

## КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ТАЛЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. Г. Т. Сарбаева<sup>а,\*</sup>, Э. Ж. Тулешова<sup>а,\*\*</sup>, Г. Н. Жылысбаева<sup>а</sup>, М. Т. Сарбаева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Университет Ахмеда Ясави, г. Туркестан, 161200 Казахстан

\* e-mail: gulnar.sarbayeva@ayu.edu.kz

\*\* e-mail: elmira.tuleshova@ayu.edu.kz

Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

После доработки 26.11.2018 г.

Принята к публикации 15.01.2019 г.

Методом потенциометрии исследована кинетика электрохимического окисления–восстановления таллия в водных растворах соляной кислоты. Для характеристики механизма электроокисления таллия рассчитаны следующие кинетические параметры: коэффициент диффузии ( $D$ ), гетерогенная константа скорости электродного процесса ( $k_s$ ) и эффективная энергия активации процесса ( $E_{эф}$ ). Исследовано влияние режимов электролиза: плотности тока, концентрации и температуры электролита на размерные характеристики полученного хлорида таллия (I). Выявлены оптимальные параметры электролиза для получения дисперсных порошков хлорида таллия (I).

*Ключевые слова:* потенциодинамические поляризационные кривые, электрохимическое поведение, таллий, соляная кислота, плотность тока

DOI: 10.1134/S0044453719090243

Один из основных приоритетов инновационной индустриализации – развитие металлургии и производство готовых металлических продуктов и их соединений. В этой связи актуально применение новых способов получения металлов и их соединений или извлечение их из растворов. Один из перспективных способов, применяющихся в настоящее время, – поляризация переменным током промышленной частоты, которая вызывает интерес исследователей как с точки зрения оксидообразования, так и разрушения пассивирующей пленки. Особенность процессов, протекающих под действием промышленного переменного тока, заключается в том, что при смене направления тока удается снять оксидную пленку и создать условия для беспрепятственного дальнейшего растворения металла [1–6].

Интересными представляются электрохимические процессы с участием металлов, в особенности таллия, в связи с возрастающей потребностью в нем различных отраслей медицины, техники и промышленности. Системные исследования, позволяющие установить закономерности электроокисления таллия с последующим синтезом его соединений, могут приводить как к интенсификации его производства, так и решать проблемы ресурсосбережения.

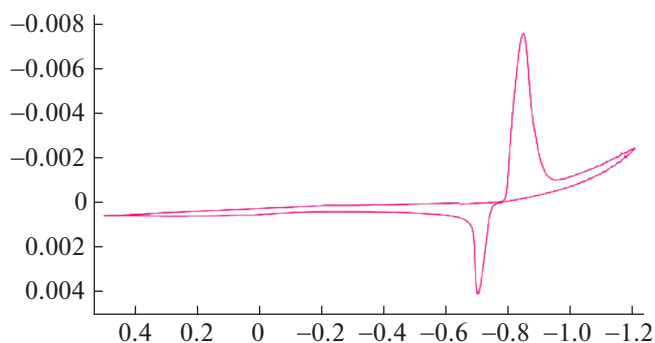
Нами ранее исследовано электрохимическое поведение различных металлов при поляризации

переменным током промышленной частоты [7–11]. Анализ литературных данных показал, что вопросу изучения электрохимического поведения таллия посвящено незначительное количество работ. В этой связи исследование процессов ионизации таллия под действием промышленного переменного тока представляется актуальным и своевременным.

Цель данной работы – исследование закономерностей электрохимического поведения таллия при поляризации синусоидальным переменным током и получение хлорида таллия (I).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое поведение таллия с целью выяснения механизма протекания реакций окисления изучали методом потенциометрии на потенциостате “Autolab” и регистрировали с помощью программы IРС 2000. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке относительно хлорсеребряного электрода ( $E^0 = +0.203$  В). Вспомогательным электродом служила платина. Вольтамперограммы в основном получали при скоростях развертки потенциала 50–250 мВ/с. Для выяснения механизма процессов, протекающих при поляризации переменным током, электроды подвергали циклической поляризации, т.е. кривые записывали сначала в направлении катод–анод,



**Рис. 1.** Катодно-анодная потенциодинамическая циклическая поляризационная кривая в растворе соляной кислоты;  $C = 2.5$  М, скорость развертки – 250 мВ/с,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

затем – анод–катод. Таким образом, в определенной степени имитировали смену направления тока, происходящую при прохождении переменного тока.

Для исследования электрохимического поведения таллия в растворе соляной кислоты основные опыты проводили в электролизере объемом 100 мл без разделения электродных пространств. Использовали рабочие электроды в виде пластинок из таллия с площадью поверхности  $\sim 4.3$  см<sup>2</sup>. Электроды перед экспериментами тщательно зачищали, обезжировали и промывали дистиллированной водой. Для приготовления растворов использовали соляную кислоту марки “ч. д. а.” и бидистиллированную воду.

Источником синусоидального переменного тока служил источник питания В-24 (в упрощенной форме, представляющий собой понижающий трансформатор с плавной регулировкой напряжения), имеющий клеммы переменного тока. Ток в цепи измеряли многопредельным амперметром марки АВО–5М1. За изменениями формы синусоидального переменного тока в ходе электролиза наблюдали с помощью электронного осциллографа С1-77. Осциллографом контролировали также соотношение величин амплитуд анодного и катодного полупериодов переменного тока. Для проведения исследований влияния частоты переменного тока на скорость растворения таллия в электрохимическую цепь подключали звуковой генератор ГЗМ, позволяющий проводить электролиз в пределах частот от 20 до 20000 Гц. Для проведения исследований при постоянной температуре использовали специальную электролитическую ячейку марки ЯСЭ-2, вмонтированную в термостат марки ИТЖ-0-03.

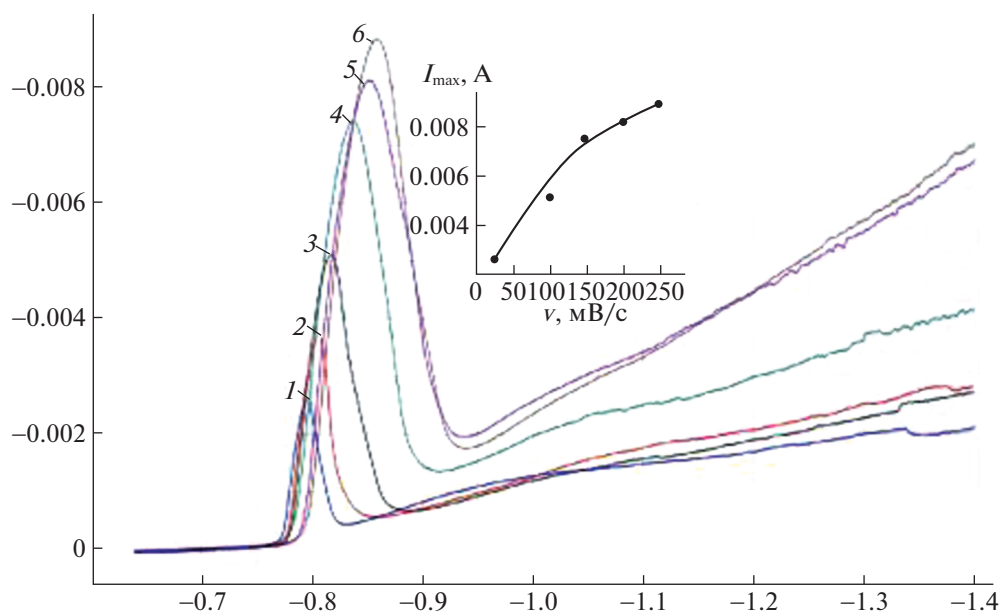
Размер и форму частиц полученного хлорида таллия (I) определяли с помощью электронной микроскопии. В работе использовали растровый электронный микроскоп JSM 6490 LA при увели-

чении в 10000 раз. С целью изучения распределения по размерам частиц хлорида таллия (I) использовали лазерный анализатор марки LS 13320 с жидкостным, водным модулем. Диапазон измерения размера частиц колеблется от 0.020 до 200 мкм. Для измерения частиц дифракционным методом использовали лазерный свет с длиной волны 750 нм, сформированный в ультразвуковом излучателе, входящем в комплект с прибором LS 13 320. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3.0. Скорость вращения счетчика 2 град/мин.

Предварительно были установлены закономерности растворения таллиевого электрода в растворе соляной кислоты методом снятия катодных, анодных и циклических потенциодинамических поляризационных кривых. Изучено влияние концентрации соляной кислоты, скорости развертки потенциала на процесс восстановления таллиевого электрода. На рис. 1 показана циклическая катодно-анодная поляризационная кривая таллиевого электрода в растворе соляной кислоты. При смещении потенциала таллия в отрицательную сторону, регистрируется максимум восстановления хлоридной пленки, образующийся на поверхности электрода, а при потенциале “минус” 1.4 В происходит реакция восстановления ионов водорода. А если потенциал этого электрода сместить в положительную сторону, то при потенциалах “минус” 0.6–0.7 В регистрируется максимум анодного окисления таллия. До потенциала “плюс” 1.0 В в полярограмме не регистрируются максимумы дальнейшего окисления ионов таллия, а также окисления хлорид-ионов.

На реакцию электрорастворения таллия оказывает влияние концентрация раствора. Показано, что при изменении концентрации соляной кислоты в пределах 0.5–4.0 М величина потенциала на таллиевом электроде составляет “минус” 0.6–0.7 В. При смещении потенциала таллия в положительную сторону на полярограмме регистрируется ток окисления металла и при увеличении концентрации соляной кислоты соответственно увеличивается величина тока окисления металла. Установлено, что, начиная от “минус” 0.2 В скорость растворения таллия не увеличивается, с этого момента на поверхности металла образуется пленка хлорида таллия, и его растворение происходит в транспассивном режиме. При изменении скорости развертки потенциала в интервале 25–250 мВ/с в водном растворе соляной кислоты были сняты анодные кривые окисления таллия (рис. 2). Высота тока окисления повышается с увеличением скорости развертки потенциала.

Для характеристики процесса электроокисления таллия по методике Галюса [12] рассчитаны следующие кинетические параметры: коэффици-



**Рис. 2.** Катодные потенциодинамические поляризационные кривые таллия при различной скорости развертки потенциала  $V$ : 1 – 25, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250 мВ/с;  $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $C_{\text{HCl}} = 2.5 \text{ M}$ ; на вставке – зависимость катодного максимума тока от скорости развертки потенциала.

ент диффузии ( $D = 8.4 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) и гетерогенная константа скорости электродного процесса ( $k_s = 2.6 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Установлено, что в растворе соляной кислоты таллий анодно не растворяется, а при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц растворяется с высоким выходом по току, образуя хлорид таллия. Нами установлено, что при оптимальных условиях в анодном полупериоде на поверхности таллиевого электрода образуются одновалентные ионы, а в катодном полупериоде выделяется водород.

Изучено влияние на образование ионов таллия (I) плотности тока на таллиевом электроде в интервале 6000–16000  $\text{A}/\text{м}^2$  (табл. 1). Установлено, что при низких плотностях тока таллий не растворяется. При поляризации переменным током в растворе соляной кислоты скорость растворения таллия с образованием  $\text{TlCl}$  повышается. Например, при 6000  $\text{A}/\text{м}^2$  скорость растворения таллия составляет 83.11  $\text{г}/(\text{см}^2 \text{ ч})$ , при плотности тока 16000  $\text{A}/\text{м}^2$  – 198.2  $\text{г}/(\text{см}^2 \text{ ч})$ . С повышением плотности переменного тока в анодном полупериоде переменного тока уменьшается скорость образования оксидной пленки, и в результате образуется хлорид таллия (I). Наряду с этим при высоких плотностях (выше 16000  $\text{A}/\text{м}^2$ ) электрод перегревается, и затрудняется процесс электролиза. В этой связи плотности тока 14000–16000  $\text{A}/\text{м}^2$  можно считать оптимальными. Следует отметить, что скорость растворения таллия при анодной поляризации (т.е. при поляризации переменным током) не превышает 0.01  $\text{г}/(\text{см}^2 \text{ ч})$ , а при поляри-

зации промышленным переменным током скорость растворения таллия повышается более чем в  $10^4$  раз. Скорость растворения металла определяли по формуле:

$$v_{\text{раст}} = \frac{m_{\text{практ}}}{s\tau} = \text{г}/(\text{см}^2 \text{ ч}).$$

Влияние концентрации соляной кислоты на образования ионов таллия (I) изучено в интервале 2.0–10.0 М. Высокие концентрации соляной кислоты оказывают заметное влияние на образование хлорида таллия (I). При начальной концентрации 2.0 М скорость растворения таллия составляет 58.86  $\text{г}/(\text{см}^2 \text{ ч})$ , а при 10.0 М – 198.2  $\text{г}/(\text{см}^2 \text{ ч})$  (табл. 2).

Повышение скорости растворения таллиевого электрода при высоких концентрациях, по-видимому, связано с увеличением активности хлорид- и водород-ионов. В этот момент хлорид-ионы интенсивно разрушают кристаллическую решетку металла. Образованные в анодном полупериоде переменного тока ионы  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  легко взаимодействуя, образуют соединения. Во-вторых, увеличение концентрации не позволяет образоваться оксидной пленки на поверхности

**Таблица 1.** Влияние плотности переменного тока ( $i$ ) на скорость растворения таллия ( $v_{\text{раств}}$ ) с образованием ионов таллия (I) при  $C_{\text{HCl}} = 10 \text{ M}$ ,  $\tau = 0.5 \text{ ч}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$

$i \times 10^{-3}, \text{ A}/\text{м}^2$	6	8	10	14	16
$v_{\text{раств}}, \text{ г}/(\text{см}^2 \text{ ч})$	83.11	95.6	125.84	154.5	198.2

**Таблица 2.** Влияние концентрации соляной кислоты на скорость растворения таллия с образованием ионов таллия (I) при  $i = 16000 \text{ А/м}^2$ ,  $\tau = 0.5 \text{ ч}$ ,  $t = 20^\circ\text{С}$ 

$C_{\text{HCl}}$ , М	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
$v_{\text{раств}}$ , Г/(см <sup>2</sup> ч)	58.86	94.1	147.36	168.5	198.2

**Таблица 3.** Влияние температуры раствора ( $t$ ) на скорость растворения таллия с образованием ионов таллия (I) при  $i = 6000 \text{ А/м}^2$ ,  $\tau = 0.5 \text{ ч}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 10 \text{ М}$ 

$t$ , °С	20	40	60	80
$v_{\text{раств}}$ , Г/(см <sup>2</sup> ч)	34.63	40.2	49.5	58.3

**Таблица 4.** Влияние частоты переменного тока ( $\nu$ ) на скорость растворения таллия с образованием ионов таллия при  $C_{\text{HCl}} = 10 \text{ М}$ ,  $i = 6000 \text{ А/м}^2$ ,  $\tau = 0.5 \text{ ч}$ 

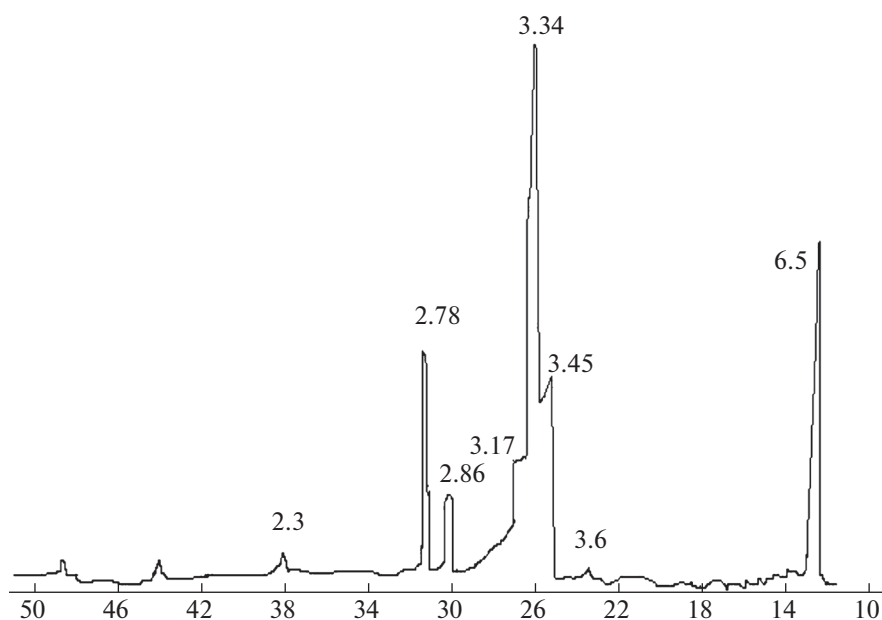
$\nu$ , Гц	50	100	200	300	400	500
$v_{\text{раств}}$ , Г/(см <sup>2</sup> ч)	34.63	7.3	5.0	3.8	2.45	1.22

электрода, металл с отрицательным потенциалом, легко взаимодействуя с водородом, растворяется с образованием собственных ионов. По результатам эксперимента определен порядок реакции окисления таллия, он составляет 1.01:

$$b = \frac{n \sum [xy - \sum x \sum y]}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{5 \times 4.4877 - (3.322 \times 6.274)}{5 \times 2.5207 - (3.322)^2} = 1.01.$$

Влияние температуры электролита на скорость растворения таллия при поляризации таллиевых электродов нестационарным током в кислой среде рассматривалась в интервале  $20\text{--}80^\circ\text{С}$  при плотности тока  $6000 \text{ А/м}^2$  (табл. 3). При плотности переменного тока  $6000 \text{ А/м}^2$  с повышением температуры раствора от  $20$  до  $80^\circ\text{С}$  наблюдается увеличение скорости растворения таллиевых электродов от  $34.63$  до  $58.3 \text{ г/(см}^2\text{ч)}$ . По-видимому, с увеличением температуры электролита повышается активность молекулы кислоты, следовательно, повышается скорость взаимодействия и подвижность ионов в растворе. По зависимости выхода по току от температуры электролита рассчитана энергия активации процесса ( $E_{\text{эф}}$ ), она составляет  $6.214 \text{ кДж/моль}$ . Установлено, что электрохимическое растворение таллия протекает в диффузионном режиме.

Один из основных электрохимических параметров – частота переменного тока. Поэтому нами исследовано влияние частоты переменного тока на скорость растворения таллия с образованием ионов таллия (I) в растворе соляной кислоты (табл. 4). Исследование проводили в интервале  $50\text{--}500 \text{ Гц}$ . Повышение частоты переменного тока приводит к понижению скорости растворения таллия от  $34.63$  до  $1.22 \text{ г/(см}^2\text{ч)}$ . Такое изменение связано с уменьшением величины средней амплитуды тока с ростом частоты переменного тока, что ведет к ослаблению поляризации электродов. При высокой частоте также не обеспечивается необходимая длительность анодного полупериода для протекания реакции растворения.

**Рис. 3.** Рентгенограмма хлорида таллия (I), полученного электрохимическим способом.

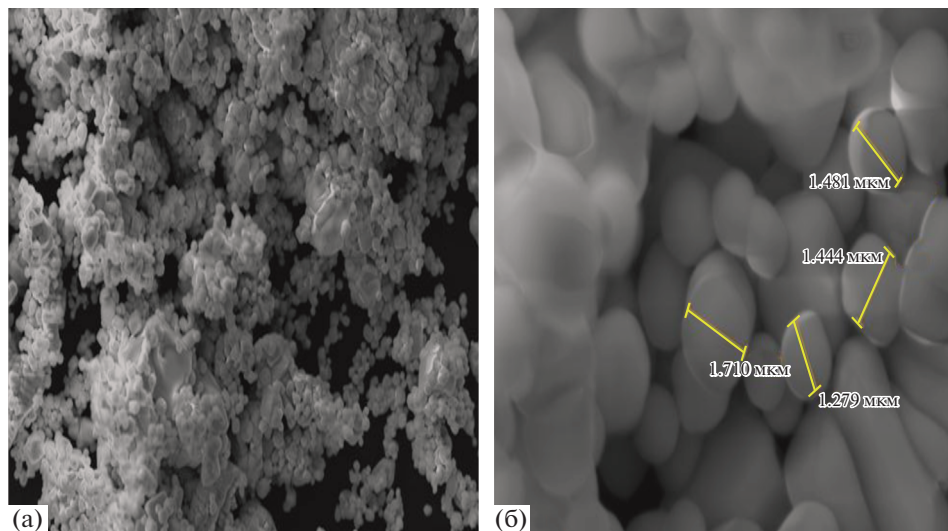


Рис. 4. Микрофотографии хлорида таллия: а –  $\times 1000$ , б –  $\times 10000$ .

Полученный электрохимическим путем хлорид таллия (I) исследовали методом рентгенофазового анализа на установке марки ДРОН-3 и ИСП-30 в интервале углов  $10\text{--}500^\circ$ . Наличие на рентгенограмме хлорида таллия (I) дифракционных линий с межплоскостными расстояниями, равными 6.5, 3.6, 3.45, 3.34, 3.17, 2.86, 2.78 и 2.3 Å соответствует значениям в американской карте ASTM. Указанные дифракционные максимумы характерны для кристаллической решетки хлорида таллия (I). Рентгенограмма полученного электрохимическим путем хлорида таллия (I) приведена на рис. 3.

Размер и форму частиц полученного соединения определяют по микрофотографиям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6490 LA. Для каждого препарата хлорида таллия, полученного после электролиза, делали несколько микрофотографий, что обеспечивало возможность определения дисперсного состава порошка. Микрофотографии хлорида таллия (I) приведены на рис. 4.

Таким образом, методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых установлено, что в растворе соляной кислоты на таллиевом электроде протекают достаточно сложные электрохимические реакции. Показаны особенности кинетики окисления таллия в кислой среде. В обычных условиях на поверхности таллия образуется защитная пленка, которая затрудняет его растворение, а при поляризации переменным током в кислой среде таллий растворяется с образованием соответствующих соединений. Методом электрохимического синтеза получены мелкодисперсные порошки хлорида таллия (I). Эти и другие данные, полученные нами в предыдущих исследованиях, служат теорети-

ческими основами электродных процессов металлов, а также предпосылкой создания новых способов синтеза ряда соединений, находящих широкое применение в различных отраслях промышленности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эванс Ю.Р. Коррозия, пассивность и защита металлов. М.-Л.: Metallurgizdat, 1941. 885 с.
2. Шульгин Л.П. // Журн. физ. химии. 1979. № 3. С. 2048.
3. Озеров А.М. Нестационарный электролиз / Под ред. А.М. Озерова. Волгоград: Нижне-Волж. изд-во, 1972. 610 с.
4. Михайловский Ю.Н. // Коррозия металлов и сплавов / Под ред. Ю.Н. Михайловского, Н.М. Струкалова, Н.Д. Томашева. М.: Metallurgiya, 1969. С. 267–279.
5. Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Березовский А., Курбатов А.П. // Изв. НАН РК. 2014. № 1(403). С. 104.
6. Петрий О.А., Цирлина Г.А., Кузминова З.В. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 9. С. 999.
7. Tuleshova E.Zh., Bayeshov A. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 7. P. 1142.
8. Сарбаева Г.Т., Баешов А.Б., Абдуалиева У.А., Тулешова Э.Ж. // Вестн. НАН РК. 2017. № 2. С. 73.
9. Tuleshova E.Zh., Bayeshov A., Tukibayeva A. // Orient. J. Chem. 2013. V. 29. № 1. P. 33.
10. Tuleshova E.Zh., Bayeshov A. et al. // Ibid. 2015. V. 31. № 4. P. 1867.
11. Sarbaeva G.T., Bayeshov A.B., Sunnatova B.M., Sarbaeva K.T. // The Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. 2018. № 2. С. 35.
12. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.