

Әртүрлі концентрациялы аммоний хлориді ерітіндісінде молибден мен вольфрамның электрохимиялық еруі

Кудреева Л.К., Курбатов А.П., Наурызбаев М.К., Дәулетбай А., Казакбаева Б.А.

әл – Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

Молибден мен вольфрамның беттік қабыршақ арқылы электрондардың және иондардың тасымалдануы, сонымен қатар осы шекарадағы тотығу-тотықсыздану реакциялары аталған металдардың электрохимиялық тотығуының механизмін анықтайтынын көрсетеді. Электролиттердің сулы ерітінділерінде молибден мен вольфрамның анодтық еруіне хлорид-иондардың қатысуымен жоғарлауы қабыршақтың өткізгіштігінің ұлғайуына байланысты болатыны анықталды.

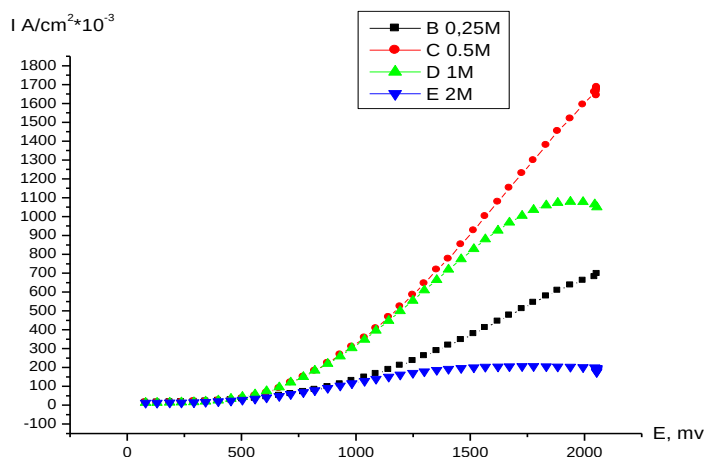
Молибден мен вольфрамның анодтық еру процесінің жағдайларын таңдау үшін әдебиеттер таңдалып қорытындылау нәтижесінде аммоний хлоридін таңдалды себебі: реакция өнімдерінің ерігіштігі өте жақсы және басқа аниондарға қарағанда электрод бетіне адсорбциялануы аз, арзан, улы емес.

Сонымен қатар анодтық тотығуда көптеген металдар галогендермен (хлор ионымен) әрекеттесу процесінде жемірілу активаторы болатыны белгілі, бірақ молибденмен салыстырғанда вольфрамда ерекше пассивтену байқалып, өте аз еритін қорғаушы оксидтік және хлороксидтік қабыршақтар түзетіні әдебиеттерден белгілі. Бұл вольфрамның қатысында молибденді бөліп алуға көмектеседі [1].

Молибден мен вольфрамның металдық күйден алты валентті қосылыстарына ауысуы электролитте аз еритін аралық қосылыстар арқылы жүретіндігінен қатты фаза компоненттерінің электрохимиялық химиялық сипаттарының айырмашылықтарын ескере отырып, бөліп алынатын металдың ерітіндіге толық ауысатын жағдайын анықтау қажет болды. Сондықтан бұл жұмыстың мақсаты: әртүрлі концентрациялы аммоний хлориді ерітіндісінде молибден мен вольфрамның электрохимиялық еруі.

Молибден мен вольфрамның электрохимиялық тотығуы вольтамперлік қисықтарды түсіру әдісімен IPC-Pro M потенциостат қондырғысында үш электродты ұяшықта зерттелді.

Поляризациялық қисықтар әртүрлі потенциал берілу жылдамдықтарында аммоний хлориді ерітіндісінің әртүрлі концентрациясында түсірілді. 1 – суретте 0,25 М, 0,5 М, 1 М, 2 М аммоний хлориді ерітінділеріндегі электрохимиялық тотығу үрдісі келтірілген. Мұнда 50-560 мВ потенциал аралықтарында біршама үйектелгіштік (поляризуемость) байқалады, кейін потенциал жоғары өсуімен 2000 мВ тотығу тоғының ұлғаюы байқалады.



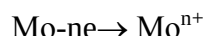
1 - Сурет Әртүрлі концентрациялардағы NH_4Cl ерітіндісінде молибденнің анодтық тотығуының поляризациялық қисығы.

Металл – оксид шекарасынан өту үрдісін талдағанда , авторлар көбінесе бұл шекараның құрылысын қарастырмайды, тек металл жоғары оксидтермен тікелей байланысады деп есептейді. Шындығында бұл шекара құрылысы өте күрделі оған мұнда өтетін барлық реакциялардың әсері тиеді. Шекарада таза металл металға өтеді, одан қаныққан оксидтерге және әрі қарай кіші валентті оксидтерден жоғары оксидтерге дейін ауысу үрдісі жүреді. Молибденнің электрохимиялық еру ерекшелігі кез-келген күрделі электрохимиялық үрдістер тәрізді сатылы механизмді тұрғыда болады. Молибденнің еру реакциясының сатылы теориялық мәні : металдық молибденнің көп зарядты иондарының түзілуі Mo^{n+} тек бір сатылы емес [2]:

Электронды біртіндеп ығыстырады, яғни бірнеше кезекті сатылар арқылы жүзеге асады, мысалы;



немесе



Енді қабыршақ-электролит шекарасындағы процестерді талдайық.

Анодтық оксидтік қабыршақ сулы электролитпен жанасқанда, негізгі химиялық реакция гидроксилдік топтың хемосорбциясы болып табылады:



$\text{OH}^{-}_{(\text{ок})}$ – оксид бетінде толық координацияланбаған металл атомынан түзілген байланыстан болған, гидроксил ионын білдіреді [3]. Бұл реакцияның екінші сатысы гидроксид ионының диссоциациясы. Бұл сатыға қышқыл ретінде беттік оксидтен оттегі ионы және диффузиялық қабаттан протон қатысады.



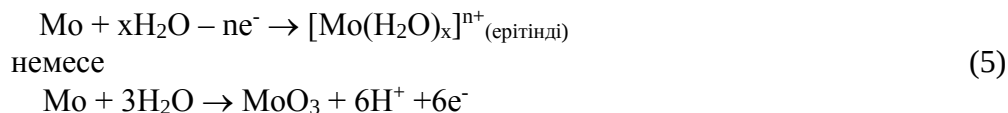
Немесе негіз ретінде, ерітіндіден бір протон гидроксил тобына қосыла жүреді:



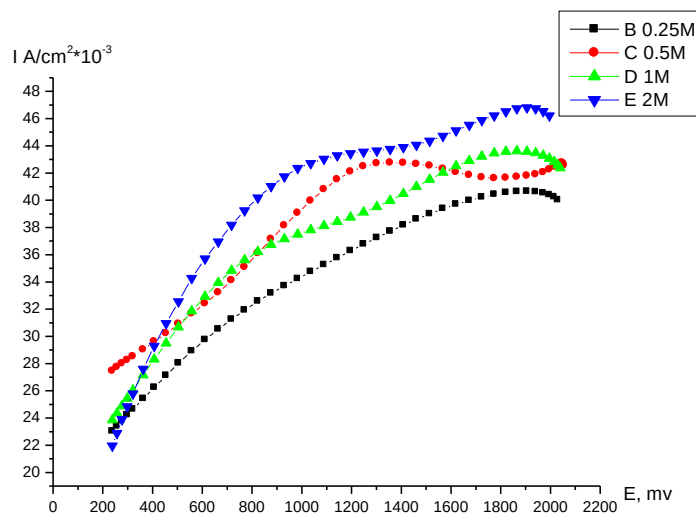
Сонымен қатар, тотық - электролит шекарасындағы реакцияны тағы да төмендегідей өрнектеуге болады:



Қатты заттың еру кинетикасындағы процестің жалпы, қосынды теңдеуі:

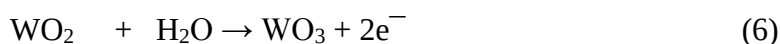


2 –суретте әртүрлі концентрациялы аммоний хлоридінің ерітіндісінде вольфрамның анодтық еруінің поляризациялық қисығы көрсетілген. Потенциалдың стационарлы потенциалдан анод жаққа қарай ығысуымен қоса 250 мВ - 900 мВ потенциал аралықтарында вольфрамның анодтық еруі артып , 900 В потенциалдан әрі қарай анодтық еру жылдамдығының тежелуіне әкеледі.



Сурет 2- Әртүрлі концентрациядағы аммоний хлориді ерітіндісінде вольфрамының анодтық тотығуының поляризациялық қисығы.

Екінші пассивтік аймақтың (яғни, екінші шекті токты байқауға болады) пайда болуы вольфрамның ерігіш оттекті қосылыстарының сумен әрекеттесіп, фазалық оксидтің түзілу нәтижесінен болуы мүмкін:



Анодтық процесс жалпы сатылы тұрғыда өтіп, вольфрамның төмен тотығу дәрежелі оксидтерінен WO_3 -құрамды оксидтерге дейін түзілуі мүмкін. Вольфрамның сулы аммоний хлориді ерітінділерінде пассивтенуі металл бетінде WO_3 -құрамды оксидті қабыршақтың түзілуіне байланысты болуы мүмкін.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Кудреева Л.К. Электролиттердің сулы- диметилсульфоксидті ерітінділерінде молибден мен вольфрамның электрототығуы: хим. ғылым.кан.дис: Алматы: КазНУ им. аль-Фараби, 2006.- С. 129.
2. Magneli A. Anodic behavior of MoO_3 and MoO_2 thin films // Acta Chem. Scandin. - 1948. - 2A. - P. 501- 861.
3. Vetter K.J., Gorn F. The anodic oxide of in salts solutions // J. Elektrochim. Acta. – 1973. - №18. - P. 321.

Электрохимическое растворение молибдена и вольфрама при различных концентрациях хлорида аммония

Кудреева Л.К., Курбатов А.П., Наурызбаев М.К., Дәулетбай А., Казакбаева Б.

Механизм электрохимического растворения молибдена и вольфрама заключается в переносе ионов и электронов через поверхностную пленку, состоящую из окислов металлов. Активизирующее действие хлорид – ионов на анодное растворение молибдена и вольфрама в растворах хлорида аммония заключается в увеличении проводимости пленки.

Electrochemical dissolution of molybdenum and tungsten with different concentrations of ammonium chloride

Kudreeva L.V., Kurbatov A.P., Nauryzbaev M.K., Dauletbay A., Kazakbaeva B.A.

The mechanism of electrochemical dissolution of molybdenum and tungsten is the transport of ions and electrons through the surface film consisting of metal oxides. Activates chloride - ions on anodic dissolution of molybdenum and tungsten in solutions of ammonium chloride is to increase the conductivity of the film.