

УДК 541.13

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

РАСТВОРЕНIE СЕРЕБРА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ТОКАМИ

В статье приведены результаты исследования электрохимического поведения серебра при поляризации несимметричными токами в нейтральных растворах. Установлено влияние величин токов катодного и анодного полупериодов на выход по току и скорость растворения серебра.

В настоящее время для растворения металлов все большее внимание уделяется применению нестационарных токов различных форм [1-5], в том числе промышленного симметричного переменного тока [6,7]. Применение нестационарного режима электролиза расширяет возможности исследования электродных процессов и способствует созданию принципиально новых методов решения проблем прикладной электрохимии. В работах [2, 5-7] показано, что анодное растворение Pt, Cr, Mn, Ni и др., обычно затрудненное их пассивацией, при наложении переменного тока протекает значительно легче.

Электрохимическое поведение серебра при поляризации нестационарными токами рассмотрено в работах [8-12].

Процессы, происходящие на гладких серебряных электродах (из серебряной фольги) при поляризации их анодными несимметричными токами, обсуждены в работах [8-10]. Показано, что появление дополнительных потенциальных ступеней при последующем катодном восстановлении возникают при условии достижения определенного значения потенциала при прохождении анодного импульса асимметричного тока.

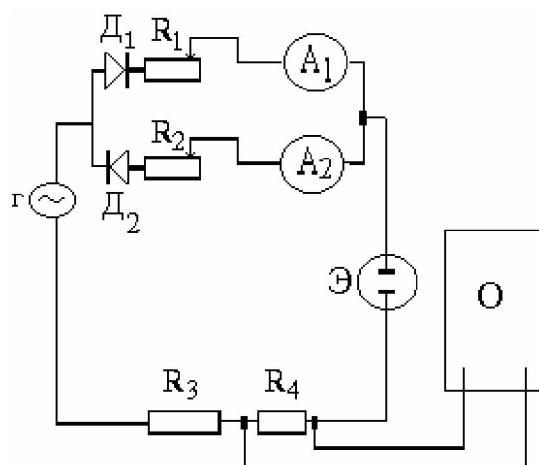
Рязановой Л.И. с сотрудниками [11] изучен процесс растворения серебра в азотной кислоте при наложении переменного тока. Установлено, что скорость растворения серебра увеличивается с ростом концентрации кислоты. По мере накопления нитрата серебра в растворе скорость растворения снижается.

Другими авторами[12], с точки зрения изменения емкости двойного слоя с увеличением плотности переменного тока, рассмотрены возможности растворения серебра в серной кислоте при протекании переменного тока больших амплитуд с помощью снятия кривых заряжения.

Показано, что растворение серебра происходит без образования каких-либо промежуточных соединений. Емкость двойного слоя серебряного электрода растет с увеличением плотности переменного тока и повышением концентрации ионов серебра в растворе.

Целью наших исследований явилось изучение электрохимического поведения серебра при поляризации асимметричным током в растворах хлорида и сульфата натрия. Для проведения экспериментов нами собрана установка для получения асимметричного тока по схеме (рис.1), предложенная в работе [4], которая состоит из источника переменного тока (r), 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, постоянного сопротивления (R_3 , R_4), двух амперметров (A_1 и A_2), для контроля силы тока в процессе электролиза в катодном и анодном полупериодах переменного тока, электролитической ячейки и осциллографа (О).

Опыты проводили в двухэлектродной стеклянной ячейке с неразделенными пространствами. В качестве второго вспомогательного электрода использовали графитовую пластинку. Поляризацию электродов производили синусоидально симметричным, асимметричным, а также импульсными токами с частотой 50 Гц. Продолжительность опыта составляла 15 минут. После электролиза электролит анализировали на ионы серебра (I) титрометрическим методом [13] и определяли убыль массы серебряного электрода. Интенсивность растворения серебра оценивали по выходу по току (ВТ), рассчитанному на анодный полупериод переменного тока и по скорости растворения(в).



D_1, D_2 – диоды; R_1, R_2 – резисторы; R_3, R_4 – постоянные сопротивления; Э – электрохимическая ячейка; О – осциллограф; A_1, A_2 – амперметры; Γ – генератор переменного тока

Рис. 1. Схема лабораторной установки для получения асимметричного тока

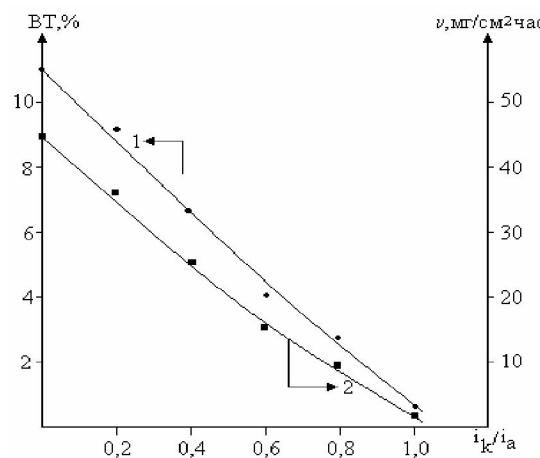


Рис.3 Влияние соотношений величин амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе сульфата натрия:
 $i_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $t = 0,25 \text{ час}$

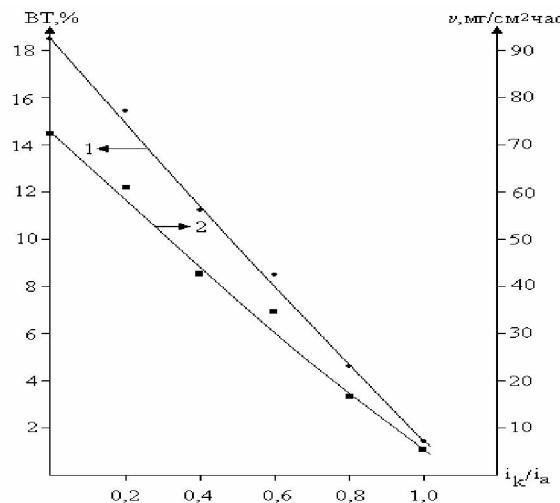


Рис.2. Влияние соотношений величин амплитуд катодного и анодного полупериодов (i_k/i_a) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе хлорида натрия:
 $i_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $t = 0,25 \text{ час}$

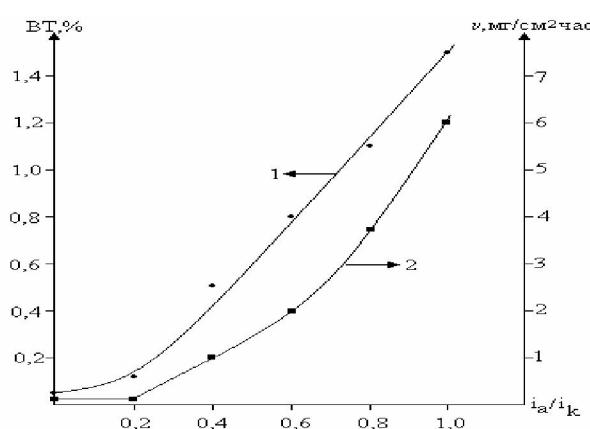


Рис.4 Влияние соотношений величин амплитуд анодного и катодного полупериодов (i_a/i_k) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе хлорида натрия: $i_k = 1000 \text{ A/m}^2$, $t = 0,25 \text{ час}$, $t = 25^\circ\text{C}$.

Исследовано влияние величины тока анодного и катодного полупериода на ВТ и скорость растворения серебра (v) в растворе хлорида и сульфата натрия. В этих экспериментах величина анодного тока поддерживалась постоянной и равной 1000 A/m^2 , а величину тока в катодном полупериоде при каждом последующем опыте изменяли. Значение $i_k/i_a = 0$ означает, что ток является анодно пульсирующим и катодный полу-

период отсутствует, а значение $i_k/i_a = 1$ показывает, что ток является симметричным переменным током с частотой 50Гц .

Как видно из рисунков 2 и 3, изменение величины тока катодного полупериода оказывает значительное влияние на процесс растворения серебра. Выход по току в растворе хлорида натрия при анодно-импульсном токе (т.е. когда $i_k=0$) составляет 18,2%, а в растворе сульфата натрия –

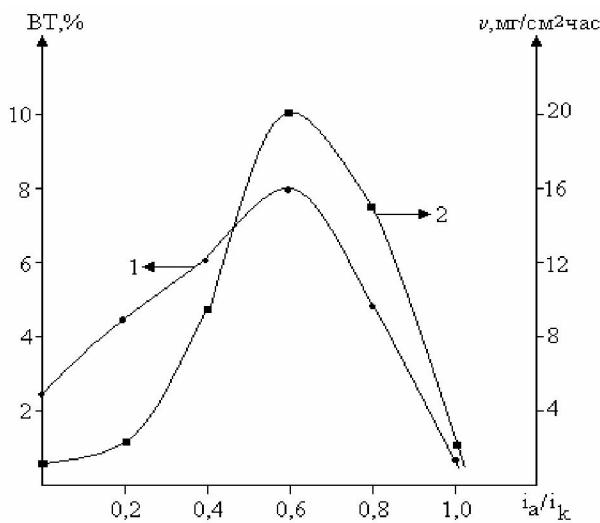


Рис.5 Влияние соотношений величин амплитуд анодного и катодного полупериодов (i_k/i_a) на ВТ растворения серебра в 0,5 М растворе сульфата натрия:
 $i_k=1000 \text{ A/m}^2$, $\tau=0,25 \text{ час}$, $t=25^\circ\text{C}$.

11,2 %. Дальнейшее увеличение амплитуды катодного полупериода способствует снижению ВТ и скорости растворения серебра. Можно предполагать, что уменьшение ВТ и скорости растворения серебра в данном случае связано также с увеличением скорости обратного восстановления образовавшихся ионов и оксидов серебра, в анодном полупериоде.

Изучено влияние величины амплитуды тока анодного полупериода на выход по току и скорость растворения серебра при поляризации нестационарными токами в растворах хлорида и сульфата натрия. В данном случае величина плотности тока в катодном полупериоде поддерживалась постоянной и равной 1000 A/m^2 , а в анодном полупериоде плотность тока менялась в интервале от 0 до 1000 A/m^2 . С увеличением величины амплитуды анодного полупериода в растворе хлорида натрия выход по току растворения серебра растет и при соотношении $i_a/i_k = 1$ достигает 1,5% (рис.4). 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 равного единице, т.е. отвечающего симметричному переменному току.

В растворе сульфата натрия с увеличением величины амплитуды анодного полупериода выход по току растворения серебра начинает воз-

растать и при соотношении $i_a/i_k = 0,6$ достигает 8,3%. При дальнейшем увеличении величины тока анодного полупериода выход по току и скорость растворения серебра снижаются, и при симметричном переменном токе ВТ равняется 0,5% (рис.5). Это видимо, объясняется увеличением доли реакции образования кислорода.

Таким образом, нами впервые проведены исследования, в которых рассмотрено влияние соотношений величин амплитуд токов катодного и анодного полупериодов на электрохимический процесс растворения серебра. Показано, что при поляризации нестационарными асимметричными токами выход по току растворения и скорость растворения серебра существенно зависят от соотношения величин токов анодного и катодного полупериодов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз.- Киев: Наукова думка, 1989. 166с.
2. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. и др. Нестационарный электролиз. Волгоград, 1972. 160 с.
3. Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов. М.: Издво АН СССР, 1950. 200с.
4. 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.
5. Шульгин А.П. Электрохимические процессы на переменном токе. Л.: Наука, 1974. 192 с.
6. Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. Алматы: Наука КазССР, 1990. 107 с.
7. Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током. Материалы международной научно-практической конференции "Современное состояние и перспективы развития науки, образования в Центральном Казахстане" Караганда, 2008. С.209-215.
8. Казакевич Г.З., Яблокова И.Е., Багоцкий В.С. Особенности проведения серебра в щелочи при поляризации асимметричным током // Электрохимия. 1966. Т.2, №9. С.1055-1060.
9. Казакевич Г.З., Киркинский В.А., Багоцкий В.С. Особенности проведения серебра в щелочи при анодной поляризации асимметричным током. 1970. Т.6, №3. С.361-365.
10. Казакевич Г.З., Яблокова И.Е., Багоцкий В.С. Активация окисно-серебряных электродов// Электрохимия. 1967. Т.3, №1. С.104-107.
11. Рязанова А.И., Головня К.И., Буторина Л.М. Исследование процесса растворения серебра в азотной кисло-

те при наложении переменного тока // Ж. прикл. Хим., 1978. Т.51, №3. С.600-604.

12. Гордеева Т. В., Хомылев А. Ф. О механизме растворения серебра при действии переменного тока больших амплитуд. М. (Деп. в ВИНИТИ, 30.12.78, № 342-78).

13. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Изд. «Химия» М., 1965.

Резюме

Мақалада ассиметриялық токпен поляризацияланған күмістің бейтарап ортада электрохимиялық қасиетін зерттеу нәтижелері кеклірілген. Күмістің ток бойынша

шығымы мен еру жылдамдығына катод және анод жартылай периодтарындағы ток қатынастарына тәуелді екендігі көрсетілді.

Summary

In this work the results of research of electrochemical behaviour of silver at polarization by asymmetric current in neutral solutions are considered. Influence of ratio of cathodic and anodic half period value on current efficiency and rate of silver dilution has been studied.

*Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского Поступила 02.12.2010 г.*