

УДК 621.357.7

О. Л. СМІРНОВА, М. А. БЕЛЯК**АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛЫХ ТИОКАРБАМИДНО-ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ**

Рассмотрены анодные процессы на серебряном электроде в тиокарбамидных растворах в присутствии цитратной кислоты. Установлено образование стойких комплексных соединений серебра (I) в указанных растворах, изучены основные кинетические закономерности протекания анодных процессов, показано характерное влияние органических веществ – тиокарбамида и цитратной кислоты, их концентраций и режима поляризационных исследований на скорость протекания анодных реакций. Определена лимитирующая стадия анодной реакции и механизм растворения серебра в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах.

Ключевые слова: анод, растворение, серебро, тиокарбамид, цитратная кислота, концентрация, потенциал, плотность тока.

Рассмотрены анодные процессы на серебряном электроде в тиокарбамидных растворах в присутствии цитратной кислоты. Установлено образование стойких комплексных соединений серебра (I) в указанных растворах, изучены основные кинетические закономерности протекания анодных процессов, показано характерное влияние органических веществ – тиокарбамида и цитратной кислоты, их концентраций и режима поляризационных исследований на скорость протекания анодных реакций. Определена лимитирующая стадия анодной реакции и механизм растворения серебра в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах.

Ключевые слова: анод, растворение, серебро, тиокарбамид, цитратная кислота, концентрация, потенциал, плотность тока.

Considers the anodic processes on silver electrode in thiourea solutions in the presence of citrate acid. Determine the formation of constant complex compounds of silver (I) in the indicated solutions is established, the basic kinetic laws of anodic processes are studied, the influence of organic compounds – thiourea, citrate acid, their concentration and mode of the polarization research on the anodic reaction rate are showed in the paper. The first stage of the process is the reaction of anodic silver-impact ionization one electron. Silver forms with thiourea sustainable integrated connections, and citrate acid contributes to better its solubility and stability of electrolyte. Defined stage which limits anodic processes and the mechanism of dissolution of silver in acidic thiourea-citrate solution. The release of oxygen at low values of current does not occur, since the surface of the silver is in the active state is not achieved and the potential for discharge of gaseous oxygen. The anodic current efficiency ranges from ninety to one hundred percent.

Keywords: anode, dissolution, silver, thiourea, citrate acid, concentration, potential, current density.

Введение. Благодаря своим физико-химическим свойствам серебро, несмотря на дефицитность и дороговизну, находит широкое применение в гальваническом производстве. С развитием отраслей промышленности связано использование и совершенствование технологии нанесения серебряных покрытий на ряд металлов и сплавов. Распространенным методом получения серебряных покрытий является способ электролитического осаждения серебра из различных комплексных электролитов [1, 2]. В этих растворах серебро находится в виде комплексных катионов или анионов. Такие катионы образуются в электролитах, содержащих, например, соли аммония и его производных, а для анионных комплексов примером могут служить растворы цианистых и пиррофосфатных комплексных солей.

Наиболее широкое применение получили цианистые электролиты серебрения. Однако наряду с достоинствами они обладают и рядом существенных недостатков. Электролитическое осаждение серебряных покрытий из цианистых электролитов малопродуктивно. Из-за большой токсичности цианистых соединений необходимо предпринимать особые меры предосторожности, как приготавливая электролит, так и

эксплуатируя его. Сточные воды должны подвергаться специальной обработке для разрушения солей цианидов. В ряде случаев применение цианистых электролитов недопустимо вследствие активного воздействия раствора на покрываемый материал.

Сказанное выше свидетельствует о необходимости изыскания новых электролитов для серебрения, свободных от указанных недостатков и обеспечивающих получение качественных осадков серебра. Перспективными в этом отношении могут быть нетоксичные комплексные электролиты серебрения на основе органических веществ, позволяющих получить мелкокристаллические, плотные, гладкие и блестящие покрытия. При этом анодные процессы играют важную роль при работе растворимых анодов, при приготовлении и корректировке электролитов серебрения, при электрохимическом растворении некачественных серебряных покрытий.

Цель работы. Целью данной научной работы было изучение кинетики анодных реакций, протекающих на серебре в растворах тиокарбамида в присутствии цитратной кислоты. Введение в тиокарбамидные электролиты цитратной кислоты способствует стабилизации растворов, а известное активное биоло-

© О. Л. Смирнова, М. А. Беляк, 2016

гическое действие обоих компонентов позволяет расширить диапазон практического использования результатов исследования.

Методика проведения эксперимента.

Электродные процессы изучали в стандартной электрохимической ячейке типа ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовали хлоридно-серебряный электрод. Значения электродных потенциалов пересчитывали относительно водородного электрода. Вспомогательным служил платиновый электрод марки Пл 99,9 с поверхностью 2 см^2 . Рабочие электроды были изготовлены из серебра марки Ср 999,9 и представляли собой пластинки с рабочей поверхностью 1 см^2 . Перед экспериментом поверхность электродов тщательно обезжировали и химически активировали в стандартных растворах. Поляризационные измерения осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Изменения тока и напряжения фиксировали на самопишущем приборе ЛКД-4. Величину силы электрического тока соотносили с рабочей площадью поверхности исследуемого образца металла.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Известно, что серебро в растворах тиокарбамида образует комплексные ионы $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$, константа нестойкости ($K_{\text{н}}$) которых равна $10^{-13,05}$ [3]. Поэтому при анодной поляризации серебра в кислых тиокарбамидных растворах наблюдается его электрохимическое растворение с образованием достаточно устойчивых комплексных соединений, в которых серебро входит в состав катиона, а анионом служит кислотный остаток соответствующей кислоты. При растворении в цитратной кислоте серебро образует комплексные соединения анионного типа $[\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$ и $[\text{Ag}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$, константы нестойкости которых соответственно равны $10^{-7,1}$ и $10^{-9,9}$ [3].

Для того чтобы установить природу анодных реакций, протекающих на серебре в кислых тиокарбамидных растворах, в качестве фонового электролита использовались растворы тиокарбамида разной концентрации ($0,1 - 0,5 \text{ моль/дм}^3$). На рисунке 1 показано влияние концентрации тиокарбамида на анодное растворение серебра.

Кривые 1, 2, 3 отвечают концентрациям: $0,1$; $0,25$; $0,5 \text{ моль/дм}^3$. Стационарные потенциалы серебряного электрода в данных растворах соответственно равны $-0,06 \text{ В}$; $-0,12 \text{ В}$; $-0,18 \text{ В}$.

Как видно из полученных поляризационных потенциодинамических зависимостей, с увеличением концентрации тиокарбамида в растворе растет плотность тока, которая характеризует скорость анодного процесса.

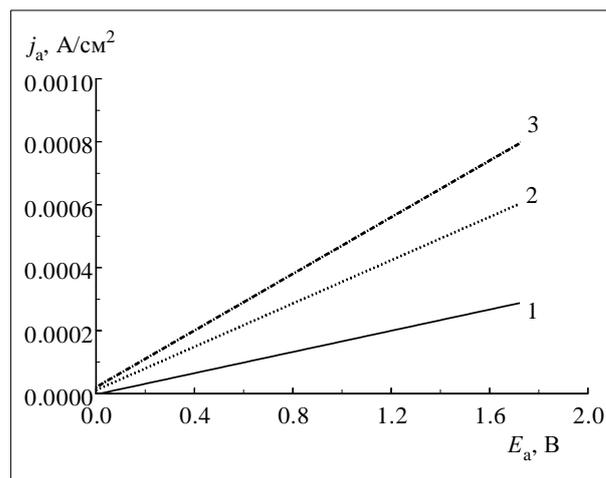


Рис. 1 – Анодные потенциодинамические зависимости, полученные на серебре в растворе с разной концентрацией $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, моль/дм³, $\nu = 10^{-2} \text{ В/с}$: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5.

Рисунке 2 отображает зависимость скорости растворения серебряного анода от концентрации тиокарбамида при одном и том же потенциале поляризации. Эта зависимость не является прямолинейной, потому что на скорость растворения серебра, вероятно, влияют концентрационные ограничения по растворимости самого тиокарбамида и растворимости комплексных тиокарбамидных соединений серебра.

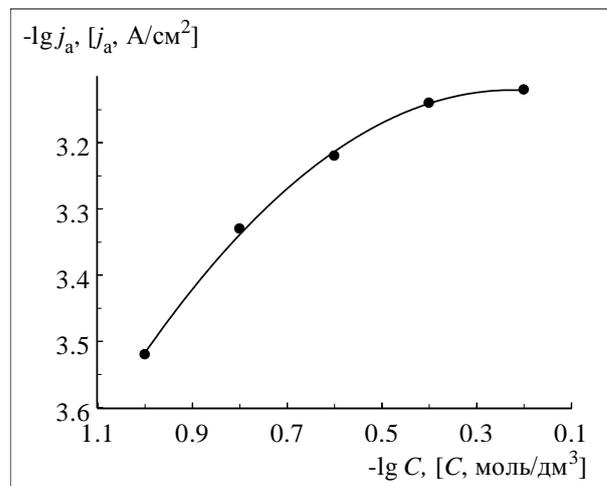
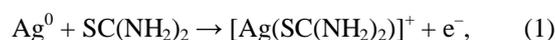


Рис. 2 – Зависимость скорости анодного растворения серебра в тиокарбамидных электролитах от концентрации тиокарбамида.

Порядок химической реакции по тиокарбамиду в данном случае равен 1. То есть можно предположить, что первой стадией электрохимического окисления серебра в тиокарбамидном растворе является следующая реакция:

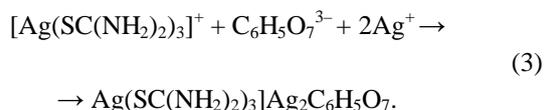


после чего протекает реакция присоединения двух молекул тиокарбамида:



В работе также рассматривалась возможность анодного растворения серебра в растворе, содержащем тиокарбамид и цитратную кислоту. Поляризация серебряного анода приводит к линейному росту плотности тока во всем интервале поляризации, наблюдается равномерное растворение серебра без выделения кислорода.

Можно допустить, что при растворении серебра в электролите ионы металла связываются в смешанный комплекс с обоими лигандами – с тиокарбамидом и цитрат-анионом:



На рисунке 3 приведены анодные поляризационные зависимости, снятые на серебре при разных скоростях развертки потенциала. Стационарный потенциал равен приблизительно $-0,06$ В. При стандартной скорости развертки потенциала $1 \cdot 10^{-2}$ В/с анодная кривая (кр. 1) имеет восходящий участок роста скорости реакции и участок предельной плотности тока, которая фиксируется в границах $0,005 - 0,0055$ А/см². Увеличение на порядок скорости снятия кривой приводит к росту предельной плотности тока в данном случае (кр. 2) почти в 2 раза.

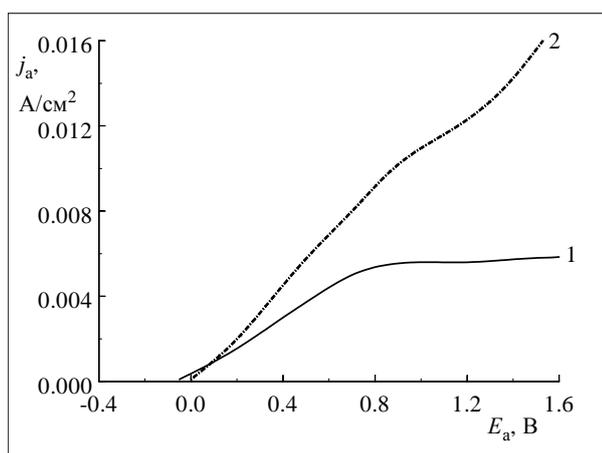
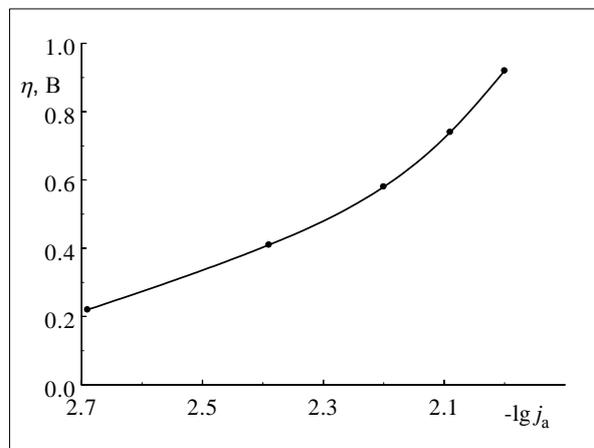


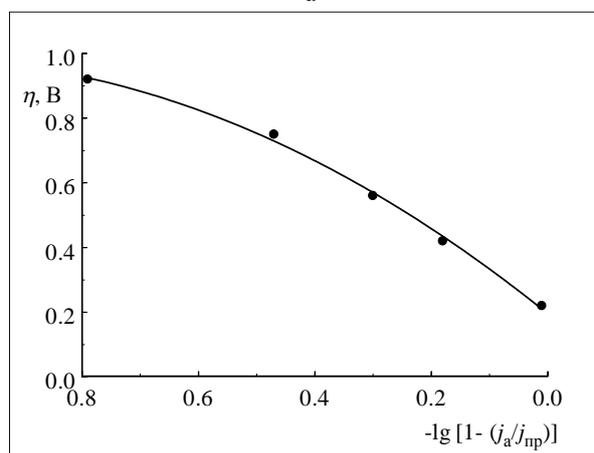
Рис. 3 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на серебряном электроде в электролите, содержащем $0,25 \text{ M CS}(\text{NH}_2)_2$, $0,1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $t = 20^\circ \text{C}$ и v_p : 1 – $1 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2 – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Для определения лимитирующей стадии при растворении серебра кр. 2 (рис. 3) графоаналитически обработана в полулогарифмических координатах электрохимической, диффузионной и смешанной кинетики. Зависимости перенапряжения от плотности

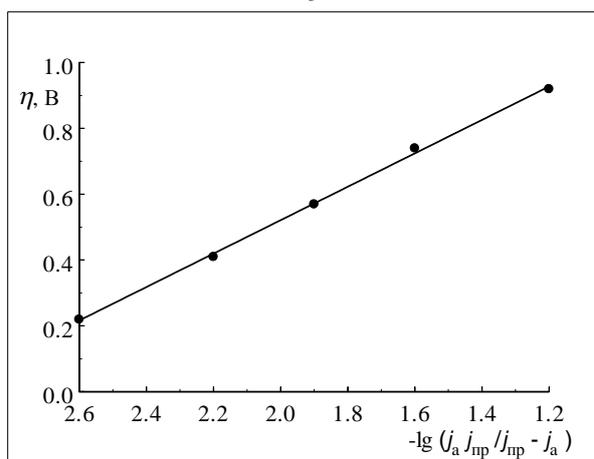
тока приведены на рисунке 4 (а – в). Наибольшая прямолинейность перенапряжения от плотности тока наблюдается в координатах смешанной кинетики, что указывает на влияние химической стадии, т.е. непосредственно реакции образования комплекса.



а



б



в

Рис. 4 – Интерпретация поляризационной зависимости (кр. 2 рис. 3) в координатах: а – электрохимической кинетики, б – диффузионной кинетики, в – смешанной кинетики.

На рисунке 5 представлены анодные хронопотенциограммы, снятые на серебряном электроде при плотностях тока от 2 до 8 мА/см².

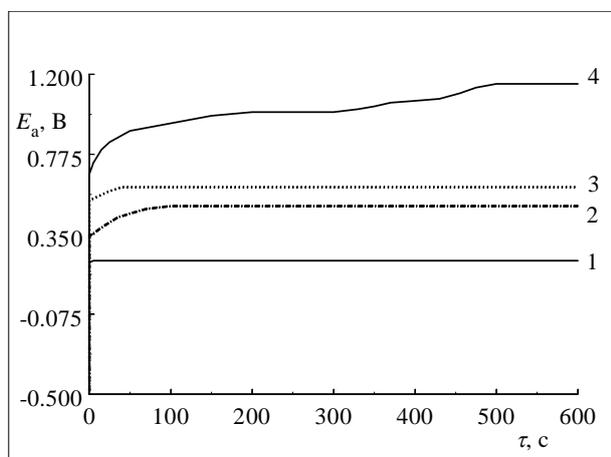


Рис. 5 – Хронопотенциограммы, снятые на серебре в растворе, содержащем 0,25 М CS(NH₂)₂, 0,1 М C₆H₈O₇: 1 – 2 мА/см²; 2 – 4 мА/см²; 3 – 6 мА/см²; 4 – 8 мА/см².

Из рисунка видно, что процесс растворения серебра при плотностях тока до предельной протекает стабильно, потенциал анода остается постоянным на протяжении всего времени. При плотности тока выше предельной потенциал анода постепенно смещается в сторону положительных значений, где становится возможным образование оксида серебра (Ag₂O) и выделение на поверхности анода газообразного кислорода.

Выход по току (рис. 6) для электрохимического растворения серебра приблизительно равен 100 %, однако при завышенных плотностях тока он снижается до 80 – 90 %, что связано с формированием на поверхности анода плохо растворимого соединения – оксида серебра.

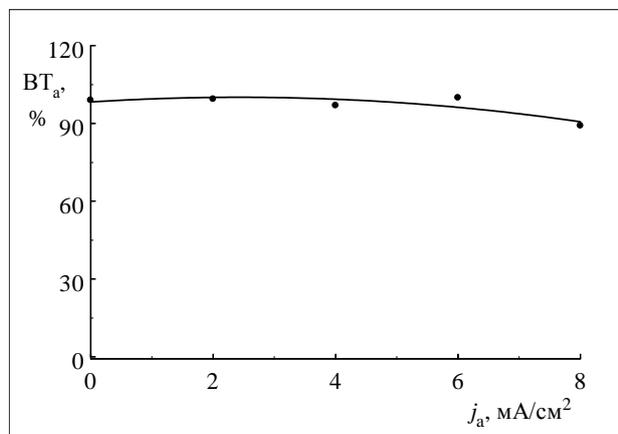


Рис. 6 – Зависимость выхода по току (BT_a) для растворения серебра в гальваностатическом режиме в растворе, содержащем 0,25 М CS(NH₂)₂, 0,1 М C₆H₈O₇, от рабочей плотности тока.

Применение в ходе исследований потенциостатического режима электролиза (с поддержанием постоянного анодного потенциала серебряного электрода во времени) положительно влияет на стабильность процесса растворения.

На рис. 7 приведены анодные хроноамперограммы, снятые на серебре в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите.

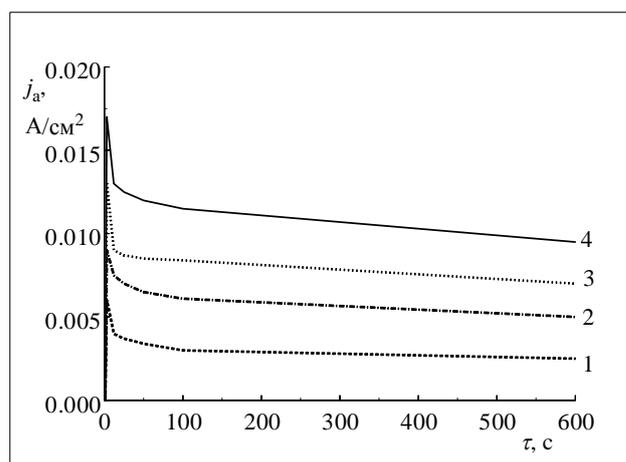


Рис. 7 – Анодные потенциостатические зависимости (хроноамперограммы), полученные на серебре в растворе, содержащем 0,5 М CS(NH₂)₂, 0,1 М C₆H₈O₇, t = 18 °С, при потенциалах: 1 – 0,2 В; 2 – 0,4 В; 3 – 0,6 В; 4 – 0,8 В.

На кр. 1 – 4 отмечается первоначальное установление рабочей анодной плотности тока, а затем плавное снижение скорости растворения серебра с увеличением длительности процесса, которое так же, как и в гальваностатическом режиме, обусловлено возрастанием омического сопротивления пленки продуктов реакции на поверхности серебряного анода.

Результаты убыли массы анода и анодного выхода по току при растворении серебра в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите приведены в таблице 1 и таблице 2.

Таблица 1 – Зависимость анодного выхода по току для растворения серебра в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите от заданной постоянной рабочей плотности тока

j_a , А/см ²	τ , мин	Δm_a , г (с 1 см ²)	BT _a , %
0,0025	10	0,0018	105,34
0,0050	10	0,0036	105,35
0,0100	10	0,0074	108,27
0,0200	10	0,0112	82,31

Значения анодного выхода по току свыше 100 % можно объяснить параллельным протеканием процесса самопроизвольного растворения серебра, т.е. за счет коррозии в данном растворе.

В ходе коррозионных испытаний установлено, что скорость коррозии серебра в растворе, содержащем 0,5 моль/дм³ тиокарбамида и 0,1 моль/дм³ цитратной кислоты при температуре 18 – 25 °С составляет $3,05 \cdot 10^{-5}$ г/см²·ч (или 7,32 г/м²·сут.).

Таблица 2 – Зависимость анодного выхода по току для растворения серебра в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите от заданного потенциала

E_a , В	τ , мин	Δm_a , г (с 1 см ²)	$ВТ_a$, %
0,2	10	0,00285	139
0,4	10	0,00475	126
0,6	10	0,00640	117
0,8	10	0,00780	108

Выводы.

Таким образом, в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах скорость анодного растворения серебра зависит от концентраций двух компонентов – тиокарбамида и цитратной кислоты.

Первой стадией анодного процесса является реакция ионизации серебра с отдачей одного электрона. Серебро образует с тиокарбамидом устойчивое комплексное соединение, а цитратная кислота способствует лучшей его растворимости и стабильности раствора электролита в течение длительного времени.

Анодное растворение серебряного электрода в гальваностатическом режиме протекает стабильно с поддержанием постоянного потенциала и высоким анодным выходом по току (90 – 100 %).

Выделения кислорода при низких значениях тока не происходит, так как поверхность серебра находится в активном состоянии и не достигается при этом потенциал выделения кислорода.

Список литературы

1. Бек Р. Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.05 “Электрохимия” / Р. Ю. Бек. – М., 1978. – 32 с.
2. Пурин Б. А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пурин, В. А. Цера, Э. А. Озола. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с.
3. Пятницкий И. В. Аналитическая химия серебра / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.

References (transliterated)

1. Beck R. Y. *Issledovanie elektroosagdeniya zolota, serebra i medi iz tiomochevinykh i zianistykh elektrolitov na obnovlyаемом electrode* [Research of electroprecipitation of gold, silver and copper into thiourea and cyanide electrolytes on update electrode]: syn. dis. for the degree of doc. of chem. sciences: special. 02.00.05 "Electrochemistry". Moscow, 1978, 32 p.
2. Purine B. A., Cera V. A., Ozola E. A. *Complexniye electrolity v galvanotekhnike* [Complex electrolytes in electroplating]. Riga, Li-esma Publ, 1978, 264 p.
3. Pytnitsky I. V., Suhan V. V. *Analiticheskaya khimiya serebra* [Analytical chemistry of silver]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 264 p.

Поступила (received) 27.04.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Анодні процеси на срібному електроді в кислих тіокарбамидно-цитратних розчинах / О. Л. Смирнова, М. О. Беляк // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 96 – 101. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0023.

Анодные процессы на серебряном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О. Л. Смирнова, М. А. Беляк // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 96 – 101. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0023.

Anodic processes on silver electrode in acidic thiourea-citrate solution / O. L. Smirnova, M. A. Belyak // // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2016. – No. 35 (1207). – P. 96 – 101. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0023.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Смирнова Ольга Леонідівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедр технічної електрохімії; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com.

Смирнова Ольга Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com.

Smirnova Olga Leonidovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”, Docent at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com.

Беляк Марія Олександрівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (093) 35-49-723; e-mail: kykla-91.91@mail.ru.

Беляк Марія Александровна – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, студент; тел.: (093) 35-49-723; e-mail: kykla-91.91@mail.ru.

Belyak Mariya Aleksandrovna – National Technical University “Kharkiv Politechnic Institute”, student, tel.: (093) 35-49-723; e-mail: kykla-91.91@mail.ru.