катодно-анодные (2) циклические потенциодинамические поляризационные кривые серебра в 0,5 М растворе сульфата натрия

ним ярко выраженным аномальным анодным максимумом тока (рисунок 1, кривая 1, максимум -»b«).

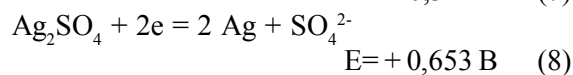
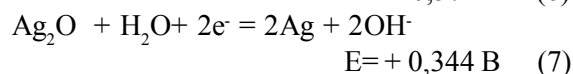
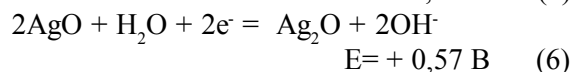
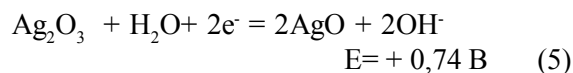
Аномальные анодные пики на катодной потенциодинамической кривой металлов наблюдались и ранее. Например, в работе Брайниной Х.З. и др. [9] такое явление было замечено для металлов подгруппы меди при катодной развертке потенциала после предварительной анодной поляризации. Как справедливо отмечено ими, появление анодного пика связано с образованием оксидных и (или) солевых пленок и объясняется доокислением промежуточных низковалентных ионов серебра до Ag (II).

Также в работе [10] при катодной поляризации компактного и порошкового титанового электродов в растворе серной кислоты было обнаружено появление нехарактерного для катодной потенциодинамической кривой - анодного пика.

Было показано, что на катодной полярограмме титана сначала наблюдается традиционный ток восстановления оксидной пленки титана, далее появляется аномальный ток в виде анодного пика. Авторы работы полагают, что обнаруженный анодный ток, по существу является волной перехода титанового оксидного электрода в титановый гидридный электрод. Ими установлено, что при высокой скорости развертки потенциала эта аномальная волна на полярограмме обычно “проскакивается”, т.е. не фиксируется.

Различная на первый взгляд, природа анодных пиков, замеченных в работах [9, 10] и в нашем случае может иметь, по-видимому, одно общее объяснение. В любом случае анодные пики – закономерное явление, имеющее место в том случае, когда электрод или поверхностные слои электрода являются термодинамически неустойчивыми в определенной области потенциалов.

Дальнейшая поляризация в катодном направлении приводит к появлению волн восстановления кислородных соединений серебра по реакциям (5, 6), волны восстановления до металлического серебра по реакции 7 (кривая 1, максимумы – «с», «е»,»f«), а также волны восстановления образовавшегося сульфата серебра по реакции 8 (кривая 1, максимум – «d»). В области потенциала «минус» 1,25 В происходит выделение водорода. Выводы о возможности протекания указанных реакции сделаны на основании анализа литературных данных [11] и поляризационных кривых, полученных нами.



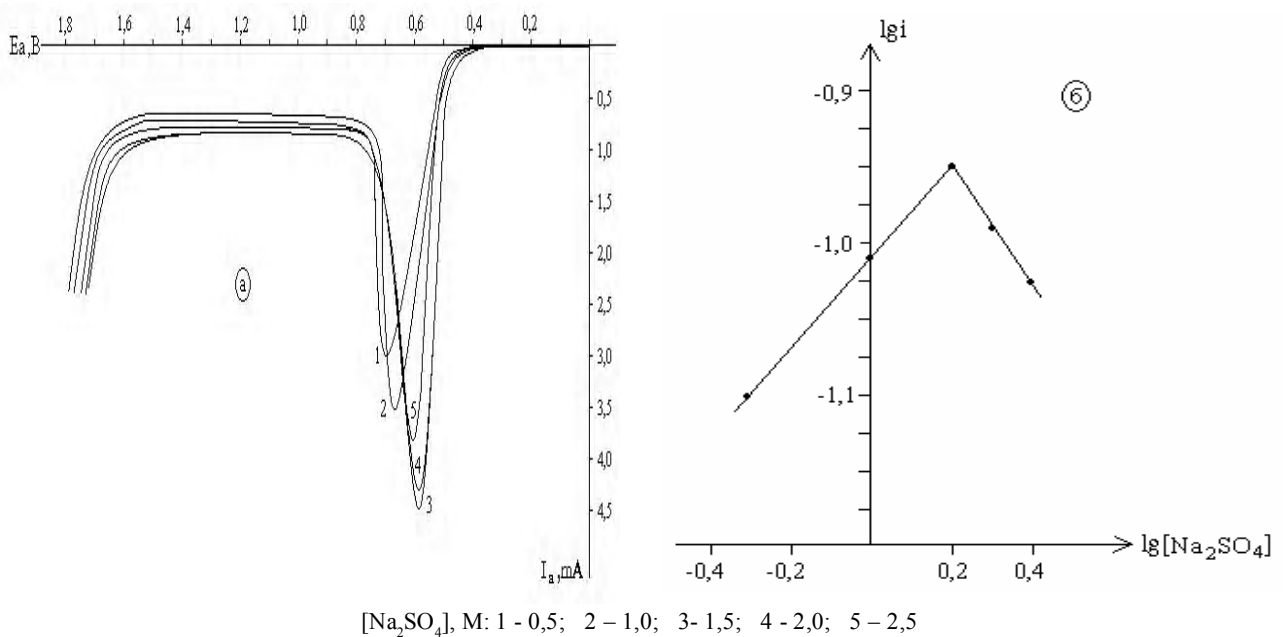


Рис.2. Анодные поляризационные кривые серебра при различных концентрациях сульфата натрия (а) и логарифмическая зависимость высоты максимума тока окисления серебра от концентрации сульфата натрия (б)

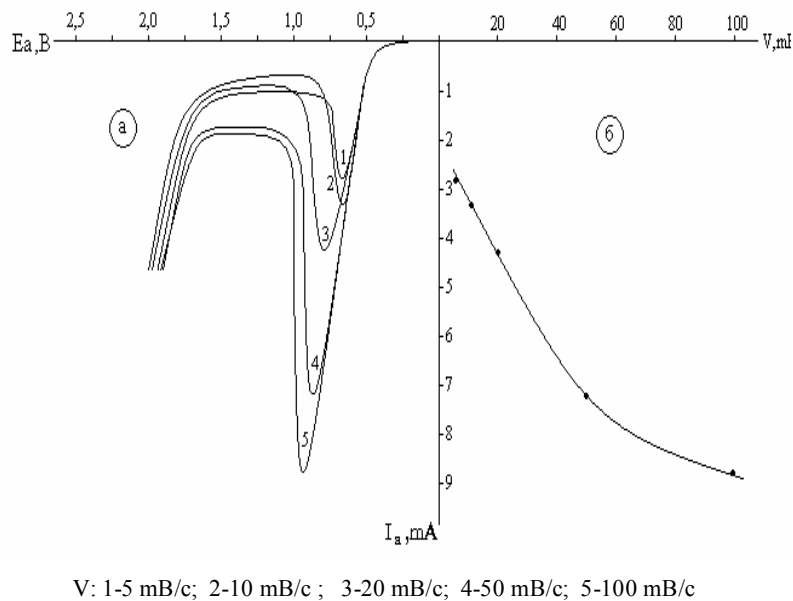


Рис.3. Анодные поляризационные кривые серебра в 0,5 М растворе сульфата натрия при различной скорости развертки потенциала (а) и ее влияние на высоту максимума тока окисления (б)

Результаты изучения влияния концентрации сульфата натрия на скорость растворения металла представлены на рис.2.

График зависимости $lgi-lg[Na_2SO_4]$ имеет перелом, свидетельствующий об изменении механизма электродных процессов при повышении концентрации сульфат-ионов. Порядок реакции окисления серебра составляет 0,27.

Анодные поляризационные кривые серебра при различных скоростях развертки потенциала 5-100 мВ/с были сняты в 0,5 М растворе сульфата натрия (рис. 3). С увеличением скорости развертки потенциала высота максимума тока возрастает. Зависимость пика тока от скорости развертки напряжения имеет нелинейный характер (рисунок 3 (б)). Электродные процессы кон-

тролируются, вероятно, одновременно кинетикой переноса электронов и скоростью диффузии. В литературе имеются исследования, посвященные определению некоторых структурно-чувствительных характеристик наноразмерного анодного оксида Ag (I). В частности, авторами [12] установлено, что анодно образованный в щелочных растворах оксид серебра (I) является структурно разупорядоченным, представляя полупроводник n-типа с преобладанием донорных дефектов. Возможно, в наших исследованиях также имеет место образование оксидов с разупорядоченной структурой, что сказывается на характере зависимости максимумов тока от скорости развертки.

На основании обработки поляризационных кривых по методике Галюса [13] определены значения числа переноса ионов серебра (α_n), коэффициента диффузии (D) и гетерогенной константы скорости электрохимических процессов (K_s): $\alpha_n = 7,1 \cdot 10^{-2}$, $D = 6,6 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $K_s = 2,1 \cdot 10^{-1}$ см/с. Проведен температурно-кинетический анализ полученных экспериментальных данных. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации, равная 10,07 кДж/моль, свидетельствует о диффузионном характере процесса окисления серебра.

Таким образом, методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых показано, что в растворе сульфата натрия на серебряном электроде протекают достаточно сложные электрохимические реакции, в анодной области происходит окисление серебра с образованием оксидов и сульфата серебра, а в катодной области восстанавливаются кислородные соединения и сульфат серебра. Эти и другие данные, полученные нами в предыдущих исследованиях [6-8], служат теоретическими основами электродных процессов, протекающих при поляризации серебра и других благородных металлов переменным током, а также являются предпосылкой создания новых способов извлечения металлов из отработанных растворов и сточных вод, способов синтеза ряда соединений, находящихся широкое применение в различных отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эванс Ю.Р. Коррозия, пассивность и защита металлов. М.-Л.: Металлургиздат, 1941. 885 с.

2. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 264 с.

3. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.

4. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. 336 с.

5. Журинов М.Ж., Баешов А.Б., Баешова А.К., Изтлеуов Г.М. Явление постэлектролизного растворения титана // Доклады НАН РК, 2006, № 2. -С. 5-8.

6. Баешов А.Б., Тулешова Э.Ж., Баешова А.К., Жандарбекова Ш.Б. Исследование электрохимического растворения серебра при поляризации промышленным переменным током в растворе соляной кислоты // Доклады НАН РК, 2005, №4, -С.103-106.

7. Баешов А.Б., Тулешова Э.Ж., Баешова А.К. Электрохимическое поведение серебра в растворе хлорида натрия при поляризации промышленным переменным током // Химический журнал Казахстана, 2006, №4(13). -С.83-90.

8. Тулешова Э.Ж., Баешов А.Б., Баешова А.К. Электрохимическое поведение серебра при поляризации нестационарными токами в растворах серной кислоты // Вестник МКТУ им. Х.А.Яссави, 2005, № 4(52), -С.15-17.

9. Брайнина Х.З., Ашпури В.В., Соколов М.А. Аномальные электрохимические явления на поверхности серебра и его оксидов // Электрохимия. 1981. Т.17, № 3. -С.400-405.

10. Букетов Е. А., Кожжаков Б.Е., Баешов А. Об анодном пике на катодной потенциодинамической кривой титанового электрода в кислой среде // Докл.АН СССР. 1982. Т. 265. №1. -С. 113-115.

11. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М. 1954, 400 с.

12. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В. Определение некоторых структурно-чувствительных характеристик наноразмерного анодного оксида Ag (I) по данным спектроскопии фотопотенциала // Защита металлов. Т.43, № 6, -С. 652-661.

13. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.:Мир, 1974. 552 с.

Резюме

Цикліди вольтамперометрія одісі арқылы күмістің электрхимиялық қасиеті зерттелді. Күмістің еру үрдіс-терінің механизмі мен кинетикалық заңдылықтарына әртүрлі факторлардың әсері қарастырылған.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского,
г.Алматы

Международный казахско-турецкий
университет им. Х.А.Яссави,
г.Кентау

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби,
г.Алматы

Поступила 11.02.2008 г.