

2. P.N. Belkin, E.A. Pasinkovskij, Heat treatment and case hardening of steels subjected to heat in electrolytic solutions, Met. Sci. Heat Treat. 31(5-6) (1989) 331–337.

УДК 621.357.7

О.Л. Смирнова, доц., канд. техн. наук;
Е.С. Рутковская; В.И. Юсов; В.С. Шитов
(НТУ “ХПИ”, г. Харьков)

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ТИОКАРБАМИДНО-ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ В УСЛОВИЯХ ОСАЖДЕНИЯ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

Введение. Анодные процессы на меди, серебре и золоте имеют большое значение для разработки и эксплуатации электролитов для осаждения гальванических покрытий. Наиболее полно они изучены в растворах цианидов, а также в серноокислых тиокарбамидных растворах (при металлургической переработке руд). Растворение металлов в этих средах связано с использованием токсичных и агрессивных веществ, с выделением на аноде опасных продуктов.

Тиокарбамидно-цитратные растворы представляют собой органические электролиты, компоненты которых (тиокарбамид и лимонная кислота) являются эффективными лигандами для металлов подгруппы меди. Применение умеренных ($0,1 - 0,25$ моль/дм³) концентраций этих веществ делает их практически безвредными и весьма перспективными для использования в гальванотехнике.

Целью работы является изучение кинетики анодных реакций, протекающих на меди, серебре и золоте в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах для осаждения покрытий и разработка оптимальных условий для стационарного режима растворения.

Методика эксперимента. При выполнении исследований использовались рабочие электроды из чистого золота (марки Зл 999,9), серебра (марки Ср 999,9) и меди (марки ММ). Вспомогательным электродом служил платиновый электрод (марки Пл 99,9). Исследования проводились в стандартной электрохимической ячейке с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Все значения потенциалов пересчитывались относительно нормального водородного электрода.

Результаты работы. Установлено, что введение в тиокарбамидные электролиты лимонной кислоты способствует стабилизации растворов, а слабокислое значение рН (3-5) непосредственно влияет на активность металлов в анодном процессе. С увеличением концентрации тиокарбамида и лимонной кислоты скорость растворения ме-

таллов увеличивается, а потенциалы активации, регистрируемые на электродах, сдвигаются в область отрицательных значений.

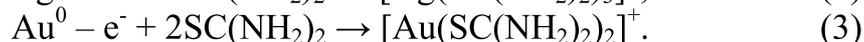
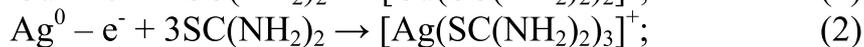
Растворение металлов подгруппы меди в тиокарбамидно-цитратных электролитах протекает за счет образования в анодном процессе хорошо растворимых и достаточно устойчивых комплексных соединений металлов с молекулами тиокарбамида и цитрат-ионами. Известно, что комплексные соединения указанных металлов с тиокарбамидом носят катионный характер, а с цитрат-ионами – анионный.

Литературные данные по комплексным соединениям меди, серебра и золота в растворах тиокарбамида и в растворах лимонной кислоты приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Комплексные соединения меди, серебра, золота и их константы нестойкости (K_H) [1 – 3]

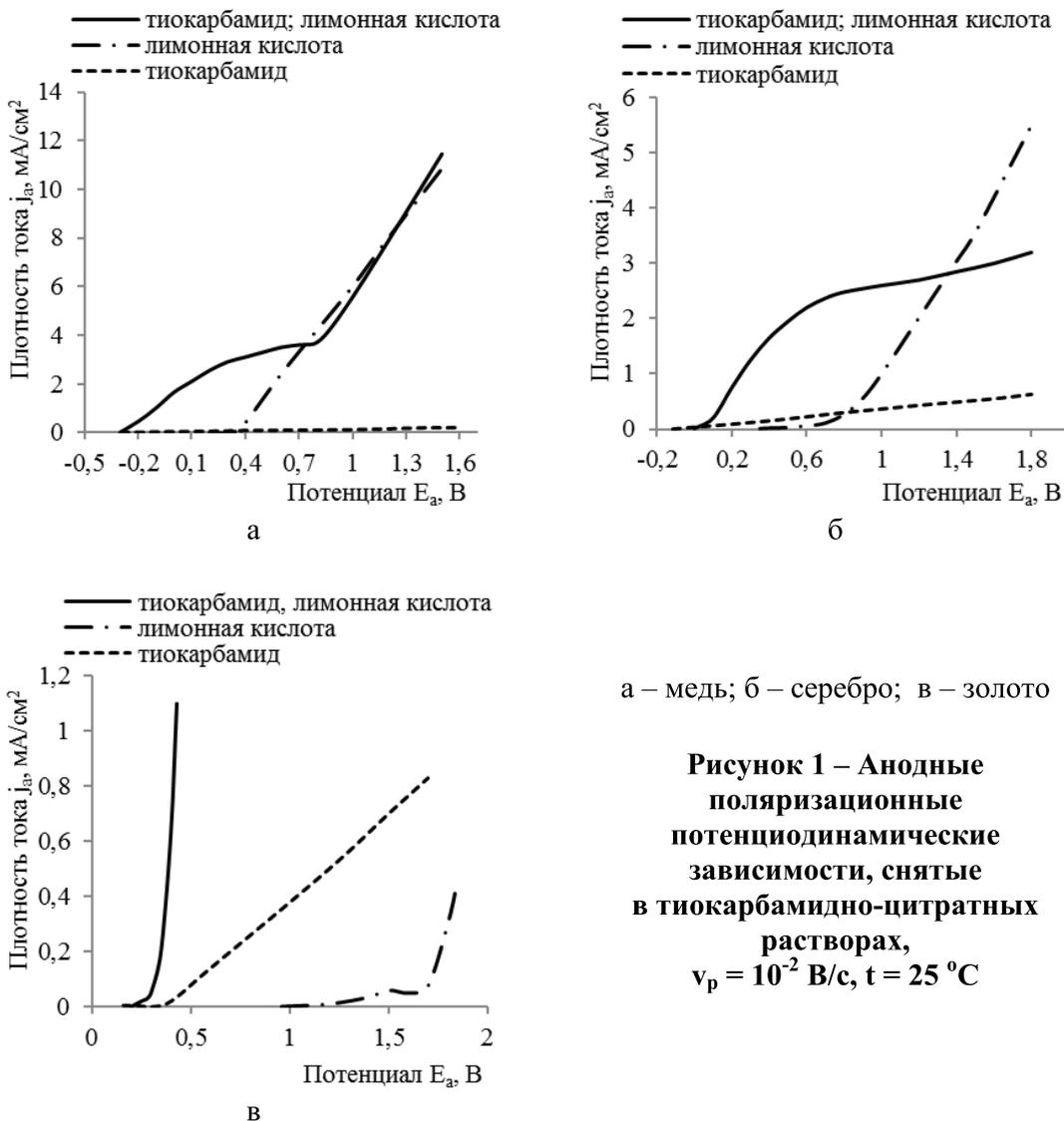
Металл	Тиокарбамид ($CS(NH_2)_2$)		Лимонная кислота ($C_6H_8O_7$)	
	Комплекс	K_H	Комплекс	K_H
Cu(I)	$[Cu(SC(NH_2)_2)_2(H_2O)]^+$	—	—	—
Cu(II)	$[Cu(SC(NH_2)_2)_2]^{2+}$	10^{-9}	$[Cu(H_2C_6H_5O_7)(HC_6H_5O_7)]$	10^{-4}
	$[Cu(SC(NH_2)_2)_2]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$[Cu_2(C_6H_7O_7)_2]^{2+}$	$10^{-5,8}$
	$[Cu(SC(NH_2)_2)_3]^{2+}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$[Cu_2(C_6H_7O_7)]^{3+}$	$10^{-5,07}$
	$[Cu(SC(NH_2)_2)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$[Cu_2(C_6H_7O_7)(HC_6H_7O_7)]^{3+}$	$10^{-10,8}$
Ag(I)	$[Ag(SC(NH_2)_2)_3]^+$	$10^{-13,05}$	$[Ag_2(C_6H_5O_7)]^-$	$10^{-7,1}$
			$[Ag_3(C_6H_4O_7)_2]^{5-}$	$10^{-9,9}$
Au(I)	$[Au(SC(NH_2)_2)_2]^+$	$3 \cdot 10^{-26}$	—	—

На основании экспериментальных данных, предполагается, что растворение металлов протекает по механизму, начальными стадиями которого является ионизация атомов металлов и взаимодействие их однозарядных ионов с молекулами тиокарбамида по реакциям:



Далее комплексные катионы взаимодействуют с анионами лимонной кислоты с образованием в объеме электролита хорошо растворимых комплексных соединений смешанного типа [4].

На рис. 1 (а–в) представлены поляризационные зависимости, снятые на меди, серебре и золоте в растворах, содержащих только тиокарбамид, только лимонную кислоту и оба вещества в эквимолярном соотношении их концентраций. Как следует из полученных кривых, присутствие в растворе одновременно двух лигандов – тиокарбамида и лимонной кислоты стимулирует активное растворение металлов и устраняет диффузионные ограничения.



Значения потенциалов активации ($E_{акт}$) и предельной плотности тока ($j_{пр}$) – скорости анодного растворения металлов зависят от состава применяемого раствора и представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Потенциалы активации и скорость анодного растворения меди, серебра и золота в тиокарбамидно-цитратных электролитах

Раствор 0,1 моль	Cu		Ag		Au	
	$E_{акт}$, В	$j_{пр}$, мА/см ²	$E_{акт}$, В	$j_{пр}$, мА/см ²	$E_{акт}$, В	$j_{пр}$, мА/см ²
CS(NH ₂) ₂	-0,29	–	-0,12	–	0,15	–
C ₆ H ₈ O ₇	0,2	18	0,35	–	0,95	0,5
CS(NH ₂) ₂ , C ₆ H ₈ O ₇	-0,35	3,6	-0,06	2,7	0,19	5

Растворение металлов в условиях стационарного электролиза проиллюстрировано на рис. 2. Оно характеризуется формированием

потенциала и стабильностью процесса в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока $1\text{--}5\text{ мА/см}^2$. Выходы по току зависят от природы металла и плотности тока (рис. 3). При рабочей плотности тока свыше 6 мА/см^2 анодный выход по току значительно снижается.

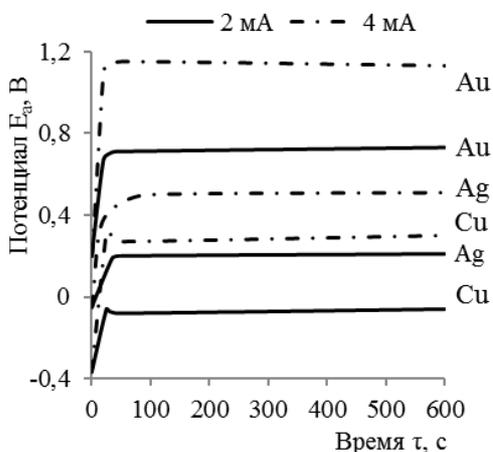


Рисунок 2 – Хропотенциограммы растворения меди, серебра и золота, $S_a = 1\text{ см}^2$

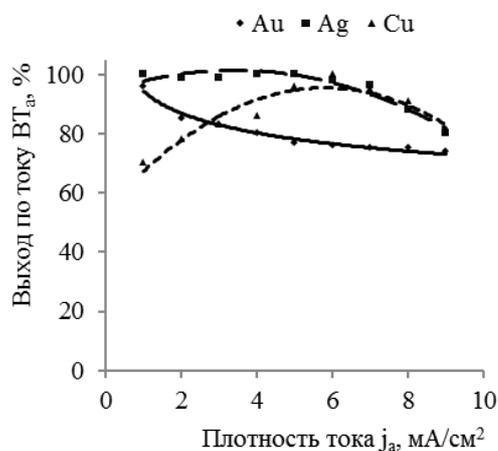


Рисунок 3 – Зависимость выхода по току растворения меди, серебра и золота от рабочей плотности тока

Выводы. Анодное растворение меди, серебра и золота в тиокарбамидно-цитратных электролитах может быть успешно реализовано в гальваностатическом режиме. Различие в значениях плотностей тока и в потенциалах металлов создаёт предпосылки для применения результатов работы в различных технологических целях: в гальванотехнике и в комплексной переработке драгоценного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 280 с.
2. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
3. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 274 с.
4. Т. Зоти, О.Л. Матрунчик, О.Л. Смирнова. Электродные процессы на металлах подгруппы меди в растворах на основе органических лигандов // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С. 198–199.