

ПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТЕМЫ СПЛАВОВ ПО ПРЕДМЕТУ ХИМИИ В СИСТЕМЕ ПОДГОТОВКИ ВОЕННЫХ КАДРОВ

к.х.н., профессор Зиядуллаев Абдукаххар Шамсиевич¹

к.х.н., доцент Хамрокулов Гофуржон Бегимкулович²

д.х.н., профессор Медведев Александр Жанович³

¹Академия Вооруженных Сил Республики Узбекистан, г. Ташкент

²Чирчикское Высшее танковое командное инженерное училище, г. Чирчик

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

г. Новосибирск

Аннотация

Электрохимическим методом поляризационных кривых изучена кинетика анодного растворения золотосеребряных сплавов с содержанием серебра до 20 % вес. в солянокислых растворах переменной концентрации. Показано, что зависимость тока от времени может быть последовательно описана моделями формирования и утолщения пористой пленки хлорида серебра с учетом парциального тока по серебру и его зависимости от состава сплава.

Ключевые слова: сплав, твердые растворы, анод, катод, анодное растворение, потенциостатические методы, пассивация, хлоридные растворы, аффинаж, электролизная ячейка, мембрана, плотность тока, потенциал.

Introduction

Лом свинца в аккумуляторном производстве, лом аффинажных ювелирных заводов, сплавы для зубных протезов, специальные припои и т.д. – потенциальный источник дополнительного наращивания производства цветных и драгоценных металлов в Республике Узбекистан. Анодное растворение золотосеребряных сплавов в солянокислых растворах электрохимическим способом широко используется в технологии аффинажа благородных металлов по методу Вольвиля [1]. При этом одной из наиболее жестко контролируемых в анодах примесей является серебро (его содержание не должно превышать 12 % вес.), поскольку в ходе растворения оно образует на аноде пленку нерастворимого хлорида серебра, осложняющую процесс аффинажа. Тем не менее, в последние годы в подлежащем переработке сырье растет доля сплавов (например, ювелирных, стоматологических и специальных сплавов) с более высоким содержанием серебра, поэтому изучение особенностей электрохимического растворения таких сплавов является актуальной задачей.

Методы исследований. Золотосеребряные сплавы (с содержанием серебра от 4 до 20 % вес.) в форме цилиндров диаметром около 1 мм готовили из навесок чистых (99,99 %) золота и серебра путем плавления под вакуумом в специальном графитовом контейнере и

выдержки расплава в течение 3-5 часов. Полученные образцы запрессовывали в тефлоновую оболочку и использовали в стандартном устройстве для механического обновления поверхности микро электродов [2]. Анодные поляризационные кривые, а также кривые спада тока при заданном перенапряжении регистрировали с помощью полярографа РА-3.

Обсуждение результатов. На анодной поляризационной кривой чистого золота в хлоридных растворах (рис.1, кривая 1) в области перенапряжений $\eta = 300 - 600$ мВ существует стационарная зона активного растворения с четко выраженным предельным током. Величина этого тока пропорциональна концентрации хлорида [3] и корню квадратному из скорости развертки потенциала, т.е. он является предельным диффузионным током по анионам Cl^- . При дальнейшей анодной поляризации наступает пассивация поверхности золота пленкой оксидов с последующим выделением хлора.

В отличие от чистого золота, при анодном растворении золотосеребряных сплавов (рис.1, кривые 2-5) стационарной области активного растворения не наблюдается: при всех перенапряжениях со временем происходит постепенная пассивация анода образующейся пленкой хлорида серебра. Видно также, что эффекты пассивации проявляются тем сильнее, чем выше содержание серебра в сплаве.

При потенциостатическом режиме анодный ток падает со временем, причем его начальное значение и скорость спада зависят от перенапряжения (рис.2), концентрации хлорид ионов в растворе и содержания серебра в сплаве. С ростом перенапряжения начальный ток и скорость спада растут, но начиная с $\eta = 400 - 450$ мВ и, t - транзиты при разных η практически сливаются, отражая, по-видимому, выход на диффузионный режим растворения преобладающего компонента сплава. Количественные закономерности роста анодных пленок на металлах (в том числе форма и, t - кривых) рассматривались в ряде работ, но только для чистых металлов [4]. В изучаемом нами случае необходимо дополнительно учесть, что хотя анодный ток тратится на растворение обоих компонентов, пассивирующий слой нерастворимого соединения образует только один из них.

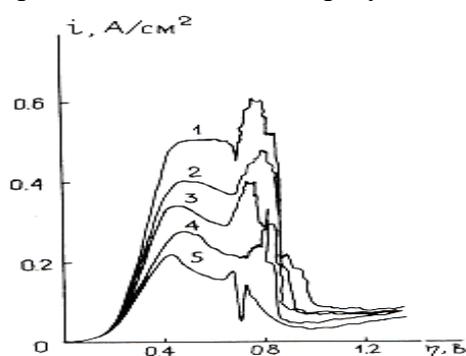


Рис.1. Анодные поляризационные кривые растворения чистого золота (1) и золотосеребряных сплавов с содержанием серебра, масс. % : 4 (2), (3), 16 (4), 20 (5). Состав раствора: 0,5 М HCl + 1,5М NaCl, скорость развертки потенциала 2 мВ/с, температура 25⁰С.

Задачей исследования было рассмотрение во времени процесса анодного растворения бинарного сплава, один из компонентов которого образует хорошо растворимое, а другой – нерастворимое соединение с анионом электролита [5].

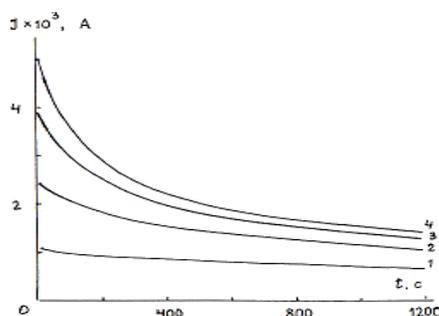


Рис.2. Потенциостатические кривые включения анодного растворения сплава с 4 % серебра при $\eta = 500$ мВ в растворах с различной общей концентрацией хлорида (регулирулись добавлением NaCl, моль/л): 1 -0,5; 2 – 1,0; 3 -2,0; 4 – 3,0.

Исходя из общих физических представлений, на i – t кривой можно ожидать наличия по крайней мере двух участков. Первый из них отражает динамику образования сплошной пленки AgCl из отдельных островков при постоянной толщине слоя, а второй – динамику утолщения уже сформировавшегося слоя [5].

Заключение

Кинетика анодного растворения золотосеребряных сплавов в хлоридных растворах может быть удовлетворительно описываться существующими моделями образования сплошной пленки хлорида серебра и ее последующего утолщения, если в этих моделях вместо общей плотности тока учесть парциальный ток по серебру, а также его зависимость от состава сплава.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору, д.х.н. Маслий А.И. за ценные советы при подготовке статьи.

Использованная литература

1. Wohlwill E. Uber Goldscheidung auf Elektrochemischen Wege // Z. Elektrochimie. - 1898. - N 4. - S. 379-423.
2. Бек Р.Ю., Лаврова Т.А. Исследование кинетики электроосаждения золота и серебра из тиомочевинные и роданистых электролитов // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. - 1971. - № 4.- Вып. 2. - С.17-20.
3. Frankenthal R.P., Thompson D.E. The Anodic Behavior of Gold in Sulfuric Acid Solutions. Effect of chloride and Electrode potential // J. Electrochem. Soc. -1976.-V.123, N 6.-P. 799-803.
4. Muller H.J. Die Bedeckungsteorie der Passivitat der Metalle. - Berlin; Verlag Chemie, 1933.

5. Маслий А.И., Медведев А.Ж., Зиядуллаев А.Ш., Абдураимов Е.Е. Влияние концентрации серебра на кинетику пассивации анодов из золотосеребряных сплавов в хлоридных растворах // Сибир. хим. журнал, 1991. Вып. 6. С. 110-114.