N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 2, Number 422 (2017), 73 – 78

УДК 541.135.7/.88

G.T.Sarbayeva, A.B.Bayeshov, M.M.Matenova,
K.T.Sarbayeva, U.A. Abduvaliyeva, E.Zh.Tuleshova

DISSOLUTION OF THALLIUM ELECTRODES IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION AT POLARIZATION INDUSTRIAL ALTERNATING CURRENT

Annotation. This paper presents results of a study of the electrochemical behavior of electrodes of thallium in hydrochloric acid solutions when polarization by industrial alternating current with a frequency of 50 Hz. It is investigated the effect of current density and electrolyte concentration on the electrochemical behavior of thallium. It is shown that the metal dissolves and formed chloride of thallium (I) in high yields by the current during electrolysis. At polarization the thallium electrodes by alternating current at a current density of 6000 A/m^2 to 16000 A/m^2 in a solution of hydrochloric acid, it is shown that the current efficiency dissolving of thallium to form chloride of thallium (I) increases from 28.24% to 60.6%. At current densities above 16,000 A/m^2 passing of electrolysis is hampered due to the overheating of the electrodes. The dissolution of thallium electrodes was investigated at concentrations of 2.0-10.0 N HCl and it is shown that with increasing concentrations of hydrochloric acid, the current efficiency of ion formation thallium (I) is increased to 60.6%. It should be noted that the protective film of thallium formed on its surface prevents anodic dissolution, but we first set that under the action of alternating current in an acidic medium thallium dissolves with the formation of compounds of thallium.

Key words: alternating current, thallium, polarization, hydrochloric acid, electrochemical dissolution, current density, electrolysis

Г.Т.Сарбаева[1], Ә.Б.Баешов[2], М.М.Матенова[1],
Қ.Т.Сарбаева[1], У.А.Абдувалиева[2], Э.Ж.Тулешова[1]

[1] (Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан қ.);
[2] («Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТАЛЛИЙ ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ ТҰЗ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЕРУІ

Аннотация.Ұсынылып отырған жұмыста жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған таллий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиетін зерттеу нәтижелері келтірілді. Таллийдің электрохимиялық қасиетіне ток тығыздығының, HCl концентрациясының әсері анықталды. Электролиз кезінде таллий (I) хлоридінің жоғары ток бойынша шығыммен түзілетіндігі анықталды. Тұз қышқылы ерітіндісінде таллий электродтарын айнымалы токпен 6000 А/м^2 және 16000 А/м^2 аралықтағы ток тығыздықтарында поляризациялаған кезде, таллий (I) хлорид түзе еруінің ток бойынша шығымы 28,24 %-дан 60,6 %-ға дейін артатындығы көрсетілді. Ал, 16000 А/м^2–тан жоғары ток тығыздықтарында электродтардың қызып кетуіне байланысты электролиз процесінің жүруінің қиындайтындығы анықталды. Таллий электродтарының еруі тұз қышқылының концентрациясының 2,0-10,0 н. аралығында зерттеліп, қышқыл мөлшерінің жоғарылауымен таллий (I) иондарының ток бойынша түзілу шығымы да 60,6%-ға дейін өсетіндігі көрсетілді. Айта кету керек, әдеттегі жағдайда таллийдің бетіндегі қорғаныштық қабаты оның еруін қиындатса, ал біз алғаш рет айнымалы ток қатысында таллийдің қышқылды ортада өзінің тиісті қосылыстарын түзе еритіндігі анықталды.

Кілтті сөздер: айнымалы ток, таллий, поляризация, тұз қышқылы, электрохимиялық еру, ток тығыздығы, электролиз.

Көптеген сирек металдардың химиялық, электрохимиялық қасиеттері жете зерттелмеген. Солардың бірі – таллий. Таллий шашыранды сирек металдар қатарына жататын техникалық маңызы бар элемент [1-3]. Металдық таллий мен оның тұздары, құймалары және қосылыстары электротехника мен радиотехника салаларында, химиялық өндірісте, медицинада кеңінен қолданылады. Таллийдің сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттерін зерттеу үлкен қызығушылықтар туғызуды.

Талийдің химиялық және электрохимиялық қасиеті көбінесе III Б тобына жататын сирек металдардың (Al, In, Ga) қасиеттерінен айтарлықтай ерекшеліктері бар. Оның үстіне таллийдің электрохимиялық қасиеті өте аз зерттелінген.

[1-4] еңбектерде таллийдің электрохимиялық қасиетін зерттеп оның бетінің оксидті қабатпен қапталып қалуына байланысты пассивтелуге бейім екендігі туралы мәліметтер келтірілген және таллийдің электрохимиялық қасиетіндегі бірқатар ерекшеліктеріне тоқталған. Авторлар таллийдің және оның иондарының тотықсыздандыру және анодты тотықтыру процестерін зерттей келе, бұл процестердің кинетикасы мен механизмі бірқатар факторларға тәуелді екенін және айтарлықтай ерекшеліктері бар екендігін көрсетті.

Анодты поляризацияланған таллийдің әлсіз сілтілік ортада таллий иондарын түзе еритіндігі көрсетілген. Егер электрод потенциалын өте оң мәндерге жоғарылататын болса, онда ерімейтін таллий гидроксидінің қорғаныштық қабатының түзілуіне байланысты металл пассивтенетіндігі анықталған.

Мачу мен Кэйри [5-7] таллий электродының HCl немесе NaCl ерітінділерінде пассивтену екі кезеңмен жүзеге асатынын көрсеткен. Олардың көрсетуі бойынша таллий иондары пассивтенудің бірінші фазасында түзіліп, екінші фазада таллий тұзына айналатынын, ал $HClO_4$ және Na_2SO_4 ерітінділерінде пассивтену процесі бір сатыда өтетінін байқаған.

Таллийдің анодты қасиеттерін алғаш зерттеу, таллийлі аккумуляторлар жасай бастағаннан басталады [6]. Сондықтан, бұл жұмыста таллийдің Tl^+/Tl_2O_3 ред-окс - системасына басты назар аударылған. Зерттеу нәтижелері, Tl/Tl^+ бұл системаға жауап беретін потенциалдар аумағындағы анодты токтар, қышқылдық ортаға қарағанда сілтілік ортада төмен болады.

Кейінгі зерттеулерде [7, 8] таллийдің бір валентті ионға дейін тотығуы стационарлы электродтарға орташа кернеу Е мәндерінде поляризациялық қисыққа арналған Тафель теңдеуіндегі „b“ - 60 мВ-ке тең екендігі анықталды. Бұл, бұл кезде концентрациялық поляризация орын алатынын дәлелдейді. Мұнда потенциал (Е) мәні өскен сайын „b“ мәні де жоғарылайтыны байқалады, бұл тұз және гидроксид қабаттарының пассивтенуімен байланысты.

Таллийдің анодты тотығуы [9-11] жұмыстарында зерттелген. Авторлардың көзқарасы бойынша таллийдің анодты еруі екі сатымен жүреді және оның екінші стадиясы – шектеуші болып табылады:

$$Tl \rightarrow Tl^+_{адс} + e \quad (1)$$

$$Tl^+_{адс} \rightarrow Tl^+_{aq} \quad (2)$$

[10, 11] жұмыстардың авторлары электродты реакцияның жылдамдығы $Tl \rightarrow Tl^+_{aq} + e$ процесімен анықталатынын және электролит компоненттері заряд ауысуға қатыспайтынын көрсетеді.

Жалпы, таллийдің сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттері туралы жүргізілген зерттеу жұмыстарына жасалған әдебиеттік шолу олардың стационарлы ток қатысында жүргізілгенін көрсетеді және теориялық мәліметтерді толықтыруды қажет етеді.

Осыған орай біздің жүргізген жұмысымыздың мақсаты – айнымалы токпен поляризацияланған таллий электродының электрохимиялық еру заңдылықтарын тұз қышқылды ортада әртүрлі параметрлерге тәуелді қарастырып, Tl (I) хлоридін алу болып табылады.

Химиялық қосылыстарында таллий I және III валенттілік көрсетеді. Оның сулы ерітіндідегі стандартты электродтық потенциалы мынадай мәндерге ие:

$$Tl - e \leftrightarrow Tl^+ \; E^0 = -0{,}336 \text{ В} \quad (3)$$

$$Tl - 3e \leftrightarrow Tl^{3+} \; E^0 = +0{,}710 \text{ В} \quad (4)$$

$$Tl^+ - 2e \leftrightarrow Tl^{3+} \; E^0 = +1{,}25 \text{ В} \quad (5)$$

Таллий бір мезгілде екі түрлі тотығу дәрежесінде кездесетін қосылыстар түзе алады, дегенмен оның бір валентті қосылыстары сулы ерітіндіде тұрақты. Сондықтан, таллийдің электрохимиялық қасиетін жиілігі 50 Гц өндірістік жиіліктегі айнымалы ток қатысында алғаш рет тұз қышқылы ерітіндісінде поляризациялау арқылы оның еру механизмі зерттелді және оның бір валентті қосылыс түзе еритіндігі анықталды.

Таллий (I) иондарын қасиеті бойынша күмістің аналитикалық топшасына жатқызуға болады, өйткені оның хлоридінің судағы ерігіштігі төмен. Осыған байланысты таллий концентрлі немесе аса қанық тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы ток қатысынсыз ерімейді, себебі оның бетінде қорғаныштық қабат TlCl түзіледі.

Айнымалы ток қатысында сұйытылған тұз қышқылы ерітіндісінде Tl (I) хлориді ақ түсті тұнба түрінде түзіледі. Түзілген TlCl тұзы бөлме температурасындағы суда (0,3г/100 г су) және сұйытылған қышқылдарда нашар ериді, ал ыстық суда оның ерігіштігі артады (100^0C - 1,97 г/100г).

Тұз қышқылы ерітіндісінде (2,0-10н.) таллий электродтарын жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда таллий электродтарының еруіне - айнымалы ток тығыздығы мен қышқыл концентрациясының әсері зерттелінді.

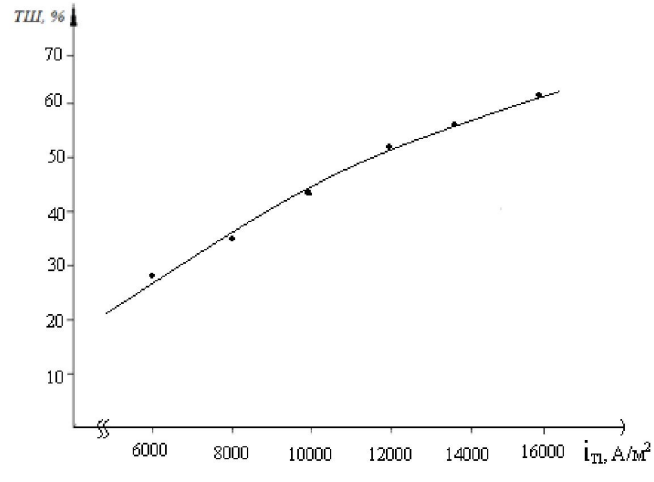
Алдын-ала жүргізген зерттеулеріміз айнымалы токтың анодтық жартылай периодтарында таллий электроды (3) реакция бойынша өз иондарын түзе ери алады [12]. Ал айнымалы токтың катодтық жартылай периодында таллий электродтарының бетінде сутегі иондары тотықсызданып сутегі газының түзілетіндігін көрсетеді:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow \qquad (6)$$

Біздің жүргізген зерттеу жұмыстарымыздың нәтижелері де, оптимальді жағдайда анодтық жартылай периодта таллий электродтарының бетінде негізінен бір валентті иондарының, ал катодтық жартылай периодта сутегі газының түзілу реакциялары жүретіндігін көрсетіп отыр.

Электролиз кезінде тұз қышқылы ерітіндісінде таллий (I) иондарының түзілуіне электродтардағы ток тығыздығының әсері 6000-16000 А/м^2 аралығында зерттелді (сурет 1). Төменгі ток тығыздықтарында ерімейтіндігі анықталды.

Тұз қышқылы ерітіндісінде таллий электродтарын айнымалы токпен поляризациялаған кезде, таллий (I) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы ток тығыздығының өсуіне тәуелді біршама жоғарылайды. Мысалы, 6000 А/м^2 кезінде 28,24% құрайды. Ток тығыздығын 16000 А/м^2 дейін жоғарылатқан кезде ток бойынша шығым - 60,6%-ға дейін жетті. Айнымалы ток тығыздығының мәні артқан сайын, айнымалы токтың анодтық жартылай периодында электрод бетінде тотық қабатының түзілу процесінің жылдамдығы төмендеп, нәтижесінде таллийдің (I) хлорид түзе еруінің ток бойынша шығымы артады.



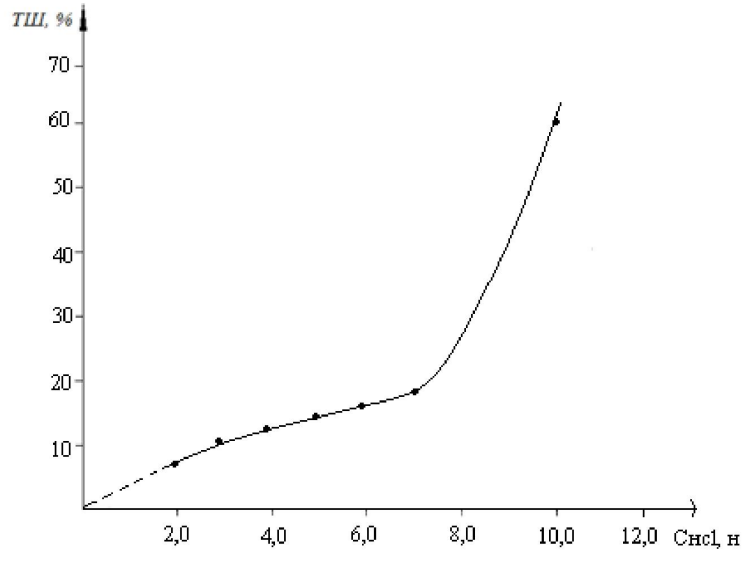
Сурет 1 - Таллий (I) иондарының ток бойынша түзілу шығымына электродтардағы айнымалы ток тығыздығының әсері: C_{HCl}=10н; τ=0,5 сағ; t=20^0 C

Дегенмен, өте жоғары ток тығыздықтарында (16000 А/м^2 жоғары) электродтардың қызып кетуінен электролиз процесінің жүруі қиындайды.

Электродтарды айнымалы токпен поляризациялау кезінде таллий электродтарының еруі электролиттің 2,0-10н. концентрациясы аралығында зерттелді. Тұз қышқылының жоғары концентрациялары таллий (I) хлоридінің түзілуіне айтарлықтай әсерін тигізеді. Мысалы, тұз қышқылының бастапқы концентрациясы 2,0н. кезінде таллийдің (I) иондарының ток бойынша түзілу шығымы – 8,24% болса, 10 н. ерітіндісінде - 60,6% құрайды (сурет 2).

Жоғары концентрлі тұз қышқылы ерітінділерінде таллий электродтарының ток бойынша еру шығымының жоғарылауын, біріншіден, қышқыл ерітіндісіндегі хлорид және сутегі иондарының активтілігінің жоғарылауымен түсіндіруге болады. Бұл кезде ерітіндідегі хлорид-иондары металдың кристалдық торын қарқынды бұзады. Айнымалы токтың анодтық жартылай периодында түзілген Tl^+ иондары Cl^- иондарымен жеңіл байланысып қосылыс түзе алады. Ал екіншіден, қышқыл концентрациясының артуы металл бетінде тотық қабатының түзілуіне мүмкіндік бермейді, осыдан қорғаныш қабатынан арылған теріс потенциалды металл, сутегі иондарымен оңай әрекеттесіп, өз иондарын түзе қарқынды ериді.

Сирек металдар қатарына жататын таллийдің сулы ерітіндідегі электрохимиялық қасиеті әлі жете зерттелмеген [13]. Қазіргі кезде сирек кездесетін ауыр металдардың қасиетін электрохимиялық жолмен зерттеуге көп көңіл бөлінуде [14-20]. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған таллийдің электрохимиялық қасиеттері жөнінде жаңа мәліметтердің алынуы жұмыстың теориялық және практикалық құндылығын көрсетеді.



Сурет 2 - Таллий (I) иондарының ток бойынша түзілу шығымына тұз қышқылы концентрациясының әсері:
i =16000А/м^2; τ=0,5 сағ; t=20^0 С

Біздің жүргізген зерттеу жұмыстарымыздың нәтижелері өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы таллийдің (I) хлоридті қосылысын алудың жаңа технологиясын жасауға болатындығын көрсетеді.

ӘДЕБИЕТ

[1] Химия и технология редких и рассеянных элементов, Под ред. К.А. Большакова, Учебное пособие для вузов. Часть I, М.Высш. школа, 1976, - 368 с.

[2] Сонгина О.А. Редкие металлы, Металлургия, Москва, 1964. – 568 с.

[3] Химия редких и рассеянных элементов / Под.ред. Большакова К.А. М.Высш. школа, 1965, - 348 с.

[4] Twidwell L.C., Williams-Beam C. Potential Technologies for Removing Thallium from Mine and Process wastewater. An Abbreviated Annotation of the Literature // The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. – 2002. –Vol.2, №1. –P.3-10.

[5] Pourbaix Marcel. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. – Cebelcor; Brussels: Pergaman Press, 1966. -645 p.

[6] Jonas L. Electrochemical behavior of thallium // Z.Electrochem. -1903.-Bd 9. –S. 523.

[7] Muller-Mulhaisen W.J. Electrochemical behavior of thallium in aqueous solutions// Z.Electrochem. -1909. –Bd 15. – S.696.

[8] Коен Л., Слайтерс М. и др. Адсорбция индия и таллия из соответствующих амальгам на границе раздела амальгамы с 1 М водным раствором $NaClO_4$ // Электрохимия. -1995. –Т.31, №8. –С. 802-812.

[9] Козина С.А. Инверсионная вольтамперометрия таллия на ртутном пленочном электроде // Журн.анал.хим. - 2003. –Т.58, №10. –С.1067-1071.

[10] James W.J., Aragon P.J., Johnson J.W. Electrochemical behavior of thallium in aqueous solutions// J.Less – Common Metals. -1970. –Vol.22. –P.341.

[11] Манапова Л.З., Файзулин Ф.Ф., Кузовенко С.В. Исследование механизма анодного растворения индия и таллия в растворах КОН релаксационными методами // Электрохимия. 1974. -Т.10, С.289.

[12] Матенова М.М., Сарбаева Г.Т. Айнымалы токпен поляризацияланған таллий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті. Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференция материалдары «Білім, ғылым және өндірісті интеграциялау концепциясы – 2». – Шымкент, 2016. 251-253 б.

[13] Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. – Москва: Химия, 1966.

[14] Усипбекова Е.Ж. Электрохимическое поведение таллия в различных электролитах // Вестник КазНУ Серия химическая 2014 74- том, №2, 47 – 52

[15] Усипбекова Е.Ж. Электрохимическое рафинирование таллия в нейтральной среде // Известия НАН РК.Серия химии и технологии 2014 408- том, №5, 64 - 69 с.

[16] Сейлханова Г.А. Voltammetry of thallium in various electrolyteselectroacross// Conference, FCT-UNL , September 11-12. – Portugal. – 2014. // Материалы международной конференции 2014 1- том, №1, 51 - 52 с.

[17] Баешов А., Абижанова Д. Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение индия в растворе хлорида натрия при поляризации нестационарными токами //Известия НАН РК, 2009, № 1, с.13-16

[18] Баешов А., Абижанова Д.А. Стационарлы емес токпен поляризацияланған индийдің күкірт қышқылындағы электрохимиялық қасиеті // Тезисы докладов второго международного конгресса студентов и молодых ученых «Мир науки», Алматы, 2008, с.58-59

[19] Баешов А., Абижанова Д. Журинов М.Ж. Изучение электрохимического поведения индия в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током Известия НАН РК, серия химическая, №5, 2007, с.23-27

[20] Сейлханова Г.А., Курбатов А.П., Березовский А.В., Усипбекова Е.Ж., Наурызбаев М.К. Особенности электрохимического осаждения и растворения оксида таллия (III) Известия НАН РК 2016 5, 200-205.

REFERENCES

[1] Bol'shakov K.A. Chemistry and technology of rare and trace elements, *M.Vyssh. shkola*, I, **1976**, - 368 p (in Russ).

[2] Songina O.A. Rare metals, *Moskva: Metallurgija*, **1964**. – 568 p. (in Russ).

[3] Bol'shakov K.A. Chemistry of rare and trace elements. *M.Vyssh. shkola*, **1965**, - 348 p. (in Russ).

[4] Twidwell L.C., Williams-Beam C. The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. **2002**, 2, 1, P.3-10 (in Eng).

[5] Pourbaix Marcel. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. *Cebelcor, Brussels: Pergaman Press*, **1966**. 645 p. (in Eng)

[6] Jonas L. Z. Electrochem. **1903**, 9. P. 523. (in Eng)

[7] Muller-Mulhaisen W.J. Z.Electrochem. **1909**, 15. P.696. (in Eng)

[8] Koen L., Slajters M. and others. Electrochemistry. **1995**. 31, 8. P. 802-812. (in Russ).

[9] Kozina S.A. Journal of Analytical Chemistry. **2003**. 58, 10. P.1067-1071. (in Russ).

[10] James W.J., Aragon P.J., Johnson J.W. J.Less-Common Metals. **1970**. 22. P.341. (in Eng)

[11] Manapova L.Z., Fajzulin F.F., Kuzovenko S.V. Electrochemistry. **1974**. 10. P.289. (in Russ).

[12] Matenova M.M., Sarbaeva G.T. International scientific-practical conference "Education, science and the concept of integration of production - 2". *Shymkent*, **2016**. P.251-253.(in Kaz)

[13] Busev A.I., Tipcova V.G., Ivanov V.M. Practical guidance on the analytical chemistry of rare elements. *Moskva: Himija*, **1966**. P.251-253. (in Russ).

[14] Usipbekova E.Zh. Bulletin of National Academy of Sciences RK. **2014**, 74, 2, 47 – 52 p. (in Russ).

[15] Usipbekova E.Zh. News of National Academy of Sciences RK.Seriya Chemistry and Technology. **2014**, 408, 5, 64 - 69 p. (in Russ).

[16] Sejlhanova G.A. Proceedings of International Conference. *Portugal*. September 11-12. **2014**, 1, 1, 51 - 52 p. (in Eng)

[17] Baeshov A., Abizhanova D. Zhurinov M.Zh. News of National Academy of Sciences RK, **2009**, 1, P.13-16. (in Russ).

[18] Baeshov A., Abizhanova D.A. Abstracts of the second international congress of students and young scientists "World of Science", Almaty, **2008**, p.58-59.(in Kaz)

[19] Baeshov A., Abizhanova D. Zhurinov M.Zh. News of National Academy of Sciences RK, 5, **2007**, P.23-27 (in Russ).

[20] Sejlhanova G.A., Kurbatov A.P., Berezovskij A.V., Usipbekova E.Zh., Nauryzbaev M.K. News of National Academy of Sciences RK. **2016**, 5, P. 200-205 (in Russ).

Г.Т.Сарбаева, А.Б.Баешов, М.М.Матенова,
К.Т.Сарбаева, У.А.Абдувалиева, Э.Ж.Тулешова

РАСТВОРЕНИЕ ТАЛЛИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В СОЛЯНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Аннотация. В предлагаемой работе приведены результаты исследования электрохимического поведения таллиевых электродов в солянокислых растворах при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц. Исследовано влияние плотности тока и концентрации электролита на электрохимическое поведение таллия. Показано, что во время электролиза металл растворяется с образованием хлорида таллия (I) с высокими выходами по току. При поляризации таллиевых электродов переменным током при плотностях тока от 6000 А/м^2 до 16000 А/м^2 в растворе соляной кислоты, показано, что выход по току его растворения с образованием хлорида (I) таллия увеличивается с 28,24 % до 60,6 %. При плотностях тока выше 16000 А/м^2 протекание электролиза затрудняется вследствие перегрева электродов. Растворение таллиевых электродов исследовано при концентрациях HCl 2,0-10,0 н. и показано, что с увеличением концентрации соляной кислоты выход по току образования ионов таллия (I) увеличивается до 60,6%. Следует отметить, что анодному растворению таллия препятствует защитная пленка образующаяся на ее поверхности, но нами впервые установлено, что под действием переменного тока в кислой среде таллий растворяется с формированием соотвествующих соединений.

Ключевые слова: переменный ток, таллий, поляризация, соляная кислота, электрохимическое растворение, плотность тока, электролиз.