

Южно-Российский государственный технический университет  
(Новочеркасский политехнический институт)

УДК 541.135.8:669.22'3

**ПОЛУЧЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ СЕРЕБРО-МЕДЬ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**

*М. С. Липкин, Т. А. Вербицкая, К. В. Родина, Т. В. Липкина,  
С. А. Пожидаева, Д. А. Суховерхов.*

***Введение***

Вид и кинетика анодного растворения сплавов определяется сложной совокупностью факторов: структурными фазовыми превращениями и процессами на ад-атомном уровне [1], стадиями перехода ад-ионов в полностью сольватированное состояние [2]. Механизм этих сложных процессов во многом определяется природой и составом используемых электролитов. Исследование этих факторов связано с проблемами экспериментального определения состава продуктов анодных процессов, находящихся в ультратонких приэлектродных слоях в промежуточном состоянии между металлическим и сольватированным. В решении этой сложной задачи инверсионные электрохимические методы [3], представляются весьма перспективными, так как позволяют определять количество веществ в приэлектродном слое для разных вариантов его химического состояния. Опыт применения инверсионного электрохимического анализа сплавов системы Au-Ag-Cu показывает, что для определения состава продуктов анодных процессов может быть использована инверсионная импульсная хронопотенциометрия [4, 5].

В настоящей работе получили парциальные кривые анодного растворения сплавов серебро-медь с использованием метода инверсионной импульсной хронопотенциометрии.

## Методика эксперимента

В работе использовали электрохимическую ячейку прижимной конструкции [3], с вспомогательным электродом, изготовленным из серебряной проволоки, и насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения. Исследуемыми электродами служили эталонные образцы сплавов серебро-медь, с содержанием серебра: 99.9%, 92.5%, 87.5%, 80.0%.

Анодные процессы этих сплавов изучали в растворах, содержащих анионы лигандов, способных образовывать с катионами серебра и меди комплексные ионы различной прочности. Растворы 1 М NaF, 1 М NaNO<sub>2</sub>, 0.1 М динатриевой соли этилендитетрааминоуксусной кислоты (Трилон Б), 0.1 М трихлоруксусной кислоты готовили по навескам из реактивов марки ХЧ на бидистиллированной воде. Раствор тиомочевины, 0.1 М, готовили по навеске, после чего доводили pH до 8.0 насыщенным раствором NaOH.

Для оценки равновесных потенциалов редокс-пар, реализующихся в анодных процессах, использовали метод спада потенциала после отключения анодного тока. На исследуемый электрод подавали прямоугольный импульс анодного тока (рис. 1а) амплитудой  $j_{am} = 5 \cdot 10^{-3}$  А (130 А/м<sup>2</sup>) и длительностью  $\tau_{uc} = 5$  с, после чего с помощью микропроцессорного модуля, предусматривающего передачу измеренных значений в ЭВМ верхнего уровня, фиксировали потенциал электрода через 0.05 с. Кривые спада характеризовались быстрым установлением стационарного значения, которое и использовали в качестве оценки равновесного потенциала соответствующей редокс – пары. Измерения проводили на чистых компонентах, серебре и меди чистотой 99.9

Для получения парциальных кривых анодного растворения использовали инверсионную импульсную хронопотенциометрию [5]. Сигналом, подаваемым на исследуемый образец (рис. 1б), являлся импульсный ток, состоящий из первого анодного импульса и следующих за ним катодных импульсов. Амплитуда тока в анодном импульсе составляет  $j_{am} = 5 \cdot 10^{-3}$  А, длительность импульса  $\tau_u = 6$  с, амплитуда катодного импульса  $j_{km} = 2 \cdot 10^{-3}$  А (52 А/м<sup>2</sup>), длительность катодного импульса  $\tau_c = 0.1$  с и паузы  $\tau_{пк} = 0.1$  с.

Аналитическим сигналом была зависимость потенциала ( $E_i$ ) в момент окончания паузы от времени (номера импульса). На этой зависимости каждому восстанавливаемому компоненту соответствует участок медленного изменения потенциала, по длине которого,  $S_i$ , можно определить мольные доли эквивалентов компонентов в продуктах анодных процессов  $X_i$ ,

$$X_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \quad (1.1)$$

Точки перегиба, по которым рассчитывали длину участка, соответствующего восстановлению компонента, определяли численным дифференцированием.

Измерения описанным методом проводили как на чистых компонентах, так и на сплавах. Во всех используемых электролитах чистые компоненты отчетливо идентифицировались

(рис. 2). Количество электричества, пошедшее на электроосаждение соответствовало анодному количеству электричества с погрешностью не более 3% от измеряемой величины. Это позволило использовать предлагаемый метод для получения кривых состав сплава – парциальный ток анодного растворения  $i$ -го компонента  $J_i$ :

$$J_i = X_i j_{\text{общ}}$$

где  $j_{\text{общ}}$  – плотность тока в анодном импульсе.

### **Результаты и их обсуждение**

Сопоставление диапазонов потенциалов кривых спада с табличными значениями [6] позволяет предположить вид редокс-пар, реализующихся в соответствующих анодных процессах (табл. 1). Как следует из этих данных, хорошее соответствие экспериментальных и справочных значений наблюдается для электролитов с нитритом натрия и тиомочевинной. Отличия, наблюдаемые в остальных случаях, можно связать с образованием продуктов, близких, но точно не соответствующих справочным данным. В случае тиосульфат-аниона наблюдаемые потенциалы существенно отличаются от стандартных потенциалов редокс-пар соответствующих комплексов (которые составляют 0.01 В для серебра и -0.023 В для меди [7] и лучше соответствуют редокс-парам с сульфидами (приведены в примечаниях таблицы 1)). Такое подобие можно объяснить образованием поверхностных хемосорбатов металлов с сульфидной группой тиосульфат-аниона

Как видно из таблицы, не все лиганды, присутствующие в растворе, оказались участниками анодных процессов. Это произошло только для  $S_2O_3^{2-}$  и  $CS(NH_2)_2$ , хотя почти все исследованные лиганды образуют, судя по значениям констант нестойкости, достаточно прочные ионы. Из этого следует, что прочность комплекса не является достаточным условием участия соответствующего лиганда в анодном процессе.

Парциальные кривые анодного растворения сплавов (рис.3) показывают, что природа лиганда оказывает большое влияние на механизм анодного процесса.

Оценить вид растворения по полученным парциальным кривым можно из следующих соображений: если растворение является равномерным, парциальные токи серебра и меди будут меняться пропорционально мольной доле этих компонентов в сплаве. Так как в ряду сплавов 800-й, 875-й и 925-й проб увеличивается мольная доля серебра и уменьшается мольная доля меди, зависимость парциальных токов от мольной доли в сплаве для серебра должна быть возрастающей, а для меди убывающей.

В соответствии с полученными парциальными кривыми в электролите с нитритом натрия (рис. 3а) для сплава, содержащего 92.5% серебра характерно равномерное растворение, которое в точке, соответствующей 85.0% содержанию серебра, становится селективным. Для электролитов с фторидом натрия и тиосульфатом натрия (рис. 3в,г) характерно аналогичное анодное поведение сплавов. В электролите на основе тиомочевинной наблюдает-

ся растворение, максимально близкое к равномерному (рис. 3б), о чем свидетельствует также близость состава продуктов анодного растворения к составу сплава (для сплавов серебро в продуктах найдено 92.5% - 90.08%, для 87.5% – 87.75%, 80.0% – 79.26%). В электролитах с трихлоруксусной кислотой и Трилоном Б (рис. 5д,е) наблюдается селективное растворение меди.

Рассматривая предполагаемый вид редокс-пар чистых компонентов, в случае, когда один из компонентов переходит в твердофазные продукты (Трилон Б, трихлоруксусная кислота, нитрит натрия), растворение сплава максимально приближается к селективному.

Из редокс-пар, связанных с растворенной окисленной формой, в наибольшей степени приближается к равномерному растворению в электролитах с тиомочевинной и тиосульфатом, для которых разность равновесных потенциалов меньше, чем для электролита с фторидом (селективное растворение).

Таким образом, возможность перехода обоих компонентов сплава в раствор и сближение равновесных потенциалов соответствующих им редокс-пар в случае анодного растворения сплавов системы Ag-Cu способствуют общему равномерному растворению.

### Литература

1. *Зарцын И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. №4. С. 544-565
2. *Колотыркин Я. М.* Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.
3. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В.* Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. С. 64.
4. *Липкин М.С., Гречко О.В., Онышко Д.А. (и др.)*// Контроль. Диагностика. 2003. №7 (61). С.25.
5. *Липкин М.С., Пожидаева С.А., Липкина Т.В. (и др.)* Способ локального электрохимического экспресс-анализа металлических сплавов и устройство для его осуществления //Пат. 2279067, РФ, МПК G01N 27/48.- заявл.12.10.04. опубл. 27.06.06.
6. Справочник химика. Второе изд. перераб-ое и доп-ое. М.: Химия, 1965. Т.3. Ленинград 1008 с.
7. *Лидин Р.А.* Константы неорганических веществ: справочник. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Липкин Михаил Семенович.

346407 Ростовская область, Новочеркасск, ул. Щорса, 83, кв. 57.

346428 Россия, Ростовская область, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132,

Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), химико-технологический факультет, кафедра «Технология электрохимических производств».

Тел. рабочий :8-86352-5-53-35

Тел. домашний : 8-86352-2-82-58

E-mail: *lipkin @ yandex. ru.*

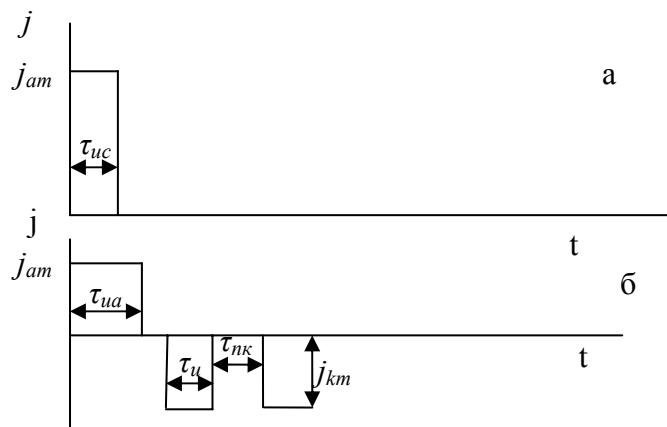


Рис. 1 – Схема подаваемых сигналов в методе спада потенциала после отключения анодного тока (а) и инверсионной импульсной хронопотенциометрии (б).

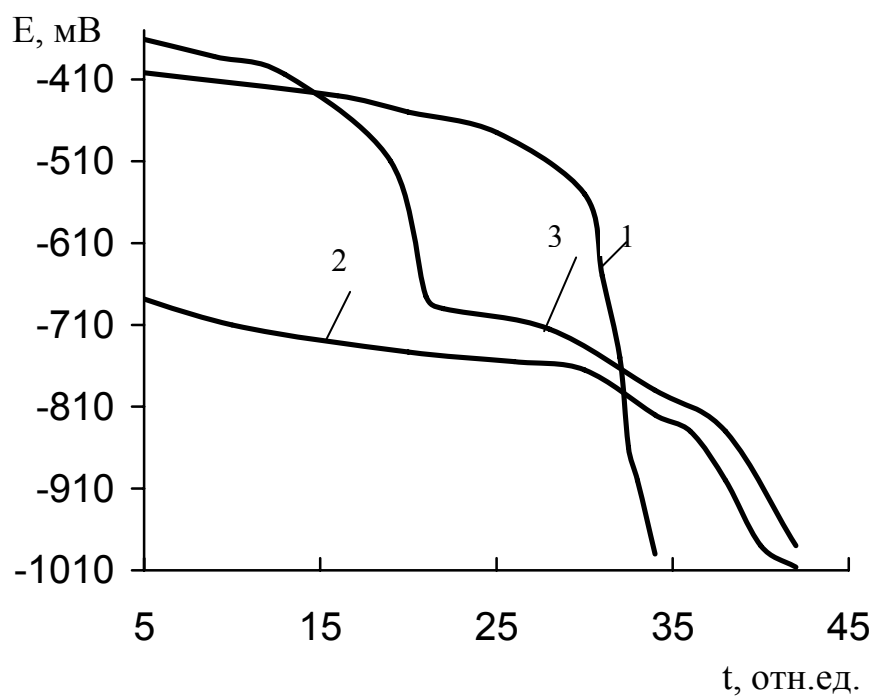


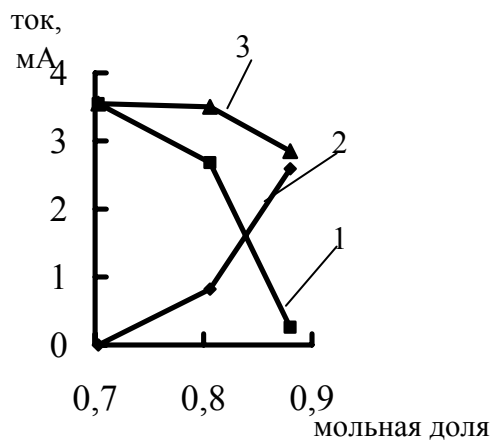
Рис. 2 – Хронопотенциограммы чистых компонентов и сплава, содержащего 87.5 % серебра в электролите с тиомочевинной: 1 – серебро; 2 – медь; 3 – сплав 875

Табл. 1 – Предполагаемые редокс-пары серебра и меди.

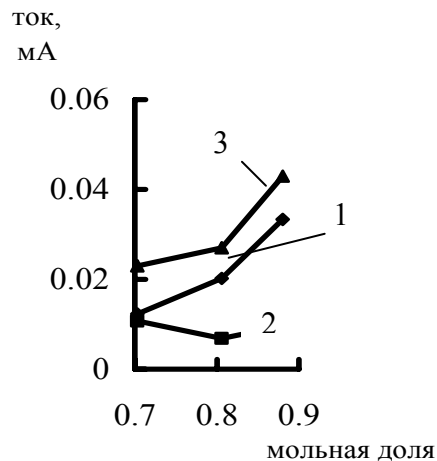
Электролит	Экспериментально полученные потенциалы, В		Предполагаемые электродные равновесия	Стандартные электродные потенциалы редокс-пар, В	Примечание
	Серебро	Медь			
Тиомочевина	0.028	-0.122	$\text{Ag} + 2\text{Tca} - e^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{Tca})_2]^+$ $\text{Cu} + 4\text{Tca} - 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{Tca})_4^{2+}$	0.024 -0.15	- -
Тиосульфат натрия	-0.164	-0.406	- -	0.01 -0.023	Потенциал редокс-пары $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}, \text{H}_2\text{S}_{(p)}$ составляет -0.066 В. Потенциал редокс-пары $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}, \text{H}_2\text{S}_{(p)}$ составляет -0.302 В.
Нитрит натрия	0.498	0.118	$2\text{Ag} + \text{NO}_2^- - e^- \rightarrow \text{AgNO}_2$ $\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	0.562 0.187	- Потенциал $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ пересчитанный к $\text{pH} = 7$
Трихлоруксусная кислота	0.558	0.098	$2\text{Ag} + \text{CCl}_3\text{COO}^- - 2e^- \rightarrow \text{AgCCl}_3\text{COO} + 2\text{H}^+$ $\text{Cu} - 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{CuOH}]^+ + \text{H}^-$	- 0.141	Потенциал $2\text{Ag} + \text{CH}_3\text{COO}^- - 2e^- \rightarrow \text{AgCH}_3\text{COO} + 2\text{H}^+$ равен 0.643 В. Потенциал пересчитали $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ с использованием константы нестойкости комплексного иона $[\text{CuOH}]^+$
Фторид натрия	0.658	0.166	$\text{Ag} - e^- \rightarrow \text{Ag}^+$ $\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	0.799 0.187	- Потенциал $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ пересчитанный к $\text{pH} = 7$
Трилон Б	0.578	-0.012	$\text{Ag} + \text{Edta}^{4-} - e^- \rightarrow \text{AgEdta}^{3-}$ $\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	0.54 0.13	- Потенциал пересчитали $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ с использованием произведения растворимости

Табл. 2 – Константы нестойкости

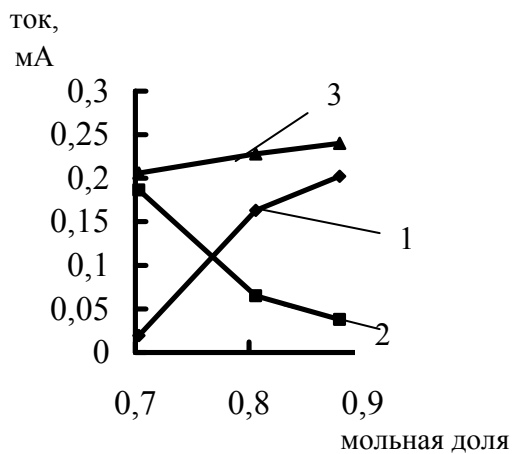
Электролит	Константа нестойкости	
	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>
Тиомочевина	$7.0 \cdot 10^{-14}$	$1.5 \cdot 10^{-13}$
Тиосульфат натрия	$2.5 \cdot 10^{-14}$	$6.0 \cdot 10^{-13}$
Трилон Б	$4.8 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^{-19}$
$\text{NaNO}_2$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	-



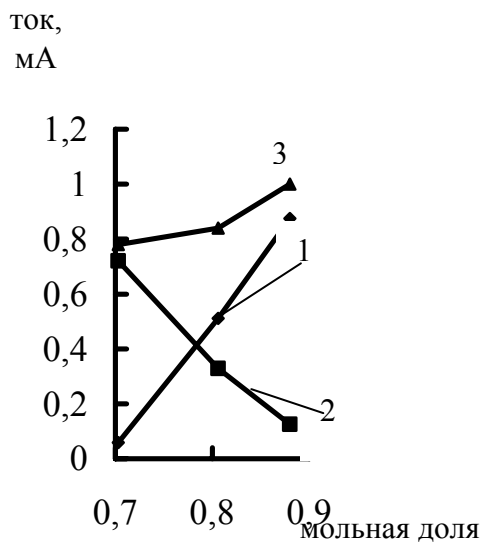
а)



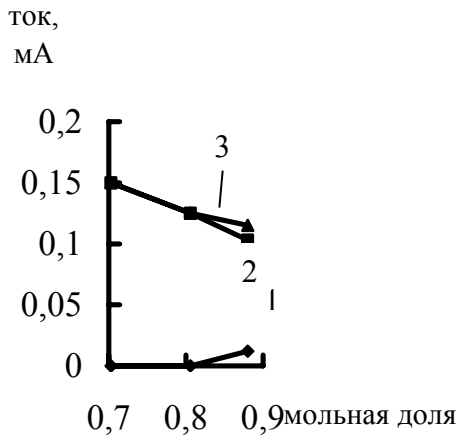
б)



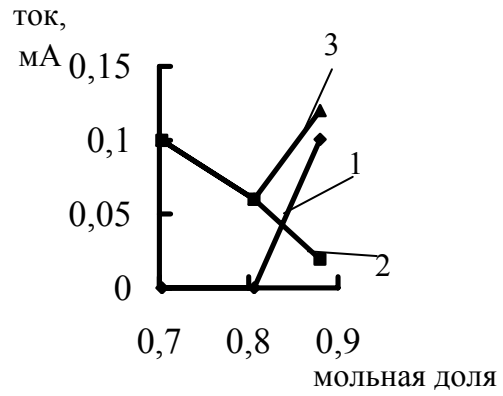
в)



г)



д)



е)

Рис. 3 – Парциальные кривые анодного окисления: а – нитрит натрия, б – тиомочевина, в – фторид натрия, г – тиосульфат натрия, д – трихлоруксусная кислота, е – трилон Б: 1 – серебро; 2 – медь; 3 – суммарный график.