

**N.T. ŞƏMİLOV, S.E. MİRZƏLİYEVƏ,
G.X. VƏLİYEVƏ**

**TƏTBİQİ
ELEKTROKİMYADAN
PRAKTİKUM**

BAKİ – 2012

621,3
+ \$51

Elmi redaktor

kimya elmləri doktoru, professor E.İ. Əhmədov

Rəy verənlər:

- *Azərbaycan MEA Kimya Problemləri İnstitutunun aparıcı elmi işçisi, kimya üzrə fəlsəfə doktoru Z.H.Həsənov*
- *BDU Fiziki və kolloid kimya kafedrasının dosenti, kimya üzrə fəlsəfə doktoru Y.İ. Cəfərov*

Şəmilov N.T., Mirzəliyeva S.E., Vəliyeva G.X.

Tətbiqi elektrokimyadan praktikum

Bakı, «UniPrint» nəşriyyatı, 2012, 315 s.

h0567e
2499004

Kitab universitetlərin kimya və kimya-texnologiya ixtisasları üzrə təhsil alan tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Dərs vəsaitindən elmi-tədqiqat institutlarında müvafiq istiqamətdə tədqiqat işləri aparan elmi işçilər, magistrant, aspirant və doktorantlar da yararlanə bilərlər.

ISBN 978-9952-440-45-3

© «UniPrint» nəşriyyatı, 2012

ÖN SÖZ

Təqdim olunmuş dərs vəsaiti ölkəmizin kimya və kimya-texnologiya istiqamətində kadr hazırlayan ali məktəblərinin «Elektrokimya» ixtisasında təhsil alan tələbələri – elektrokimyaçılar üçün nəzərdə tutulmuşdur. Müəlliflər öz qarşılına belə bir məqsəd qoymuşlar ki, dərs vəsaitində elektrokimya elmindəki son nailiyyətləri də nəzərə almaqla tətbiqi elektrokimya kursunun əsas məzmununu əks etdirləsinlər.

Laboratoriya praktikumunu yerinə yetirməzdən əvvəl tələbə elektrokimya laboratoriyasında işləyərkən texniki təhlükəsizliyin ümumi qaydalarını möhkəm mənimsəməlidir.

Hər bir laboratoriya işi icra olunmazdan əvvəl kollokvium keçirilməlidir. İstifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısında verilmiş dərslik və əlavə monoqrafik ədəbiyyatlardan istifadə edərək, tələbə kollokviuma hazırlaşır. Laboratoriya işlərinin fərdi yerinə yetirilməsi yaxşı olar. Tədris qrafikindən, həmçinin işin həcmindən və məzmunundan asılı olaraq müəllim yerinə yetirilən təcrübələrin sayını və texniki parametrləri öz bildiyi kimi dəyişdirə bilər.

QALVANİK TEXNİKA

İŞ №1. ELEKTROLİTLƏRİN YAYILMA QABİLİYYƏTİ

Elektrokimyəvi örtüyün keyfiyyəti və xassələri yalnız örtüləcək məmulatın quruluşundan deyil, eyni zamanda örtüləcək məmulatın səthində layların qalınlığı boyunca metalın müntəzəm paylanmasından da asılıdır. Faradey qanununa əsasən elektrokimyəvi örtüyün (d) qalınlığı cərəyanın (i) sıxlığından, elektrolizin (τ) müddətindən, metalın cərəyana görə çıxımından ($C\mathcal{C}$), metalın elektrokimyəvi (g) ekvivalentindən asılıdır və aşağıdakı tənliklə hesablanı bilər:

$$d = \frac{i\tau gBT}{\gamma} \quad (1.1)$$

Burada γ – çökdürülmüş metalın sıxlığıdır.

(1.1) tənliyi ilə aparılmış hesablama örtüyün yalnız orta qalınlığını verir. Praktikada cərəyan elektrodun səthi üzrə qeyri-müntəzəm yayılır, buna görə də cərəyanın faktiki sıxlığı və örtüyün qalınlığı katodun müxtəlif hissələrində müxtəlifdir: bir hissədə orta qiymətdən çox, digər hissədə isə azdır. Bu, örtüyün xassələrinə mənfi təsir edə bilər, çünki ayrı-ayrı hissələrdə örtüyün qalınlığı minimal həddən də az ola bilər.

Katodun səthi üzrə cərəyanın və metalın yayılması:

–*həndəsi faktorlardan* – elektrodların və vannanın ölçü və formasından, elektrodların bir-birinə və vannanın divarlarına nəzərən yerləşməsindən;

–*elektrokimyəvi faktorlardan* – elektrolitin elektrik keçirici-

liyindən, katod polyarizasiyasının dəyişilmə xarakterindən və cərəyanın sıxlığının dəyişilməsi ilə əlaqədar olaraq metalın cərəyana görə çıxımından asılıdır.

Cərəyanın ilkin və ikinci yayılması mövcuddur. İlkin yayılma yalnız elektrolitik vannanın həndəsi parametrlərinin ifadəsindən asılıdır. O, katod polyarizasiyası cərəyan sıxlığından asılı olmadıqda müşahidə olunur və istənilən məştblı, həndəsi olaraq oxşar olan sistemlər üçün eynidir. Cərəyanın ikinci və ya həqiqi yayılması birinci yayılmadan böyük müntəzəmliyə malik olması ilə fərqlənir. O, katodun $\frac{\partial E}{\partial i}$ polyarizasiyasından, məhlulun χ xüsusi elektrik keçiriciliyindən və sistemin həndəsi ölçülərindən asılıdır.

Cərəyanın yayılmasına həndəsi və elektrokimyəvi faktorların təsirini göstərən ümumi parametrlər $E - \frac{\partial E}{\partial i} \chi \frac{1}{l_0}$ hasili ilə təyin olunur, burada l_0 - sistemin həndəsi ölçüsünü müəyyən edir. Həndəsi oxşar sistemlərdə elektrokimyəvi oxşarlıq kriteriyası nə qədər çox olarsa, cərəyanın yayılması bir o qədər müntəzəm olar.

Cərəyanın ilkin yayılmasını dəyişən elektrolitin qabiliyyətinə *elektrolitin yayılma qabiliyyəti* (YQ) deyilir. Adətən bu termini mürəkkəb profilli məmulatlarda qalınlıq boyu müntəzəm örtüyü yaradan elektrolitin qabiliyyətini qiymətləndirmək üçün də işlədirlər. Buna görə də uyğun olaraq *cərəyan üzrə yayılma qabiliyyətini* (YQ_c) və *metal üzrə yayılma qabiliyyətini* (YQ_m) fərqləndirmək qəbul olunmuşdur.

Elektrolitlərdə cərəyanın yenidən yayılma mexanizmi haqqında olan müasir təsəvvürlər polyarizasiya sahəsi nəzəriyyəsinə əsaslanır. Qısaca olaraq bu nəzəriyyənin əsas müddəalarına baxaq. Elektrolitik vannadan cərəyan keçən zaman orada elektrik sahəsi yaranır. Başqa elektrik sahələrində olduğu ki-

mi, elektrolitik vannadakı sahə də oradakı potensialın yayılma funksiyası ilə xarakterizə oluna bilər, yəni verilmiş nöqtədəki elektrik sahəsinin U potensialının bu nöqtənin x, y koordinatları ilə əlaqəsini göstərən riyazi tənlik yaranır:

$$U = f(x, y). \quad (1.2)$$

Hər bir verilmiş elektrolitik vannada (1.2) tənliyi konkret formaya malik olur. Adətən elektrik sahəsindəki potensialın yayılma funksiyasına sadəcə olaraq *verilmiş sahənin potensialı* deyilir. Polyarizasiyanın elektrolitik vannadakı cərəyanın sıxlığından asılılığı olmadıqda *birinci sahə* yaranır, sahənin potensialı U_1 ilə işarə olunur və yalnız vannanın həndəsi parametrlərinin ifadəsi ilə təyin olunur. Cərəyanın sıxlığından asılı olan polyarizasiyanın elektrodlarda əmələ gəlməsinə *polyarizasiya sahəsi* adlanan sahənin yaranması kimi baxmaq olar, bu sahənin potensialı U_0 ilə işarə olunur. U_0 -in qiymətinə elektrolitik vannanın həndəsi parametrləri və elektrolitin elektrokimyəvi xarakteristikaları təsir edir: elektrik keçiriciliyi və polyarizasiya. U_0 sahəsini birinci sahə ilə topladıqda, nəticədə real olaraq praktikada mövcud olan *ikinci sahə* alınır, bu sahənin potensialı U_2 ilə işarə olunur. Onda

$$U_2 = U_1 + U_0.$$

Əgər polyarizasiya sonsuzluğa yaxınlaşırsa, onda polyarizasiya sahəsi *polyarizasiyanın limit sahəsi* adlanır, onun potensialı U_0^∞ -a bərabərdir. Bu halda ikinci sahəyə limit sahəsi deyilir, onun potensialı isə U^∞ -a bərabərdir. Elektrolitin yayılma qabiliyyəti kəmiyyətə polyarizasiyanın potensial sahəsinin polyarizasiyanın limit sahəsinin potensialına nisbəti kimi təyin

olunur:

$$YQ = \frac{U_0}{U_0^\infty} \cdot 100. \quad (1.3)$$

Praktiki olaraq (1.3) nisbəti cərəyanın ilkin və ikinci yayılmasına görə aşağıdakı tənlikdən tapıla bilər:

$$YQ_c = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^m |b_n - 1|}{\sum_{n=1}^m |a_n - 1|} \right) \cdot 100.$$

Burada $b_n = (i_n/i_{or})_2$ – cərəyanın ikinci yayılması, $a_n = (i_n/i_{or})_1$ – cərəyanın birinci yayılmasıdır.

$(i_n/i_{or})_2$ nisbətini metalın paylanması – $\Delta m_n/\Delta m_{or}$ ilə əvəz etsək (Δm_n – bölmədə örtüyün kütləsi, Δm_{or} – örtüyün orta kütləsidir), onda metal üzrə yayılma qabiliyyətini (YQ_m) təyin etmək olar.

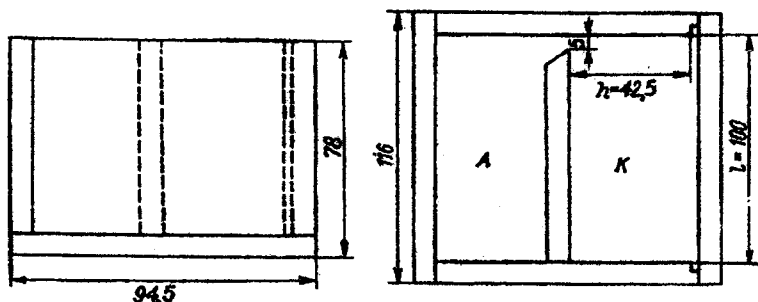
Praktikada elektrolitlərin yayılma qabiliyyəti QOST 9.309-86 ilə müəyyən olunur.

İşin məqsədi – elektrolitlərin yayılma qabiliyyətinin standart metodikaya görə təyini, cərəyanın sıxlığının yayılma qabiliyyətinə təsirinin öyrənilməsi.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

QOST 9.309-86-ya görə elektrolitlərin yayılma qabiliyyəti Molerin oyuq xanasında təyin olunur. Oyuq xanası (şək. 1.1) düzbucaqlı qab kimi olur, orada anod və katod fəzaları bir tərəfi dar oyuqlu elektrik keçirməyən arakəsmə ilə bir-birindən ayrılmışdır. Oyuqlu xananın başqa xanalardan

üstünlükləri bunlardır: 1) burada cərəyanın katod yayılması oyuğun arxasındakı anodun formasından, yerləşməsindən asılı deyildir; 2) polyarizasiya anod rolunu oynayan oyuq elektrolitdə qatılıq dəyişikliyi yaratmır. Standart oyuqda katodun uzunluğu $l = 100 \text{ mm}$, katod fəzasının eni $h = 42,5 \text{ mm}$ -dir. Bu oyuqda cərəyanın birinci yayılmasının maksimal sıxlığının minimal sıxlığa nisbəti 10-a bərabərdir, bu isə cərəyan sıxlığının kifayət qədər geniş diapazonunda elektrolitlərin yayılma qabiliyyətini araşdırmağa imkan verir. Belə oyuqda yayılma qabiliyyətini hesablamaq üçün (%) lazım olan tənlik aşağıdakı şəkildədir:



Şək. 1.1. QOST 9.309-86-ya görə elektrolitlərin yayılma qabiliyyətini ölçmək üçün olan oyuq: A – anod fəzası; K – katod fəzası.

$$YQ = \left(1 - \frac{\sum_{n=1}^{10} |b_n - 1|}{6,37} \right) \cdot 100. \quad (1.4)^*$$

Seçici katodun köməyi ilə cərəyan və metalın yayılması təyin edilir. Seçici katod xüsusi ölçülən blokdan (bax: VIII əlavə) və 10 bölmədən – lövhədən ibarətdir. Bu lövhələr 0,2-0,3 mm qalınlıqlı bərk nikel folqalardan hazırlanmışdır. Bölmənin eni

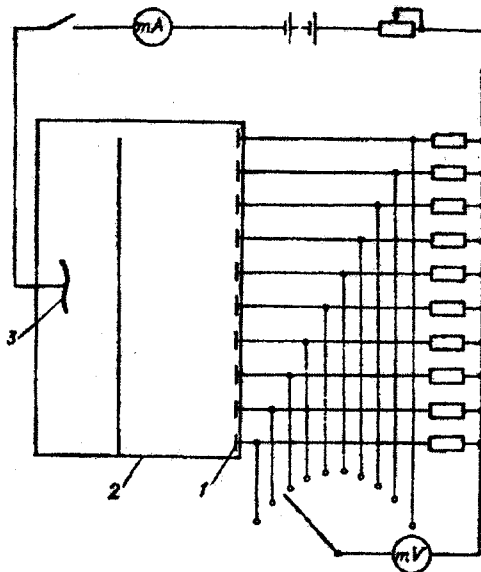
* Beş bölməli katod üçün məxrəcdə 3,185 ədədi durmalıdır.

9,5 mm, uzunluğu isə 125 mm-dir. Örtük çəkilməzdən əvvəl bölmənin səthini hazırlamaq qaydası *II əlavədə* təsvir olunmuşdur. Qabaqcadan aparılan hazırlıqdan sonra katod bölmələri diqqətlə qurudulur və çəkilir. Sonra isə onların işlədilməyən tərəfi tədqiq olunan elektrolitdə kimyəvi möhkəm lak çəkilir^{**}. Lakı ilə çəkmək lazımdır ki, bölmənin yuxarı hissəsi (təxminən 30 mm) izolyasiya edilməmiş qalsın. Bu qayda ilə hazırlanmış bölmələr ölçü blokunda yerləşdirilir. Ölçü blokunun kontaktlarına bölmələrin sıxılmasının müntəzəm olmasına diqqət yetirmək lazımdır. Bütün bölmələrdə keyfiyyətli örtüyün alınması üçün cərəyanın orta sıxlığını elə seçmək lazımdır ki, katodun oyuğa yaxın bölmələrində cərəyan sıxlığının həqiqi qiyməti orta qiymətdən əhəmiyyətli dərəcədə yuxarı olsun.

Təcrübələrin aparılması üçün elektrik sxemi qurulur (şək. 1.2). Katod bölmələri (1) ilə birləşdirilmiş blok oyuq (2)-nin xüsusi yuvalarına yerləşdirilir. Oyuğa qabaqcadan aşılanmış və yuyulmuş anod (3) yüklənir, vacib olduqda lazımi temperatura qədər qızdırılmış elektrolit təxminən 50 mm səviyyəsinə kimi tökürlür, oyuq qapaq ilə örtülür və cərəyan buraxılır. Elektrolizin müddətini elə seçirlər ki, orta qalınlığı təxminən 10 mkm olan örtük alınsın. Elektroliz zamanı elektrolitin temperaturunu $\pm 2^{\circ}\text{C}$ dəqiqliyi ilə saxlamaq lazımdır.

Cərəyanın yayılması təcrübənin sonunda 0,07 Om-a malik r_k kalibrli müqavimətlərdə gərginlik düşgüsünə görə təyin edilir, belə müqavimətlər ardıcıl olaraq hər bir katod bölməsinin dövrəsinə qoşulmuş olur. Həmin müqavimətlərin ədədi qiyməti çox da böyük deyildir və cərəyanın yayılma xarakterinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərmir. Metalın yayılması elektroliz ərzində katod bölmələrinin kütləsinin dəyişilməsinə görə təyin edilir.

^{**} Aşağıdakı tərkibli lakı işlətmək olar: perxlorvinilli qatran – 10 qr, toluol – 30 sm³, asetona – 30 sm³, etilasetat – 30 sm³.



Şək. 1.2. Cərəyan və metalın yayılmasının təyini üçün lazım olan qurğunun sxemi: 1 – katod bölməsi; 2 – oyuq; 3 – anod.

Elektroliz başa çatan kimi cərəyan açılır, ölçü blokundan katod bölmələri çıxarılır, qaynar suda yuyulur, lakı asetonla təmizlənir, qurudulur və çəkilir.

Tədqiqatlar mis, sink və kadmium elektrolitləri iştirakında aparılır. Onların tərkibi və iş rejimi cədvəl 1.1-də verilmişdir.

İşdə aşağıda verilmiş iki təcrübə yerinə yetirilir (müəllimin seçiminə görə).

Təcrübələri apararkən turşu, qələvi və tez alıxan mayelərlə (TAM) iş qaydalarına ciddi əməl etmək lazımdır. Katod bölmələrinin və anodların kimyəvi üsulla təmizlənməsini yalnız sorucu şkaflarda yerinə yetirmək vacibdir. Elektrik sxemini mütləq elektrik qidalanma mənbəyini söndürdükdən sonra yığıdırmaq lazımdır.

Təcrübə 1. Cərəyan və metalın paylanması öyrənmək və elektrolitin tərkibindən asılı olaraq elektrolitlərin cərəyan və

metala görə yayılma qabiliyyətini təyin etmək.

Cədvəl 1.1. Tədqiq olunan elektrolitlərin tərkibi və onların iş rejimi

Elektrolitin nömrəsi	Komponentlərin qatılığı, qr/dm ³								
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	ZnO	$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	H_2SO_4	$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	NH_4NO_3	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
1	200	-	-	-	50	-	-	-	-
2	90	-	-	-	-	370	-	-	-
3	90	-	-	-	-	370	22	-	-
4*	-	200	-	-	-	-	-	20	50
5*	-	-	10	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	50	50	-	-	-	50
7*	-	-	-	50	-	-	-	-	-

Cədvəl 1.1-in davamı

Elektrolitin nömrəsi	Komponentlərin qatılığı, qr/dm ³								pH	Temperatur, °C	Cərəyanın katod sıxlığı, A/m ²
	NaOH	$(NH_4)_2SO_4$	dekstrin	Limeda NBS-0	Limeda NBS-K	OS-20	Disperqator NF	urotropin			
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	50-200
2	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0-8,5	50	50-200
3	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0-8,5	50	50-300
4*	-	-	8,0	-	-	-	-	-	3,7-4,4	25	100-400
5*	100	-	-	4-6**	4-6**	-	-	-	-	20	50-500
6	-	-	-	-	-	4,0	-	-	-	25	50-100
7*	-	250	-	-	-	1,2	100	17	5,5	30	50-150

*Elektrolit QOST 9.305-81-ə daxildir.

**sm³/dm³ ilə.

Təcrübə iki oyuqda cərəyanın bir hesablanmış sıxlığında aparılır. Aşağıdakı tövsiyə edilmiş birləşmələri nəzərə alaraq, elektrolitləri müəllim təklif edir: №№1 və 2, №№1 və 3, №№2 və 3, №№4 və 5, №№6 və 7. Hər iki oyuq ardıcıl olaraq dövrəyə qoşulur. Təcrübə zamanı dövredəki cərəyanı sabit saxlamaq vacibdir. Əgər birinci bölmələrdə məsələli örtük əmələ gəlirsə, onda təcrübəni dayandırmaq, katod bölmələrini yenidən hazırlamaq və təcrübəni cərəyanın daha aşağı sıxlığında təkrar etmək lazımdır. Sinklənmiş elektrolitlərlə iş zamanı katod bölmələrinin üzərinə əvvəlcədən mis örtük çəkmək (mis katod bölmələrindən istifadə etmək olar), sonra onları çəkmək və tərs tərəfini izolyasiya etmək vacibdir.

Təcrübənin nəticələri cədvəl 1.2-də yazılır. (1.4) tənliyi vasitəsilə alınmış qiymətlərə görə YQ_c və YQ_m hesablanır.

Təcrübə 2. Cərəyanın paylanması və cərəyanı görə elektrolitin yayılma qabiliyyətini cərəyanın orta sıxlığından asılı olaraq tədqiq etmək.

Cədvəl 1.2. **Təcrübə 1-in nəticələri (bir elektrolit üçün).** Elektrolitin tərkibi, qr/dm^3 ...; temperatur, $^{\circ}C$...; katodun sahəsi, m^2 ...; cərəyanın sıxlığı, A/m^2 ...; cərəyan, A

Sistemin parametrləri	Katodun bölmələrinin nömrələri										Hesablamaların nəticələri
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	2										3
Kütlə, qr : elektrolizdən sonra bölmələr metalın bölməsinə çökdürülmüş elektrolizə qədər bölmələr, Δm_n											$\Delta m_{or} = \frac{1}{10} \sum_{n=1}^{10} \Delta m_n$
Metallın paylanması $b_n = \Delta m_n / \Delta m_{or}$											$\sum_{n=1}^{10} b_n - 1 $
Kalibrli müqavimətlərdə gərginliyin düşməsi $\Delta U_n, mV$											

1	2	3
Bölmədə cərəyan $I_n = \Delta U_n / r_k, mA$		
Bölmədə cərəyanın sıxlığı $i_n = I_n / S_n, A/m^2$		$i_{or} = \frac{1}{10} \sum_{n=1}^{10} i_n$
Cərəyanın ikinci paylanması, $b_n = i_n / i_{or}$		$\sum_{n=1}^{10} b_n - 1 $

Əvvəlcədən hazırlanmış katod bölmələri üzərinə (onları çəkmək lazım deyil) müəllimin göstərişi ilə seçilmiş elektrolit üçün cərəyanın orta işçi sıxlığında təxminən 5 mkm qalınlıqlı örtük çəkilir. Təcrübə bir oyuqda aparılır. Bundan sonra cərəyanın yayılmasının cərəyanın orta sıxlığından asılılığı ölçülür. Ölçmələr cərəyanın orta sıxlığının 6-7 qiymətlərində aparılır.

Cədvəl 1.3. Təcrübə 2-nin nəticələri (bir elektrolit üçün). Elektrolitin tərkibi, q/dm³...; temperatur, °C...; katodun sahəsi, m²...; cərəyanın orta sıxlığı, A/m²: 1)...., 2)....; cərəyan, A: 1)...., 2)....

Sistemin parametrləri	$i_{or}, A/m^2$	Katodun bölmələrinin nömrələri										Hesablamaların nəticələri
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Kalibrli müqavimətlərdə gərginliyin düşməsi $\Delta U_n, mV$...											$\Delta U_{or} = \frac{1}{10} \sum_{n=1}^{10} \Delta U_n$
Cərəyanın ikinci paylanması, $b_n = \frac{\Delta U_n}{\Delta U_{or}}$...											$\sum_{n=1}^{10} b_n - 1 $...

Tədqiq olunan elektrolitdən asılı olaraq cərəyanın aşağıdakı orta sıxlıqlarını götürmək olar: 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 A/m². Cərəyanın yayılmasının qiymətlərinə görə YQ.

hesablanır və YQ_c-nin cərəyanının orta sıxlığından asılılıq qrafiki qurulur. Ölçmənin nəticələri cədvəl 1.3-də verilir.

İŞ №2. ELEKTROLİTLƏRİN HAMARLAŞDIRMA VƏ MİKROYAYILMA QABİLİYYƏTİ

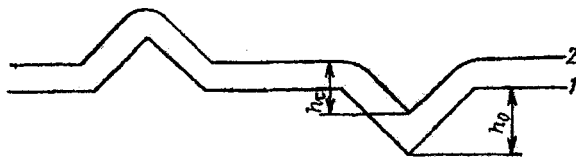
Elektrolitik üsulla çökmüş metalın və ya ərintinin səthinin mikrorelyefi* əsasən səthinin mikrohəndəsi xarakterindən və katodun səthinin mikro qeyri-hamar hissəsi üzərində elektrik çökmə sürətinin paylanma xarakterindən (buna metalın mikropaylanması deyilir) asılıdır. Mikropaylanmanın 3 növü vardır: 1) müntəzəm mikropaylanma və ya ideal mikropaylanma; 2) müsbət həqiqi hamarlaşdırma; 3) mənfi hamarlaşdırma (antihamarlaşdırma), buna pis mikropaylanma da deyilir. Müntəzəm mikropaylanma zamanı elektrik çökmənin sürəti katodun səthinin seçilmiş, çox da böyük olmayan hissəsinin bütün nöqtələrində eynidir («çox da böyük olmayan» o mənada işlədilir ki, makropaylanma bu hissənin sərhədlərindən kənarında müntəzəmdir). Həqiqi müsbət və mənfi hamarlığa metalın mikrodərinlikli və mikroçuxıntılı səthlərindəki elektrik çökməsinin daha yüksək sürətləri uyğun götürülür.

Müsbət və mənfi hamarlaşdırma effektləri ilə yanaşı, elektrik çökmə prosesində səthin mikrorelyefinin dəyişilməsinə həndəsi hamarlaşdırma və kristallıq qeyri-hamarlığın artma effektləri də təsir edir.

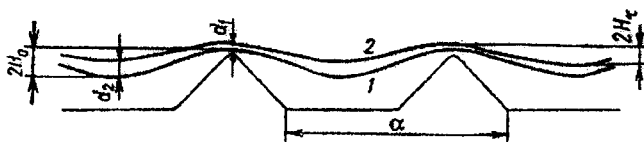
Həndəsi hamarlaşdırma – mikrodərinliklərin tərs tərəflərinin bitişməsi nəticəsində onların dərinliyinin azalmasıdır (şək. 2.1). Həndəsi hamarlaşdırma o zaman mümkün olur ki, dərinliyin dibində çökmə layın qalınlığı dərinlik əyrisinin radiusun-

**Mikrorelyef* – səthin qeyri-hamarlıqlarının yığıımıdır, qeyri-hamarlıqların ölçüsü vahidi – onlarla mikrometri aşmır. *Submikrorelyef* mikrometrin bir neçə onlarla hissəsindən az ölçüyə malik qeyri-hamarlığı əhatə edir.

dan böyük olsun. Mikroenmə dərinliyinin onun eninə nisbəti 1-dən çox-çox kiçik olduqda, praktiki olaraq həndəsi hamarlaşma baş vermir, yəni metalın elektrik çökmə layının orta qalınlığı verilmiş səthin mikroprofilinin periodu ilə (dalğanın uzunluğu ilə) müqayisədə böyük olmadıqda, zolaqlı mikroreliefə malik səthlərdə həndəsi hamarlaşma yaranmır (şək. 2.2). Əgər örtüyün qalınlığı zolaqlı qeyri-hamarlıqların periodundan böyükdürsə, onda onların həndəsi hamarlaşması baş verir.



Şək. 2.1. Metalın çökmə sürətinin müntəzəm mikropaylanması zamanı mikroprofilin təkamülü: 1 – əsasın səthinin mikroprofili; 2 – örtüyün səthinin mikroprofili; h_0 – kanalın başlanğıc dərinliyi; h_r – örtük çəkildikdən sonra kanalın dərinliyi



Şək. 2.2. Üçbucaqlı köndələn kəsiyində paralel çıxıntılara malik səthə hamarlaşdırıcı elektrolitdən çökdürülmüş ikilaylı örtüyün (1 və 2 laylar) köndələn kəsiyi

Deməli, vahiddən onlarla mikrometrə qədər qalınlığa malik qalvanik örtüyün çəkilməsi zamanı zolaqlı submikro qeyri-hamarlıqların həndəsi hamarlığı mümkündür. Nəticədə, hətta həqiqi hamarlaşma effektinin olmadığı halda belə, səthin kələ-kötürlüyü azalır və parıltısı artır.

Kristallik kələ-kötürlüyün artımı elektrolitik çöküntünün polikristallik təbiəti ilə əlaqəlidir və çöküntünün nüvəsinin ölçü və formasından asılıdır. Öz növbəsində, katod səthi üzrə elek-

trik çökmə sürətinin qeyri-müntəzəm mikropaylanması səthin qeyri-bircins quruluşu ilə bağlıdır. Hamarlaşmanın həqiqi müsbət və mənfə effektləri, uyğun olaraq, kristallik kələ-kötürlüyün artımını zəiflədir və sürətləndirir. Xırda nüvəli çöküntülər əmələ gətirən elektrokristallizasiya şəraiti yarandıqda, kristallik kələ-kötürlük elektrik çökmüş metalların və ərintilərin səthinin mikrorelyefinin formalaşmasında, adətən, əhəmiyyətli rol oynayır. Lakin yüksək səviyyəli təmizliyə malik səthə (güzgü kimi parıltılı əsas) qalvanik örtüyün çəkilməsi zamanı kristallik kələ-kötürlük elektrolitik çöküntünün səthinin profilini müəyyən edir.

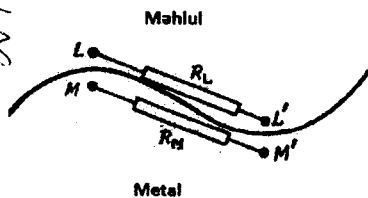
Müsbət həqiqi və mənfə hamarlaşma məhlulun katod diffuziya layında kütlə keçiricilik prosesləri ilə əlaqəlidir. Əgər katod səthinin mikroprofil elementlərinin həndəsi məsəftə difuziya layının orta effektiv qalınlığından böyük deyilsə, onda məhlulun həcmindən mikroçixıntılara keçən diffuziya sürəti, mikrodərinliklərə nisbətən, həmişə yüksək olacaqdır. Belə səth diffuziya baxımından əlverişli deyildir. Digər tərəfdən, kifayət qədər yüksək dəqiqliklə mikroprofilə ekvipotensial mikroprofil kimi baxmaq olar.

Mikroprofilin ekvipotensiallıq prinsipi şəkl. 2.3-də göstərilir. LL' və MM' məsafələri tamamilə kiçik olduqlarından, onda metalın R_M və məhlulun R_L müqavimətləri də, uyğun olaraq, LL' və MM' hissələrində çox kiçik olacaqlar. Bu o deməkdir ki, mikroprofilin hər iki hissəsində qalvanik və elektrod potensialları praktiki olaraq eyni olmalıdırlar.

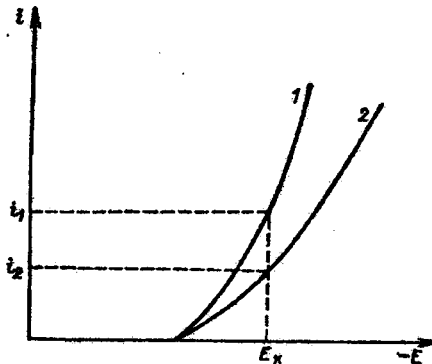
Elektrik çökmə prosesinin kinetikasına təsir göstərən hər hansı hissəciklərin diffuziya sürətlərindəki fərqlər, mikroprofilin ekvipotensiallıq şərtini nəzərə almaqla, elektrik çökmə sürətinin qeyri-müntəzəm mikropaylanmasına gətirib çıxarır. Deməli, əgər şəkl. 2.4-də polyarizasiya əyrisi 1 mikroçixıntıya (güclü qatışıq), əyrisi 2 isə mikrodərinləşməyə (zəif qatışıq) uyğundursa, onda katodun verilmiş E_k potensialında cərəyan

sıxlığı mikroçuxıntılarda, mikrodərinliklərə (mənfi hamarlaşma) nisbətən, daha yüksək olacaqdır. Əks halda isə (əyri 1 – zəif qatışıq, əyri 2 – güclü qatışıq) müsbət həqiqi hamarlaşma müşahidə olunacaqdır.

279904



Şəh. 2.3. Mikroprofilin ekvipotensiallığını nümayiş etdirən sxem: R_M – metalın MM' hissədəki müqaviməti; R_L – məhlulun LL' hissədəki müqaviməti



Şəh. 2.4. Diffuziya layının müxtəlif effektiv qalınlığında (məhlulun qatışığının müxtəlif intensivliyində) alınmış katod polarizasiya əyriləri

Adətən mənfi hamarlaşma metalın ionlarının bərpa olunma sürətinin diffuziya məhdudiyyətindən asılıdır. Elektrik çökmə sürəti cərəyanın limit diffuziya sıxlığına yaxınlaşdıqda, diffuziya nəzarəti üstünlük təşkil edir. Əksinə, metalın elektrik çökməsinin hər hansı agentlə (hamarlaşdırıcı agent adlanır) zəiflədilməsinin diffuziya nəzarəti zamanı elektrik çökmə sürəti mikroçuxıntılarda, mikrodərinliklərdəkinə nisbətən, azdır, yəni müsbət həqiqi hamarlaşma baş verir. Hamarlaşdırıcı agentlərin çoxu özünü üzvi birləşmə kimi göstərir, belə üzvi birləşmələr katodda adsorbsiya (udulmaq) və metalın elektrokimyəvi ayrılma prosesini zəiflətmək qabiliyyətinə malikdir. Bununla yanaşı, hamarlaşdırıcı agentin adsorbsiya olunmuş hissəcikləri elektrik çökmə prosesində mütləq aralanmalıdır. Katodda hamarlaşdırıcı agentin aralanmasına səbəb olan pro-

seslərin konkret mexanizmi, onun hamarlaşdırıcı agent kimi roluna bilavasitə təsir etmir. Lakin hamarlaşdırıcı agentin aralanma sürəti nisbətən böyük və onun katoda diffuziyasının limit sürətinə yaxın olmalıdır. Yalnız belə şərt daxilində, metalın elektrik çökmə prosesinin hamarlaşdırıcı agentlə zəiflədilməsi qeyri-bərabər keçilə bilən səthdə eyni olmayacaqdır, yəni metalın elektrik çökmə inhibisiyasının diffuziya nəzarəti yaranır.

Hal-hazırda bir sıra qeyri-üzvi hamarlaşdırıcı agentlər məlumdur, məsələn, əsas metalla birlikdə katodda çökmə qabiliyyətinə malik olan metalların ionları. Bu zaman, üzvi hamarlaşdırıcı agentlər olan halda olduğu kimi, katodda ayrılan ərintinin əsas komponentlərinin bərpa olunma prosesinin hamarlaşdırıcı agentin ionları ilə zəiflədilməsinin və hamarlaşdırıcı agentin aralanma sürətinin (çökmə sürəti) diffuziya nəzarətinin birləşməsi baş verir.

Müsbət və mənfi hamarlaşmanın yaranması hər hansı hissəciyin katoddan məhlulun həcminə ötürülməsi ilə də bağlı ola bilər. Məsələn, kompleks birləşmələr əsasında elektrolitlərdə katod səthinin mikroprofilinin qeyri-bərabər keçilə bilən olması kompleks ionların katoda və liqandın sərbəst hissəciklərinin katoddan məhlulun həcminə diffuziyasının müxtəlif sürətində yaranacaqdır. Bunun nəticəsində diffuziya layının daxili sərhədində metal/liqand qatışıqının nisbəti, mikrodərinliklərə nisbətən, mikroçixıntılarda böyük olacaqdır. Bu isə çökmə sürətinin uyğun olaraq yenidən paylanmasına səbəb olur. Aydındır ki, sabit potensialda çökmə sürəti metal/liqand nisbəti nə qədər böyük olarsa, bir o qədər də yüksək olar. Beləliklə, antihamarlaşma effekti əks istiqamətlərdə hərəkət edən iki növ hissəciyin diffuziya sürətlərinin qeyri-müntəzəm mikropaylanmasının cəmlənməsinin nəticəsi olacaqdır.

Əgər elektrik çökmə prosesində kristallik kələ-kötürlülüyn artması mikrorelyefin formalaşmasında əhəmiyyətli rol oy-

namırsa, onda katod səthinin mikroprofili üzrə metal və ya ərintinin çökmə layının qalınlığının paylanması həndəsi və həqiqi (müsbət və ya mənfi) hamarlaşma effektlərinin cəminin təsiri kimi təyin olunur. Əgər həndəsi hamarlaşma yoxdursa, onda çökmə sürətinin müntəzəm mikropaylanması zamanı çökmənin qalınlığı mikroprofilin bütün nöqtələrində eyni olur. Həndəsi hamarlaşmanın olması isə müntəzəm mikropaylanma zamanı mikrorelyefin tədricən düzləşməsinə (başqa sahələrə nisbətən, mikrodərinliklərdə qalınlıq yüksəkdir) gətirib çıxarır. Müsbət həqiqi hamarlaşma zamanı mikroçixıntılarda layın qalınlığı azalır, lakin mikrodərinliklərdə isə artır. Bunun nəticəsi olaraq mikrorelyefin hamarlanması müntəzəm mikropaylanma zamanı çökməyə nisbətən daha sürətli gedir. Çox da böyük olmayan mənfi hamarlaşma və mikroçixıntılarda layın qalınlığının uyğun nisbi artımı mikrodərinliklərin həndəsi hamarlaşmasının effekti ilə bərpa edilə bilər. Əgər güclü antihamarlaşma müşahidə olunursa, onda mikroçixıntılarda sürətli artımının effekti üstünlük təşkil edir: birinci mikroçixıntılar çıxış səthindəkilərdir, ikinci mikroçixıntılar isə elektrik çökmə prosesində əmələ gələnlərdir. Son həddə – cərəyan limit diffuziya sıxlığına malik olduqda – əmələ gələn mikroçixıntılar dendritşəkilli forma alırlar, katod üzərində isə ovulmuş, tozabənzər çöküntülər yaranır.

Prosesin aparılması üçün lazım olan şərtlər daxilində (temperatur, qarışdırma, cərəyan sıxlığı və ya katod potensialı) elektrolitin hamarlaşdırıcı və yaxud antihamarlaşdırıcı təsirinə kəmiyyət cəhətdən xarakteri *hamarlaşdırıcı (mikroyayılma) qabiliyyətidir*. Hamarlaşdırıcı qabiliyyətin təyini üçün qalınlıq boyu çöküntünün mikropaylanması (həndəsi hamarlaşma olmadıqda) və ya mikro əyrilik mikropaylanma ilə bağlı olan hündürlüyünün (dərinliyinin) dəyişməsi cərəyanın birinci paylanması ilə müqayisə edilir. Cərəyanın birinci paylanması səthin mikrohəndəsəsi quruluşunu xarakterizə edir:

$$P = -\frac{d_B - d_y}{d_{or}} \left/ \frac{i_B - i_y}{i_{or}} \right. = \frac{h_0 - h_\tau}{d_{or}} \left/ \frac{i_B - i_y}{i_{or}} \right. \quad (2.1)$$

Burada P – hamarlaşdırıcı qabiliyyətdir; i_B, i_y, i_{or} – cərəyanın çıxıntıda, dərinlikdə və mikroprofilə orta birinci sıxlığıdır; d_B, d_y, d_{or} – çökmə layın qalınlığının uyğun qiymətləridir; h_0 və h_τ – elektrolizə qədər və elektrolizdən sonrakı mikro axıntıların hündürlüyüdür (dərinliyidir).

Cərəyanın birinci sıxlıqlarının nisbətinin, vahidlə müqayisədə, kiçik qiymətlərində (2.1) tənliyini belə yazmaq olar:

$$P = -\frac{\lg d_1/d_2}{\lg i_1/i_2}, \quad (2.2)$$

burada «1» və «2» indeksləri ixtiyari seçilmiş iki nöqtəyə aiddir.

(2.2) tənliyinin köməyi ilə hamarlaşdırıcı qabiliyyəti təyin etmək üçün örtüyə malik nümunənin köndələn şlifini almaq və sonra mikroskop altında d_1 və d_2 qalınlıqlarını ölçmək lazımdır. i_1/i_2 nisbəti, adətən, hesablama üsulu ilə və ya mikroprofilin makromodeli üzərində eksperimental ölçmələrin köməyi ilə təyin edilir*.

Zolaqlı sinusoidal mikroprofilin amplitudasının elektrolizə qədər və elektrolizdən sonrakı profiloqrafik ölçmələrinə əsaslanan üsul hamarlaşdırıcı qabiliyyəti təyin etmək üçün daha əlverişli üsuldür (bax: şəkl. 2.2). Bu üsul çöküntülərin köndələn şliflərinin çox zəhmət tələb edən hazırlanmasını tələb etmir. Hamarlaşdırıcı qabiliyyəti aşağıdakı tənlik vasitəsilə hesablanır:

* Либер Г., Шиллинг М., Кругликов С.С. и др.//Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 1267-1270.

$$P = -\frac{a}{2\pi d_{or}} \ln \frac{H_r}{H_0}. \quad (2.3)$$

Burada a – sinusoidin dalğa uzunluğudur; H_0 və H_r – uyğun olaraq əsasın və örtüyün səthinin mikroprofilinin amplitudasıdır.

P -nin işarəsi müsbət həqiqi ($P > 0$) və ya mənfi ($P < 0$) hamarlaşmanı bildirir. $P = 0$ olduqda elektrik çökmə sürəti səthin mikro axıntıların üzərində müntəzəm paylanır. P -nin mütləq qiyməti mikropaylanmanın müntəzəm paylanmadan hansı tərtibdən fərqləndiyini xarakterizə edir.

Makroyayılma qabiliyyətinə analoji olaraq, mikroyayılma qabiliyyəti dedikdə, adətən, metalın faktiki paylanmasının cərəyanın birinci paylanmasından fərqlənmə tərtibi başa düşülür. P və mikroyayılma qabiliyyəti (MKYQ) arasındakı kəmiyyət əlaqəsi aşağıdakı sadə şəkildədir:

$$MKYQ = P + 1. \quad (2.4)$$

Mikroyayılma qabiliyyəti vahiddən böyük qiymətlər ala bilməz. $P > 0$ olduqda (müsbət hamarlaşma sahəsi) «mikroyayılma qabiliyyəti» anlayışı yararsızdır. $0 < MKYQ < 1$ olduqda çökmə sürəti mikroçixıntılarda, mikrodərinliklərdə olduğundan yüksəkdir, lakin bu sürətlərin nisbəti cərəyanın birinci sıxlığının uyğun nisbətindən kiçikdir. MKYQ-nin «0»-a bərabər qiyməti, yəni $P = -1$, çökmə sürətinin mikropaylanmasının cərəyanın birinci paylanması ilə üst-üstə düşməsinə göstərir. Nəhayət, $MKYQ < 0$ olduqda mikroprofilin çixıntılardakı və dərinliklərindəki çökmə sürətlərinin nisbəti cərəyanın birinci sıxlığının uyğun nisbətindən böyükdür.

İşin məqsədi – elektrik üsulla çökmənin (və ya elektroçökmə) müxtəlif şəraitlərində bəzi elektrolitlərin hamarlaşdırıcı

(mikroyayılma) qabiliyyətinin təyini.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Zolaqlı sinusoidal mikroprofilin tədqiq olunan elektrolitdən metalın çökməsinə qədərki və çökmədən sonrakı dalğa uzunluğunu və onun amplitudasını profiloqrafın köməkliyi ilə ölçməklə, hamarlaşdırıcı (mikroyayılma) qabiliyyəti təyin edilir (bax: şək. 2.2). Katodlar əvəzinə təxminən $1,5 \times 2 \text{ sm}^2$ ölçülü, düzbucaqlı formaya malik düz lövhə nümunələri istifadə edilir. Nümunənin işçi tərəfinin səthi üzərində paralel yerləşdirilmiş kanallar və ya daraqlar vardır*. Nümunələr nömrələnin, tərs tərəfləri, kənarları və lehirlənmiş cərəyankeçirici hissəsi lakla izolyasiya olunur. Sonra onları vyana əhəngi (94,5% CaO , az miqdar maqnezium və dəmir oksidlərindən ibarət qarışıq) ilə yağsızlaşdırırlar, yuyurlar, aktivləşdirirlər (bax: əlavə II), yuyulur və zolaqlı, sinusoidal mikroprofilli səth alınması məqsədilə qabaqcadan misləndirilmiş hamarlaşdırıcı elektrolitdən olan mis layı ilə örtülür (mikroprofilin amplitudası qabaqcadan mislənmədən sonra birdən bir neçə mikrometrə qədər uzanmalıdır (bax: şək. 2.2, lay 1)).

Elektrolitin tərkibi (qr/dm^3): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 250; H_2SO_4 – 50; Cl^- – 0,05; əlavə B-7211 və ya BS-1 – $5 \text{ sm}^3/\text{dm}^3$.

Mislənmə otaq temperaturunda və elektrolitin sıxılmış hava ilə qarışdırılması zamanı cərəyanın sıxlığının $500 \text{ A}/\text{m}^2$ qiymətində olduqda mis anodlar iştirakında aparılır. Elektrolizin müddəti müəllim tərəfindən müəyyən edilir.

Profiloqrafın** köməyi ilə nümunənin mərkəzi hissəsində

*İstifadə olunan nümunələr qrammofon matrisdən və ya metal orijinaldan kəsilə bilər.

**Təlimat aparata əlavə olunmuşdur.

profiloqramın surəti çıxarılır, şaquli və üfüqi artımın elə qiymətləri seçilir ki, profiloqramda sinusoidin amplitudası diaqram lentinin eninin təxminən 20-30 %-ni təşkil etsin, dalğa uzunluğu (a) isə amplitudadan (H_0) bir qədər kiçik olsun. Hər bir nümunə üçün yazılış üç dəfə təkrar edilir, bu zaman sinusoidin ən azı 30 dalğasını almaq lazımdır. Profiloqramlardan hər bir nümunə üçün a və H_0 -ın orta qiymətləri tapılır; alınmış qiymətlər nümunələrin nömrəsinə uyğun olaraq cədvələ yazılır.

Səthi zolaqlı sinusoidal mikroprofilli nümunələri vyana əhəngi ilə yağsızlaşdırırlar, yuyurlar, aktivləşdirirlər (bax: əlavə II) və yenidən distillə olunmuş su ilə yaxşıca yuyurlar. Hər bir nümunəyə orta hesablanmış qalınlığı 10 *mkm* olan metal lay çökdürülür, sonra isə yenidən profiloqrafiya aparılır və orta qiymət – H_r tapılır. (2.3) və (2.4) tənliklərinə əsasən hamarlaşdırıcı və mikroyayılma qabiliyyəti hesablanır.

Təcrübə 1. Nikelləmə elektrolitinin hamarlaşdırıcı qabiliyyətinə səthi-aktiv əlavələrin və cərəyan sıxlığının təsirini öyrənmək.

Aşağıdakı tərkibli elektrolitdən nikelin çökməsi belə aparılır (qr/dm^3):

I. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 250; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 40; H_3BO_3 – 30; pH – 4,0 ÷ 4,5. Cərəyanın katod sıxlığı – 300 A/m^2 , temperatur – 60°C.

II. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 250; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 40; H_3BO_3 – 30; 2-butindiol-1,4-0,4; saxarin – 1,0; pH – 4,0 ÷ 4,5. Cərəyanın katod sıxlığı - 200 və 800 A/m^2 , temperatur – 60°C.

Hər iki elektrolitdə nikel anodları və onların qarışdırıcı və ya tərpənən katod ştanqı vasitəsilə sıxılmış hava ilə qarışığı istifadə olunur. Qarışıq olmadıqda cərəyan sıxlığının yuxarıda verilmiş qiymətləri iki dəfə azalır.

Təcrübə 2. Elektrik çökmə sürətinin diffuziya nəzarəti zamanı misin mikropaylanmasını öyrənmək.

Misin elektrik çökməsini potensial-statistik şəraitlərdə aparılır. Müqayisə elektrodu kimi mis məftil tətbiq olunur. Mis məftil kapilyarlı elektrolitik açara yerləşdirilir, kapilyar isə elektrolitdəki nümunənin işçi səthinə keçirilmişdir. Elektrolizi mis anod ilə otaq temperaturunda aşağıdakı tərkibli (qr/dm^3) elektrolitdə: $CuSO_4 \cdot 5H_2O - 70$; $H_2SO_4 - 150$; katodun həddindən artıq gərginliyində $- 100, - 150, - 200$ və $- 250 mV$. Katodu ştanq üzərində bərkidirlər, ştanq təxminən $50 say/dəq$ tezliklə şaquli istiqamətdə rəqs edir. Elektrolizin müddətini *IV əlavəyə* uyğun olaraq nəzərdə tuturlar. Elektrik çökmə prosesi başladıqdan $1-2 dəq$ sonra cərəyan ölçülür. Ölçmə və hesablamaların nəticələri cədvəl 2.1-də yazılır.

Cədvəl 2.1. Eksperimental və hesablanmış ədədlər. Elektrolitin tərkibi (qr/dm^3)....

Cərəyanın katod sıxlığı və ya həddindən artıq gərginlik (A/m^2 və ya mV)	Nümunənin nömrəsi	Sinusoidin orta amplitudası, mkm		Dalğanın orta uzunluğu, mkm	Orta qiymət P	Orta qiymət $MKYQ$
		H_0	H_τ			

İŞ №3. ELEKTROKİMYƏVİ SİNKLEMƏ

Sink elektromənfi metallar sırasına daxildir. Standart elektrod potensial $E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76V$, buna görə də sinkli örtüklər polad məmulatları anod cəhətdən qoruyurlar.

Sinklənmə üçün müxtəlif elektrolitlər tətbiq edilir, belə elektrolitlərdən ən çox yayılanları turş (sulfat, flüorborat), zəifturş

və qələvi (sianid və sinkat) elektrolitlərdir.

Sadə hidrat ionlarının yüksüzləşməsi nəticəsində katodda *turş elektrolitlərdən* sink ayrılır. Əlavəsiz elektrolitlərdə proses aşağı katod polyarizasiyası zamanı gedir ki, bu da iri kristallik örtüklərin çökməsinə səbəb olur. Belə elektrolitlər aşağı yayılma qabiliyyətinə malikdirlər və polad təbəqəsi (zolaq), cərəyanın yüksək sıxlıqlarında məftil üzərinə örtük çəkmək üçün tətbiq olunur. Daha xırda kristallik örtük almaq üçün elektrolitə üzvü əlavələr daxil edilir, məsələn, dekstrin, DÜU, U-2, parıltı yaradan kompozisiya, Limesa NÜ-10 və Limesa NÜ-20 və s. Yayılma qabiliyyəti əlavələr olduqda da artır. Elektrik keçiriciliyinin artması üçün bu elektrolitlərə qələvi metalların sulfatları və ya xloridləri əlavə edilir. Adətən sadə elektrolitlərin turşuluğu pH 3,5 – 4,5 intervalında çox da böyük olmayan diapazona malikdir. Turşuluq artdıqda katod cərəyanına görə çıxım hidrogenin ayrılma sürətinin artması nəticəsində aşağı düşür, lakin anod çıxımı sink anodun korroziyası nəticəsində artır. Turşuluğun pH 5,0-dan çox aşağı düşməsi zamanı katodyanı layın qələviləşməsi baş verir və bununla əlaqədar olaraq katodda sinkin hidroksidinin aşağı düşməsi mümkündür. Sinkin hidroksidi katod çöküntüsünə daxil ola bilər və bu zaman örtüyün keyfiyyətini aşağı salar. Qələviləşmənin qarşısını almaqdan ötrü elektrolitə bufer əlavələri daxil edilir, məsələn, alüminium sulfat.

Sinklənmə elektrolitində zərərli aşqarlar daha müsbət potensiallarda boşalan metal ionları (məsələn, *As*, *Sb*, *Cu*), həmçinin nitratlardır. Bu aşqarların olması katodda məsaməli çökməyə səbəb olur.

Turş elektrolitlər bir sıra qiymətli xassələrə malikdirlər: onlar iş zamanı dayanıqlıdırlar, zəhərli deyillər, cərəyanın yüksək sıxlıqlarının tətbiqinə yol verilir, xüsusilə qarışdırma zamanı. Yuxarıda deyildiyi kimi, onların çatışmayan cəhəti xüsusilə relyef detallarının üzərinə çökmə zamanı örtüyün qeyri-

müntəzəm paylanmasıdır. Reversiya (əksinə hərlənmə) cərəyanı rejimini tətbiq etməklə, bu çatışmazlığı azaltmaq olar. Reversiya cərəyanı dedikdə elə sabit cərəyan başa düşülür ki, onun polyarizasiyası verilmiş qanuna görə dövrü dəyişilsin. Belə cərəyanın tətbiqi örtüyün keyfiyyətini yaxşılaşdırmağa, onun müntəzəmliyini, həmçinin cərəyanın yol verilən sıxlığını artırmağa, anodların passivləşdiyini müəyyən etməyə imkan verir. Anod perioduna çöküntünün həll edilməsi elektrod yan sahədə ionların qatılığının hamarlaşmasına və hamar, sıx və xırda kristallik örtüklərin alınmasına səbəb olur.

Sinklənmanın *zəif-turş elektrolitləri* sinkin xlorid və ya sulfatını, ammonium, natrium və ya kalium xloridlərini, ammonium sulfatını, həmçinin xüsusi parıltı yaradan əlavələri və ya onların kompozisiyasını özündə saxlayır. Belə kompozisiyalar kimi Lmeda ZN-SR, Sinkostar AZ, DXTİ-102, DXTİ-104, bəlləq kompozisiyası Univer və s. tətbiq olunur. Göstərilmiş əlavələr olduqda parıldayan, xırda kristallik örtüklər çökdürülür, bu örtüklərin keyfiyyəti, turş elektrolitlərdəkinə nisbətən, daha yüksək olur. Belə elektrolitlərin yayılma qabiliyyəti də turş elektrolitlərdəkindən əhəmiyyətli dərəcədə yüksəkdir. Turşuluğun optimal qiyməti pH 5-6 intervalında yerləşir. Zəif-turş elektrolitlərin çatışmayan cəhəti onların yüksək aqressivliyidir. Aqressivlik elektrolitlərdə xloridlərin çox olmasından irəli gəlir ki, bu da sex alətlərinin sürətli korroziyasına gətirib çıxarır. Belə elektrolitlərin digər çatışmayan cəhəti isə ondan ibarətdir ki, onlar ammonium ionlarını özlərində saxlayır. Ammonium ionları kompleks əmələ gətirir və axar suların rəngli və ağır metalların ionlarından təmizlənməsini əhəmiyyətli dərəcədə çətinləşdirirlər. Buna görə də hal-hazırda alimlərin tədqiqatları sinklənmənin ammonium ionları olmayan və tərkiblərində xloridlərin az olduğu zəif-turş elektrolitlərinin hazırlanmasına yönəlmişdir.

Qələvi kompleks elektrolitlər öz tərkiblərində hər hansı

kompleks şəklində əsas, katodda boşalan ion saxlayırlar: $[Zn(CN)_4]^{2-}$; $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $[Zn(P_2O_7)]^{2-}$ və s. Bu zaman sinkin ionlarının aktiv qatılığı çox azdır və uyğun komplekslərin davamsızlıq sabiti ilə (K_H) təyin olunur. Komplekslərin təbiətindən asılı olaraq K_H kiçik qiymətlər alır: 10^{-5} -dən 10^{-24} -ə qədər. Daha çox möhkəmliyə *sianid kompleksi* – $[Zn(CN)_4]^{2-}$ malikdir, bu kompleksin K_H sabiti elektrolitdəki sərbəst sianidin tərkibindən asılı olaraq 10^{-24} -dən 10^{-17} -ə qədər qiymətlər alır. Sinkin yüksüzləşməsi bu kompleks aniondan baş verir, bunun nəticəsində proses əhəmiyyətli dərəcədə katod polyarizasiyası ilə gedir. Məlum olduğu kimi, polyarizasiya katodda xırda kristallik çöküntülərin alınmasına səbəb olur. Yüksək elektrik keçiriciliyinə və kifayət qədər böyük polyarizasiyaya görə sianid elektrolitləri yaxşı yayılma qabiliyyətinə malikdir. Cərəyan sıxlığının artması zamanı belə elektrolitlərdə cərəyana görə çıxım aşağı düşür ki, bu da cərəyan üzrə yayılma qabiliyyəti ilə müqayisədə, metal üzrə daha yaxşı yayılma qabiliyyətinə səbəb olur.

Sianid elektrolitlərinin çatışmayan cəhəti onların tərkibinin zəhərli və davamsız olmasıdır (iş prosesində KCN ($NaCN$) ayrılması baş verir).

Sinkat elektrolitləri tərkibinə görə müqayisə olunacaq qədər sadə və zəhərli deyillər; sink oksidinin natrium hidroksidlə qarşılıqlı əlaqəsi zamanı kompleks anion $[Zn(OH)_4]^{2-}$ əmələ gəlir, möhkəmliyi sianid elektrolitlərinə nisbətən azdır və $K_H = 10^{-14}$ -ə uyğundur. Bu elektrolitlərin yayılma qabiliyyəti, sianid elektrolitləri ilə müqayisədə, bir qədər aşağıdır, lakin turş və zəif-turş elektrolitlərə nisbətən, kifayət qədər yüksəkdir.

Sinkat elektrolitlər üzv maddələrin əlavələri ilə birgə tətbiq edilir, məsələn polietilenimin (PEİ) və ya polietilenpoliamin ilə

(PEPA). 20°C-də cərəyan sıxlığı 100-300 A/m^2 , 50°C-də isə 400-500 A/m^2 olduqda sinkat elektrolitinə 1-2 qr/dm^3 PEİ və ya PEPA əlavə olunması kompakt işıqlı örtüklərin alınmasına imkan verir. Cərəyan sıxlığı artdıqda sinkat elektrolitlərində cərəyana görə çıxım azalır, bu isə metalın katodun səthi üzrə daha müntəzəm paylanmasını təmin edir.

Örtüklərin dekorativ şəklinin yaxşılaşması və yarımparıltılı çöküntülərin alınması üçün yeni əlavələrin daxil edilməsi məsləhətdir. PEİ-li elektrolitə veratr aldehidi və trilon B, PEPA-lı elektrolitə isə fenolformaldehid qatranı və ya tiokarbamid əlavə edilir. Bu zaman cərəyanın yol verilən sıxlığının həddi artır: heç bir məcburi qarışdırma olmadan aşağı hədd 50 A/m^2 -ə qədər aşağı düşür, yuxarı hədd isə 700-800 A/m^2 -ə qədər yüksəlir. Sinkat elektrolitlərinə əlavə etmək üçün parıltı yaradan kompozisiyalar da işlənib hazırlanmışdır, belə kompozisiyalar parlaq örtüklər almağa imkan verir: Limeda NBÜ, Ü-2, LV 4584 və s.

Sianid elektrolitlərinin əvəz olunması üçün *kalium və ya natrium difosfatın (pirofosfatın) əsasında elektrolitlər* də tətbiq edilir. Belə elektrolitlər sinkin işıqlı, kompakt çöküntülərini almağa imkan verir. Sink sulfatı natrium və ya kalium difosfat ilə qarşılıqlı əlaqəsi zamanı kompleks birləşmələr $-Na_6[Zn(P_2O_7)_2]$ və ya $Na_2[Zn(P_2O_7)]$ əmələ gəlir, bu komplekslərin tərkibi isə *pH* elektrolitindən və sərbəst difosfatın qatılığından asılıdır. *pH* 8–11 oblastında və $P_2O_7^{4-}$ -in yüksək miqdarda olduğu məhlullarda, əsasən sinkin altı yüklü kompleksləri – $Zn(P_2O_7)_2^{6-}$, *pH* < 8 və $P_2O_7^{4-}$ -in az miqdarda olduğu məhlullarda isə əsasən $Zn(P_2O_7)^{2-}$ kompleksləri iştirak edir.

Belə fərz olunur ki, sinkin bərpa olunması kompleks vasitəsilə və kifayət qədər yüksək katod polyarizasiyası zamanı baş verir. Belə polyarizasiya diffuziya məhdudluğu elektrokim-

yəvi dövrün dayandırılması ilə yaranır. Eyni zamanda katod polyarizasiyasının artması katodda $P_2O_7^{4-}$ ionlarının udulması hesabına ola bilər.

Üzvi əlavələr örtüyün keyfiyyətinə difosfat elektrolitdə də müsbət təsir göstərir. Dekstrin, furfurool, yapışqan və ya vanilin iştirak etdikdə sinkin parıltılı örtüklərini almaq olar.

Cərəyanın sıxlığı artdıqca cərəyana görə çıxım aşağı düşür ki, bu da elektrolitin metal üzrə kifayət qədər yüksək yayılma qabiliyyətini yaradır. Difosfatlardan başqa elektrolitin tərkibinə mütləq Na_2HPO_4 və ya $(NH_4)_2HPO_4$ şəklində olan natrium fosfatları daxil edilir, bu, elektrolitə $pH 8-12$ intervallında bufer xassələrinin verilməsi məqsədini güdür.

Sinkin birləşmələrindən olan, çətin həll olunan təbəqənin əmələ gəlməsinin nəticəsində, difosfat elektrolitlərdə anodlar pis həll olur. Buna görə də sinklənmə prosesi, adətən, $50^\circ C$ -yə qədər temperaturda aparılır, natriumun (və ya kaliumun) sərbəst difosfatının qatılığının artması isə cərəyanın yol verilən sıxlığının artmasına səbəb olur ki, bu zaman anodların həll olunması yaxşılaşır. Kompleks əmələgətirici əvəzinə ammonium difosfatdan istifadə olunduqda, $Zn(NH_3)_2(OH)_2$ şəklində ammoniyak kompleksləri əmələ gəlir. Belə ammoniyak kompleksləri isə katod polyarizasiyasını bir az da aşağı salır.

Sink örtüklər rütubətli atmosferdə oksidləşir və dağılır. Müdafiə xassələrinin artması üçün sink örtüklər turş mühitdə xromat turşusunun və ya onun duzlarının məhlulunda kimyəvi emal olunurlar. Belə əməliyyatı *passivləşdirici və ya xromlaşdırıcı əməliyyat* adlandırırlar. Xromlaşdırma prosesində sink örtüyün hissə-hissə həll olması, altivalentli xromun üçvalentliyə qədər bərpa olunması və bu birləşmələrin sonrakı hidrolizi baş verir. Nəticədə örtüyün səthində əmələ gələn nazik təbəqə aşağıdakı tərkibə malik olur: $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot nH_2O$. Na-

zik təbəqənin tərkibində az miqdarda Zn^{2+} və SO_4^{2-} də tapılmışdır. Onun müdafiə xassələri əsasən nazik təbəqədəki xromun miqdarından asılıdır, xromun miqdarı $2\text{mq}/\text{dm}^2$ -dan çox olduqda, maksimal korroziya davamlılığı alınır.

Örtüyün xromla emalı üçün otaq temperaturunda tərkibi (q/dm^3) aşağıda verilmiş məhlullardan birini tətbiq etmək olar:

1) $Na_2Cr_2O_7 - 100-150$, $H_2SO_4 - 8-10$; $\tau = 5-20\text{ s}$;

2) eyni zamanda işıqlandırmaq və passivləşdirmək üçün lazım olan məhlul: $Na_2Cr_2O_7 - 15-25$, $HNO_3 - 14-25$, $Na_2SO_4 \times 10H_2O - 10-20$, $\tau = 15-60\text{ s}$;

3) rəngsiz passivləşmə üçün lazım olan məhlul: $Na_2Cr_2O_7 - 220-270$, $H_2SO_4 - 8-10$, $HNO_3 - 100-110$, $Na_2SO_4 - 4-6$, $\tau = 10-30\text{ s}$;

4) $H_2SO_4 - 3-4$, «Likonda» əlavəsi - 70-80; $pH - 1,6-2,2$, $\tau = 20-40\text{ s}$.

Kiçik məmulatların (boltların, qaykaların, vintlərin və s.) örtülməsi üçün qalvanik sənayedə fırlanan zıncırov və ya barabanlı elektrolizərlərdən istifadə edilir. Bu, çoxlu sayda detalların eyni zamanda örtülməsinə imkan verir. Prosesin sürəti bu halda bir qədər aşağı ola bilər, belə ki, yüklənmiş detalların bütün səthi eyni zamanda örtülmür, təxminən 30-35 %-i örtülür. Bu səbəbdən, həmçinin detalların kələ-kötürlüyü zamanı onların yuyulması nəticəsində metalın hissə-hissə itməsinə və bu səbəbdən kontaktların örtülməsinə sərf olunan cərəyana görə örtülmə vaxtını hesablanmış vaxta nisbətən artırmaq lazım gəlir.

İşin məqsədi – stasionar və zıncırovlu elektrolizərlərdə elektrokimyəvi sinklənmə prosesi ilə tanışlıq. Elektrolitin tərkibinin və elektrolizin rejiminin təsirini, həmçinin qeyri-stasionar

rejimdə – cərəyanın reversiyası zamanı çökdürmənin örtüyün keyfiyyətinə, quruluşuna və metalın cərəyana görə çıxımına təsirini öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Bütün təcrübələr aşağıdakı tərkibli (q/dm^3) elektrolitlərdə aparılır:

*Elektrolit №1**. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 250, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 80, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – 50, dekstrin – 8–10; pH 3,6–4,4.

Elektrolit №2. ZnO – 15, $NaOH$ – 120,0, polietilenpoliamin (PEPA) – 4,0, tiokarbamid – 0,5.

Elektrolit №3. $ZnCl_2$ – 50, KCl – 220, H_3BO_3 – 20, parıltı yaradanlar – 30-70 (Limeda NÜ-10), 2,5-10,0 (Limeda NÜ-20); pH 4,5-5,8.

Üzvi şüşədən hazırlanmış üç qab və ya $0,5 dm^3$ həcmli viniplast elektrolizerlər ola bilər. Hər bir qaba iki sink anod və bir katod salınır. Anodlar bütün hallarda sinkdən olmalıdır. Katod əvəzinə isə polad lentdən ($2,0 \times 5,0 sm$) olan nümunələr tətbiq edilir.

Örtülmədən qabaq katodların səthinin hazırlanması şərtləri *II əlavədə* verilmişdir. Mis kulonometr və elektrolizerlər *I əlavədə* göstərilmiş sxem üzrə ardıcıl qoşulur. Elektrolizerləri termostata yerləşdirirlər.

Elektrolit №2-də verilmiş elektrolizerlər iştirakında təcrübələr aparılan zaman qatılaşdırılmış qələvi ilə işləyərkən ehtiyatlı olmaq lazımdır.

Təcrübə 1. Cərəyanın katod sıxlığından asılı olaraq sink örtüklərin cərəyana görə çıxımını və keyfiyyətini təyin etmək.

* Elektrolitlər №№ 1 və 3 QOST 9.305-84-ə daxil edilmişdir.

Sinklönmənin üç elektrolitində cərəyanın yol verilən sıxlığının yuxarı həddini müəyyən etmək.

Elektrolitlərin temperaturu təxminən 20°C -dir. Katodda cərəyanın sıxlığı: 100, 200, 300, 400, 500 A/m^2 -dir. Cərəyanın elə sıxlığını yol verilən sıxlıq hesab edilir ki, bu zaman örtüklər işıqlı, sıx, hamar və cızıqsız alınsın.

Örtüyün keyfiyyəti xarici yoxlama əsasında, daha çox – obyektin böyüməsinə görə qiymətləndirilir. Cərəyana görə çıxımları mis kulonometrin köməyi ilə təyin edilir. Elektroliz elə vaxt ərzində aparılır ki, bu zaman cərəyana görə çıxım 100 % (şərti) olduqda, 15 *mkm* örtüyün alınması üçün kifayət etmiş olsun.

Elektrolit №1-dən örtüyün keyfiyyəti və cərəyanın yol verilən sıxlıqları da qarışdırılmaqla aparılan elektroliz zamanı təyin edilir.

Bütün elektrolitlərdən alınmış örtüklərin nümunələri yuxarıda verilmiş məhlullardan birinə yüklənməklə passivləşməyə məruz edilir. Nümunələr yuyulduqdan sonra qurudulur və passivləşməyə məruz qalmamış nümunələrlə müqayisə edilir. Xromlaşmış nazik təbəqələrin müdafiə qabiliyyəti əlavə V.5-də göstərilmiş metodika üzrə qiymətləndirilir.

Təcrübə 2. Cərəyanın əvvəlki təcrübələrin əsasında müəyyən olunmuş optimal sıxlığında yuxarıdakı üç elektrolitin örtmə qabiliyyətini müqayisə etmək.

Örtük üçün nümunələr polad lentdən hazırlanır, lent diametri 10 *mm*, uzunluğu 50-70 *mm* olan borucuq şəklində əyilir və şaquli vəziyyətdə elektrolizərə salınır. Nümunələrin xarici və daxili səthlərini nəzərə almaqla, örtüyün orta qalınlığı 9 *mkm* olduqda elektrolizin müddəti hesablanır. Elektroliz qurtarıqdan və nümunələr yuyulduqdan sonra örtüyün vizual yoxlanması və örtülmə qabiliyyətinin keyfiyyətcə qiymətləndirilməsi aparılır.

Təcrübə 3. Örtüyün keyfiyyətinə elektrolitdəki aşqarların

zərərli təsirini yoxlamaq.

Elektrolit №1-in 100 sm^3 -nə $0,1 \text{ n. CuSO}_4$ məhlulunun $3-5 \text{ sm}^3$ -i əlavə edilir. Elektroliz prosesi mis katod tətbiq edilməklə cərəyan sıxlığının 100 A/m^2 qiymətində $15-20 \text{ dəq}$ müddətində aparılır. Örtüyün xarici forması həmin elektrolitdən alınmış, lakin mis aşqar qatılmamış örtüklərlə müqayisə edilir.

Təcrübə 4. Zıncırovlu elektrolizlərdə sinkin cərəyan üzrə çıxımını təyin etmək.

Xırda detalların sinklənməsini fırlanan zıncırovlu və üzvi şüşədən hazırlanmış deşik korpuslu laboratoriya elektrolizində aparılır. Detallara cərəyanı yuxarıdan, ucunda metal kürəcik olan elastik elektrik keçirici vasitəsilə zıncırovun deşiyindən verilir. İki anod elektrolizlərin kənarları boyunca zıncırovun xaricində yerləşdirilir.

Zıncırova yükləməzdən qabaq polad detallar çəkilir (ümumi kütlə $150-200 \text{ qr}$), kimyəvi üsulla təmizlənir (bax: *II əlavə*), sonra isə soyuq su ilə yuyulur. Təcrübələr №№1-3 elektrolitlərinə aparılır. Elektrolizlərdən keçən cərəyanın qiyməti detalların ümumi səthinin və cərəyanın 50 A/m^2 – orta sıxlığının hesablanmasından müəyyən edilir. Davamlılıq vaxtı örtüyün qalınlığı nəzərə alınmaqla (məsələn, $6-9 \text{ mkm}$) hesablanır. İş müddətində hər yarım saatdan bir vannadakı cərəyanın, gərginliyin qiymətləri və temperatur qeyd edilir.

Sinklə örtülmüş detallar soyuq, sonra isə qaynar su ilə yuyulur və qurudulduqdan sonra çəkilir. Keçən elektrikin miqdarı mis kulonometrin köməyi ilə təyin edilir və sinkin cərəyan üzrə çıxımı hesablanır (bax: *IV əlavə*).

Təcrübə 5. Sink örtüyün keyfiyyətinə və cərəyan üzrə çıxıma qeyri-stasionar cərəyanın təsirini yoxlamaq.

Elektroliz elektrolit №2-də aparılır. Örtülməzdən əvvəl katodların quraşdırma sxemi və hazırlanması *I* və *II əlavələrdə* verilmişdir. Polad katodların ölçüləri $2 \times 2 \text{ sm}$ -dir. İşə başla-

mazdan əvvəl daxil edilmiş sxemə əsasən cərəyanın reversiya qurğusunda rele vasitəsilə katod və anod dövrlərinə tələb olunan müddət seçilir. Tam dövr, $T, s - 7,5 - 8,0$; katod dövrü, $t_k, s - 7,0$; anod dövrü, $t_a, s - 1,0$; cərəyanın sıxlığı, $A/m^2 - 200-400$; temperatur, $^{\circ}C - 20-50$.

Prosesi katod dövründən başlanır. Prosesin müddəti örtüyün qalınlığı 9 mkm alınana kimi hesablanır. Örtükləri eyni nisbət $- t_k / t_a$ zamanı, lakin cərəyanın iki müxtəlif sıxlıqlarında $- 200$ və 400 A/m^2 -də, həmçinin sabit cərəyanda $- 200$ və 400 A/m^2 -də alırlar. Hər bir nümunə və katodu örtməzdən əvvəl və sonra çəkilir. Proses başa çatdıqdan sonra örtüyün nümunələrinin xarici yoxlaması həyata keçirilir (rəng, parıltının dərəcəsi, podqarın yoxluğu və ya varlığı və s.). Cərəyana görə çıxım hesablanır.

İŞ №4. ELEKTROKİMYƏVİ QALAYLAMA

Qalay – kifayət qədər yumşaq (bərkliyi $HB=100-200 \text{ MPa}$), ərimə temperaturu aşağı ($231,9 \text{ }^{\circ}C$) olan ağ rəngli metaldir. Üzvi və qeyri-üzvi turşuların durulaşdırılmış məhlullarında qızdırılmadan həll olmur, havada aramla oksidləşir, sulfidli birləşmələr təsir etmir, onun oksidləşmə məhsulları deyildir. Bu xassələr qalaylı örtüklərin tətbiq sahəsini müəyyən edir.

Qalayın standart potensialı ($-0,136 \text{ B}$) dəmirə nisbətən müsbətdir, lakin üzvi turşu mühitində qalay daha çox mənfi potensiala malik olur. Buna görə də tərkibində müxtəlif üzvi turşuları olan yeyinti məhsullarının konservləşdirilməsi zamanı qalaylı örtüklər poladdan hazırlanmış qolları korroziyadan elektrokimyəvi (anod) olaraq qoruyurlar. Qalaylanmanı rezin izolyasiyada olan mis kabeli kükürdün korroziya təsirindən

qorumaq üçün də istifadə edilir.

Məişət yönümlü əşyaların dekorativ bəzədilməsi üçün kristallit adlanan prosesdən istifadə olunur. Bu örtük ərimə zamanı qalayın nazik laylarının gözəl kristallik – sədəf və ya şüşə üzərindəki şaxta naxışlarını xatırladan forma əmələ gətirmək qabiliyyətinə əsaslanmışdır.

Elektrokimyəvi qalaylanma zamanı turşu elektrolitləri kimi, qələvi elektrolitləri də tətbiq edilir. Sulfat (turşu) və stannat (qələvi) elektrolitləri daha çox yayılmışdır. Birinci elektrolitlərdə qalay əsasən ikivalentli, ikinci elektrolitlərdə isə dördvalentli ionlar şəklində olur.

Sulfat elektrolitlərin əsas komponentləri qalay sulfat, sulfat turşusu və üzvi səthi-aktiv maddələrdir. İkivalentli qalayın oksidləşməsini və duzun hidrolizini önləmək üçün məhlulda kifayət qədər ($1,0 - 1,5 \text{ mol/dm}^3$) H_2SO_4 olması vacibdir. Turşunun yüksək qatılığı cərəyana görə çıxımda (hansı ki, 100 %-ə yaxındır) əks olunmur, çünki qalayda hidrogen gərginləşməsi yüksəkdir. Katodda üzvi əlavələr olmadıqda ayrı-ayrı iynəvari kristalların (dendritlərin) artımı baş verir, bu kristallar öz aralarında pis əlaqədə olurlar. Xırda kristallik quruluşa malik qalayın kompakt çöküntülərini turşu məhlullarından almaq olar, bu zaman səthi-aktiv maddələr əlavə olunmalıdır: yapışqan, OC-20, sintanol DS-10, sulfatlaşdırılmış fenol, krezol və s. Bu maddələrin udulması nəticəsində katodun səthində bütöv nazik təbəqə əmələ gəlir ki, o, qalayın ionlarının yüksüzləşmə prosesini çətinləşdirir və katod potensialı kəskin sürətdə mənfi qiymətlər tərəfə keçir. Polyarlaşmış əyri üzərində udulmanın son hədd cərəyanı sahəsi yaranır. Belə sahə qalay ionlarının diffuziyasının son hədd cərəyanından kifayət qədər aşağıda yerləşir. Potensialların bu qiymətində çökmələr xırda dənəli, sıx və hamar alınır.

Turşu elektrolitlərdən olan qalayın çökmə sürəti qələvi elektrolitlərdən olanlara nisbətən yüksəkdir, çünki ikivalentli

qalayın elektrokimyəvi ekvivalenti dördvalentli qalaya nisbətən 2 dəfə çoxdur. Bundan başqa, birincilərdə cərəyanın yol verilən katod sıxlığı və metalın cərəyan üzrə çıxımı yüksəkdir. Turşu elektrolitlərdən otaq temperaturunda istifadə olunur. Onların çatışmayan cəhətinə cərəyanın işçi sıxlıqlarının intervalında katodun səthi üzrə metalın paylanması, stannat elektrolitlərdəkinə nisbətən, daha az müntəzəm olmasını aid etmək lazımdır.

Stannat elektrolitlərin əsas komponentləri $Na_2Sn(OH)_6$ stannatı və sərbəst qələvidir. Qalay qələvi məhlulda ikivalentli (stannit) $Sn(OH)_4^{2-}$ və dördvalentli (stannat) $Sn(OH)_6^{2-}$ vəziyyətdə olan kompleks anion şəklində yerləşə bilər. Adətən məhlulda dördvalentli ionlar üstünlük təşkil edir. $Sn(OH)_6^{2-}$ -dan fərqli olaraq $Sn(OH)_4^{2-}$ katodda çox az polyarlaşma zamanı bərpa olunur və deməli, $Sn(OH)_6^{2-}$ ionlarına nisbətən üstünlüyə malikdir. Buna görə də aşqar şəklində, çox da böyük olmayan miqdarda stannat elektrolitə daxil olmaqla, $Sn(OH)_4^{2-}$ ionları diffuziyanın son hədd cərəyanında yüksəzləşirlər ki, bu da məsələli çöküntülərin yaranmasına səbəb olur. Bununla əlaqədar olaraq, məhlulu stannitlə çirklənməkdən qorumaq və stannit topladığı zaman ($\geq 0,02 \text{ mol} / \text{dm}^3$) onu stannata hidrogen peroksidi əlavə etməklə oksidləşdirmək lazımdır. Elektrolitdə qələvinin çox olması stannatın hidrolizini önləməkdən, həmçinin anodların passivləşməsini aradan qaldırmaqdan ötrü lazımdır. Lakin qələvinin həddindən artıq çox olması cərəyanı görə çıxımı və katodda cərəyanın yol verilən sıxlığının həddini kifayət qədər aşağı sala bilər.

Qələvinin atmosferdən olan CO_2 ilə qarşılıqlı təsirinin nəticəsində elektrolitdə karbonatlar toplanır ki, onlar $2 \text{ mol} / \text{dm}^3$ miqdara qədər olduqda, elektrod proseslərinə əhə-

miyyətli dərəcədə təsir göstərmirlər. Katod prosesi 0,4-0,5 V-a çatan yüksək katod polyarizasiyası ilə xarakterizə olunur, katod polyarizasiyası qələvinin qatılığı artdıqca artır və qalayın qatılığı artdıqca azalır.

Cərəyana görə çıxım stannat elektrolitlərdə, turşu elektrolitlərdəkinə nisbətən kifayət qədər aşağıdır, cərəyanın sıxlığı və qələvinin qatılığı artdıqca isə kəskin aşağı düşür. Bu, həmçinin stannat elektrolitlərdən olan qalayın elektrik çökməsi zamanı yüksək katod polyarizasiyasının olması katodun səthi üzrə metalın müntəzəm paylanmasını və qalay çöküntülərinin xırda kristallik quruluşunu təmin edir. Stannat elektrolitlərdən olan yaxşı keyfiyyətli çöküntü yalnız yuxarı temperaturalarda alınır (60-70°C), otaq temperaturunda isə katodda məsələlər əmələ gəlir.

Qalaydan olan anodlar cərəyan sıxlığının aşağı qiymətlərində ən çox ikivalentli ionlar əmələ gətirərək əriyirlər, çünki dördvalentli qalay ionlarına nisbətən ikivalentli ionlar üçün daha kiçik müsbət anod potensialları xarakterikdir. Dördvalentli qalay ionlarının əmələ gəlməsilə anodların əriməsi üçün cərəyanın yuxarı anod sıxlığını saxlamaq vacibdir. Bu zaman anodlar passivləşməyə məruz qalır və qalayın qızılı rəngli oksidlərinin nazik təbəqəsi ilə örtülür. Əriməyən anodlardan da istifadə edilir və bu zaman elektrolit stannat əlavə etməklə hazırlanır.

Son zamanlar parıltılı qalay örtük tətbiq olunur, bu örtüyü tərkibində üzvi maddələrin xüsusi emal olunmuş əlavələri olan sulfat məhlulundan alırlar. Belə örtük daha yaxşı dekorativ xarici formaya malikdir, daha az məsələli və uzunömürlüdür.

İşin məqsədi – qalaylanma prosesi ilə tanış olmaq, elektrolitin tərkibinin və elektrolizin rejiminin polyarizasiya əyrilərinə təsirini, örtüklərin keyfiyyətini və cərəyana görə çıxımı öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Təcrübələr tərkibi cədvəl 4.1-də verilmiş elektrolitlər iştirakında aparılır. Polyarizasiya ayriləri qalvanik-statistik rejimdə çəkilir. Bütün təcrübələrdə qalaydan hazırlanmış anodlardan istifadə edilir. Elektrolit №3-ə anodları cərəyan altında yükləyirlər, bu o məqsədlə edilir ki, qızılı-sarı rəngli passiv nazik təbəqə yaransın.

Elektroliz üçün quraşdırma sxemi *I əlavədə* verilmişdir. Po-lad lentdən hazırlanmış $2,0 \times 2,5$ sm ölçülü nümunələrin hazırlanmasını *II əlavədə* təsvir olunmuş metodika üzrə aparılır.

Təcrübə 1. Turşu elektrolitlərində səthi-aktiv maddələrin qalaydan hazırlanmış örtüklərin katod polyarlaşmasına, örtüyün keyfiyyətinə və quruluşuna təsirini öyrənmək.

Otaq temperaturunda və cərəyanın sıxlığı $200-300$ A/m² qiymətində, elektrolit №1 və №2-dən alınmış 10 mkm qalınlıqlı qalayın çöküntüləri vizual müqayisə edilir, polyarizasiya ayrilərinə əsasən, fərqlər izah edilir.

Cədvəl 4.1. Qalaylanma elektrolitlərinin tərkibi (qr/dm³)

Elektrolitin nömrəsi	SnSO ₄	H ₂ SO ₄	OC-20	Sintanol DS-10 (ml/l)	Texniki formalin (ml/l)	Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O	Texniki NaOH (sərb.)	Staneks 3H3 (sm ³ /dm ³)	CH ₃ COONa	Parıltı yarıdan Limesda Sn-2
1	54	50-100	2-5	-	-	-	-	-	-	-
2	54	50-100	-	-	-	-	-	-	-	-
3*	-	-	-	3-5	-	28-90	7-15	-	10-20	-
4	25-40	80-100	-	-	10-20	-	-	5-7	-	-
5*	35-45	120-180	-	5-15	3-5	-	-	-	-	5-10

* Elektrolit QOST 9.305-84-ə daxil edilmişdir.

Təcrübə 2. Qələvi elektrolitin temperaturunun qalaydan hazırlanmış örtüklərin keyfiyyətinə təsirini araşdırmaq.

Otaq temperaturunda və 60-80°C temperaturlarda elektrolit №3-dən qalayın çöküntüləri alınır. Hər iki halda cərəyanın katod sıxlığı 100 A/m^2 , çöküntünün qalınlığı isə 10 mkm -dir. Cərəyanın anod sıxlığı isə 200-300 A/m^2 -dir (anodların sahələri ilə nizama salınır).

Təcrübə 3. Cərəyan sıxlığının (50, 150, 300 A/m^2) cərəyanaya görə çıxıma təsirini tədqiq etmək.

Təcrübə elektrolit №3 iştirakında 60-80°C temperaturda aparılır. Elektrolizin müddəti müvafiq olaraq 90, 25 və 15 *dəq*-dir. Kulonometrin katodu üzərində cərəyan sıxlığı 50-100 A/m^2 intervalında olmalıdır.

Təcrübə 4. Anod potensiallarının cərəyan sıxlığından və qələvinin qatılığından asılılığını araşdırmaq. Təcrübə elektrolit №3-də cərəyanın 10-50 A/m^2 sıxlıqlarında aparılır; sərbəst qələvinin qatılığı 0,25 mol/dm^3 (10 qr/dm^3) və 0,5 mol/dm^3 -dir (20 qr/dm^3); elektrolit məhlulunun temperaturu 60-80°C-dir. Qalaydan hazırlanmış anodlu potensialların ölçülməsi üçün standart oyuqdan istifadə edilir.

Təcrübə 5. Çöküntünün məsaməliliyinin və qoruyuculuq qabiliyyətinin örtüyün qalınlığından asılılığını öyrənmək.

Nümunələrin qalaylanması elektrolit №2-də elektrolizin optimal şəraitində (200-300 A/m^2) layın 2 və 10 mkm qalınlığında aparılır. Məsaməlilik *V.4 əlavədə*, müdafiə qabiliyyəti isə *V.5 əlavədə* şərh olunmuş metodika üzrə təyin edilir. Cərəyan sıxlığının 600 A/m^2 qiymətində, elektrolit №4 və ya №5-dən olan qalaydan parıltılı örtük alana kimi təcrübə təkrar edilir (CÇ-1 65 %-ə bərabər qəbul edərək).

Təcrübə 6. İkivalentli qalay ionlarının stannat elektrolitində örtüyün keyfiyyətinə təsirini tədqiq etmək.

Elektrolit №3-ə (100 sm^3 -luq ayrıca qabda) 0,1-0,2 qr/dm^3

hesabı ilə natrium stannit – Sn^{2+} əlavə edilir və cərəyanın katod sıxlığı $i_k = 100 A/m^2$ olduqda çöküntü alınır. Örtüyün qalınlığı 10 *mkm*-dir. Hidrogen peroksid əlavə edilir və təcrübə təkrarlanır.

Təcrübə 7. Qalaydan dekorativ örtük – «kristallit» almaq.

İki bürünc (latun) nümunə qabaqcadan sumbata kağızı ilə təmizlənir, vyana əhəngi ilə yağsızlaşdırılır və soyuq suda yuyulduqdan sonra qalınlığı 3 *mkm* olan qalayla örtülür. Nümunələrdən biri elektrolit №2-də $i_k = 200 - 300 A/m^2$ və 20°C, digəri elektrolit №3-də $i_k = 100 A/m^2$ və 65-70°C-də elektroliz edilir. Bundan sonra nümunələr mufel sobasında 270°C-də 5 *dəq* ərzində küləşi-sarı rəng alınana qədər əridilir.

Əridilmiş nümunələr otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra vyana əhəngi ilə işlənir və 10 *dəq* ərzində (PAV aşağı tərkibli elektrolit №2-də) birinci qalaylanmaya nisbətən 7-10 dəfə az cərəyan sıxlığında qalayla örtülür.

Təcrübə 8. Parıltı yaradan əlavələrin qalaylı örtüyün keyfiyyətinə təsirini öyrənmək və katod cərəyanının qalayın parıltılı çöküntüləri alınan sıxlıq intervalını təyin etmək.

Təcrübə elektrolit №4-də, aydın görünən katodlu künc oyuqda, otaq temperaturunda və qarışdırılaraq aparılır. Oyuğun təsviri *VI əlavədə*, katodların hazırlanma şərtləri *II əlavədə* verilmişdir. Nümunələr çəkilir. Qalay, mis və ya bürünc nümunələr üzərinə cərəyanın orta – 100-200 A/m^2 sıxlığında 30 *dəqiqə* ərzində çökdürülür. Kalibrli müqavimətlərin köməyi ilə katodun hər bir bölməsində cərəyan sıxlığı təyin edilir. Örtüklərin parıldama dərəcəsi fotometrle ölçülür (bax: *V.2 əlavəyə*). Alınmış qiymətlər əsasında parıltı dərəcəsinin cərəyanın katod sıxlığından asılılıq cədvəli tərtib edilir (cədv. 5.2-nin formasına görə) və qrafik şəklində verilir.

İŞ №5. ELEKTROKİMYƏVİ MİSLƏMƏ

Mis elektriktromüsbət metaldır ($E_{Cu^0/Cu^{2+}}^0 = 0,337 V$), buna görə də mis örtüklər poladın korroziyadan elektrokimyəvi müdafiəsini təmin etmir. Mis və dəmir arasında böyük potensiallar fərqi olduğundan sonuncunun örtülməmiş hissələri sürətlə paslanır. Digər tərəfdən, misi sərbəst örtük kimi tətbiq etmək olmaz, çünki o, havada əsasi karbonat duzların təbəqəsi ilə örtülür. Kifayət qədər böyük qalınlıqda mis örtüklər (9-36 *mkm*) başqa metallarla örtülməzdən əvvəl layaltı kimi istifadə edilir. Buna görə də məsaməliliyin azalmasına və korroziyaya qarşı dözümlülüyn artmasına, həmçinin nadir və qiymətli metalların (nikel, gümüş və s.) qənaət olunmasına nail olunur.

Mis örtüklərdən polad detalların səthinin ayrı-ayrı hissələrinin sementləşmədən qorunması, bir-birinə bağlanmış detalların sürtülməsinin qarşısının alınması və başqa məqsədlər üçün də istifadə edilir.

Mislənməni turşu (sulfat, borflüorid) və qələvi (sianid, difosfat, etilendiamin, ammiakat) elektrolitlərdən hazırlayırlar. Daha geniş yayılmış elektrolitlər sulfat, sianid və difosfat elektrolitləridir.

Sulfat elektrolitləri. Sulfat elektrolitlər tərkibinə görə sadə, davamlı və ucuzdur, katod cərəyanının sıxlığının ($1000 A/m^2$ -ə qədər və elektrolitin qarışığı zamanı daha çox) tətbiqinə imkan verir, cərəyana görə yüksək, nəzəri qiymətə yaxın çıxımla sıx, hamar çöküntülər yüksək qiymətləri əmələ gətirmək imkanına malikdir.

Elektrolitin çatışmayan cəhətləri bunlardır: aşağı yayılma qabiliyyəti, sink, polad, başqa elektromənfi metallardan və ərintidən hazırlanmış detalların bilavasitə mislənməsinin mümkünsüzlüyü. Sonuncu çatışmayan cəhət onunla izah olunur ki, misə nisbətən, daha yüksək mənfə potensiala malik me-

tal misı məhluldan sıxışdırıb çıxarır. Bu işə öz növbəsində misin əsas metallarla davamsız əlaqələnməsinə səbəb olur.

Elektrolitin elektrik keçiriciliyini artırmaq (uyğun olaraq yayılma qabiliyyətini də), misin birvalentli ionlarının yığılmasını qabaqcadan bildirmək və Cu_2SO_4 , $CuSO_4$ hidrolizinin əngəllənməsi üçün sulfat elektrolitlərə $0,5 - 0,75 \text{ mol} / \text{dm}^3$ H_2SO_4 daxil edilir. Bundan başqa, sulfat turşusu Cu^{2+} -in aktivliyini azaltmaqla, katod polyarizasiyasını artırır ki, bu da daha çox xırda kristallik mis örtüyün yaranmasına gətirib çıxarır.

Mis anodlar elektrik cərəyanının təsiri altında Cu^{2+} -in yaranması ilə əriyir. Lakin məhlulda kifayət qədər az miqdarda Cu^+ ionları da ola bilər (bax: iş №19). Katodda əsasən Cu^{2+} ionları metala qədər yüksüzləşir. Bununla yanaşı, yüksək temperaturda və cərəyanın sıxlığının aşağı qiymətlərində Cu^{2+} ionlarının $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$ sxemi üzrə tam olmayan bərpası mümkündür, bunun nəticəsində isə metalın cərəyana görə çıxımı aşağı düşür.

Bilavasitə vannadan parıltılı mis örtüklərin, onların sonrakı cilalanması olmadan, alınması üçün sulfat elektrolitinə belə maddələr daxil edilir: 2,5(2,7) – disulfonaftalin turşusu ($0,5 \text{ qr} / \text{dm}^3$) ilə birlikdə çox az miqdarda ($0,005-0,05 \text{ qr} / \text{dm}^3$) tio-karbamid; müxtəlif firma əlavələri də (məsələn, LTİ, BS-1, BS-2) geniş tətbiq olunur.

Sianid elektrolitləri. Sianid elektrolitlərdə birvalentli mis ionları şəklində kompleks anionların – $Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$ və s. tərkibinə daxil olur. Metalın ayrılması kompleks anionun katodda bilavasitə bərpası nəticəsində baş verir, bunun üçün böyük aktivləşmə enerjisi tələb olunur. Buna görə də sianid elektrolitlərdə katod polyarizasiya kəskin surətdə müşahidə olunur, bu da xırda kristallik quruluşlu çöküntülərin əmələ

gəlməsinə şərait yaradır. Sianid elektrolitləri misi polad, sink və onların ərintiləri üzərinə bilavasitə çökdürməyə imkan verir, çünki elektrik çökmə potensialının yüksək mənfi qiyməti olduğuna görə, bu elektrolitlərdən misin kontakt ayrılması baş vermir və elektrokimyəvi örtük əsasla metalla möhkəm birləşir.

Sianid elektrolitlərin çatışmayan cəhətlərinə aiddir: natrium (kalium) sianidin havanın CO_2 -i ilə qarşılıqlı təsiri və sianid hidrogenin ayrılması nəticəsində bu elektrolitlərin tərkibinin zəhərli, dayanıqsız olması; natrium (kalium) sianidə görə elektrolitin tez-tez düzəldilməsinin vacibliyi; az yol verilən katod sıxlığı cərəyanının və turşu elektrolitdəkinə nisbətən, cərəyan üzrə çox aşağı çıxım; anodların passivləşməyə meyilliyi. Sianid elektrolitlərdə sərbəst natrium (kalium) sianidin çox olması vacibdir, bu, kompleks birləşmənin dayanıqlığının təmin olunması, çöküntülərin quruluşunun yaxşılaşdırılması, elektrolitin yayılma qabiliyyətinin artırılması və anodların passivləşməsinin aradan götürülməsi üçün lazımdır. Lakin sianidin həddən artıq çox olmasına yol vermək olmaz, çünki misin katod cərəyanına çıxımı kəskin surətdə aşağı düşür. Anodların aktivatoru əvəzinə elektrolitə seqnet duzu və rodanidlər daxil edilir.

Difosfat elektrolitləri. $pH > 8$ olduqda, mis əsasən kompleks anion – $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ şəklində difosfat (pirofosfat) elektrolitində olur. Bu elektrolitdə sianid elektroliti ilə müqayisədə katod polyarizasiyası aşağıdır. Çöküntünün keyfiyyətinə və yayılma qabiliyyətinə görə elektrolit sulfat və sianid arasında aralıq vəziyyət tutur. Katod cərəyanına görə çıxım 100 %-ə yaxın olur.

Kompleks birləşmənin dayanıqlılığı və anod polyarizasiyasının aşağı düşməsi üçün difosfatın çox olması vacibdir.

NO_3^- ionunun NH_4NO_3 şəklində difosfat elektrolitə daxil

edilməsi katod cərəyanı sıxlığının yol verilən qiymətinin yuxarı həddini artırır, metalın paylanması yaxşılaşdırır. Belə ki, katod cərəyanının sıxlığı artdıqca, misin cərəyana görə çıxımı azalır, bu NO_3^- ionlarının bərpasına sərf olunan cərəyanın artması nəticəsində olur.

Misin çöküntüləri poladla heç də həmişə möhkəm birləşmirlər, bu, başlıca olaraq, onunla izah olunur ki, difosfat elektrolitdə misin səthi passivləşir. Katod çöküntülərinin möhkəm birləşməsinə təmin etmək üçün $pH = 1$ və katod cərəyanının sıxlığı $800-1200 A/m^2$ olduqda nikelləmənin sulfat və ya xlorid elektrolitində poladın qısamüddətli (0,3-0,5 *dəq.*) katod emalı aparılır. Poladın səthini misin nazik təbəqəsi ilə qabaqcadan örtmək də olar, belə mis isə otaq temperaturunda, 0,5-2,0 *dəq* ərzində, katod cərəyanının sıxlığı $100-200 A/m^2$ olduqda, $P_2O_7^{4-}$ (sərb.) yüksək qatılıqlı, misin miqdarına görə durulaşdırılmış difosfat məhlulundan götürülür.

İşin məqsədi – mislənmə prosesi ilə tanışlıq, elektrolitin tərkibinin və elektroliz rejiminin misin cərəyana görə çıxımına təsirlərini araşdırmaq, katod və anodun potensiallarını, mis örtüklərin keyfiyyətini (xarici görünüşünə görə) və fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Təcrübələr tərkibi cədvəl 5.1-də verilmiş elektrolitlər iştirakında aparılır.

Elektrolizin aparılması üçün lazım olan qurğunun əsas sxemi və təcrübədən qabaq katodların hazırlanması *I* və *II əlavələrdə* verilmişdir. Müəllimin göstərişi əsasında 1-3 və ya 4, 5, 7 və ya 2-4 və ya 3, 4, 6 təcrübələri aparılır (məşğələlərin müddəti 6 *saat* olduqda).

Cədvəl 5.1. Mislənmə elektrolitlərinin tərkibi və elektroliz prosesinin aparılma şəraiti

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, qr/dm^3						pH	Temperatur, °C	Cərəyanın katod sıxlığı, A/m^2
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	H_2SO_4	NH_4NO_3	$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	LTİ (sm^3/dm^3)	BS-1 və ya BS-2			
1	150-250	-	-	-	-	-	-	-	-
2*	150-250	50-70	-	-	-	-	-	25-45	100-800
3*	180-240	50-65	-	-	-	4-6	0,03-0,1	18-28	50-1100
4	200-220	50-70	-	-	1-5	-	0,03-0,06	18-25	200-300
5	70-90	-	20	330-380	-	-	8,5-9,0	50	50-300
6	70-90	-	-	330-380	-	-	8,5-9,0	50	50-300

Təcrübə 1. a) elektrolit №1 və №2-də 20°C temperaturda məhlulun turşuluğunun mis örtüklərin keyfiyyətinə; b) 20, 80°C temperaturda elektrolit №2-də temperaturun misin keyfiyyətinə və cərəyana görə çıxıma (katodlar çəkilir); c) katodun materialının elektrolit №2-də 20°C temperaturda alınmış mis çöküntülərinin keyfiyyətinə və birləşməsinin möhkəmliyinə təsirinin tədqiq edilməsi.

a) və b) çalışmalarında misdən və ya bürüncdən, c) çalışmasında isə poladdan hazırlanmış müəyyən, məsələn, 2×5 sm ölçülü katodlardan istifadə edilir.

* Elektrolit QOST 9.305-84-ə daxil edilmişdir.

Dövrəyə ardıcıl olaraq dörd elektrolizer qoşulur, bu elektrolizərlərdən biri termostata yerləşdirilir. Katod cərəyanının sıxlığı 200 A/m^2 -dir. Mis örtüyün hesablanmış qalınlığı 10 mkm -dir. Elektrolit №2 ilə elektrolizərdən 20°C temperaturda və katod cərəyanının sıxlığı 200 A/m^2 olduqda kulonometr kimi istifadə edilir. Birləşmənin möhkəmliyi *V.6 əlavədə* təsvir olunmuş metodika üzrə təyin edilir. Alınmış nəticələrin müqayisəli qiyməti verilir.

Təcrübə 2. Katod cərəyanının sıxlığının və qarışığın mis örtüyün keyfiyyətinə təsirini öyrənmək.

Təcrübələri elektrolit №2-də, sökülüb-yığıla bilən katodlu künc oyuqda, 20°C temperaturda və katod cərəyanının orta sıxlığı $400\text{-}500 \text{ A/m}^2$ olduqda, sıxılmış hava qarışığı iştirakında və yaxud onsuz aparılır. Katodlar misdir (bürüncdür). Mis örtüyün hesablanmış qalınlığı 10 mkm -dir. Oyuğun təsviri *VI əlavədə*, katod-bölmələrin hazırlanması isə *II əlavədə və iş №21-də* verilmişdir (katodları çəkmək lazım deyil). Elektroliz prosesində gərginlik düşgüsü dərəcələnməmiş müqavimətlərdə ölçülür və aydın görünən katodun hər bir bölməsində cərəyanın orta sıxlığı hesablanır. Ölçmələrin nəticələri cədvəl 5.2-də yazılır. Elektrolizdən sonra katodlar su ilə yuyulur, qurudulur və mikroskop, məsələn MİM-7, altında yoxlanılır. Cərəyanın yol verilən sıxlıqlarının intervalı və bu intervala qarışığın təsiri haqqında nəticə çıxarılır.

Təcrübə 3. Parıltı yaradan əlavələrin mis örtüyün keyfiyyətinə təsirini öyrənmək.

Təcrübəni elektrolit №3 və ya №4-lə (müəllimin göstərişi əsasında), aydın görünən katodlu künc oyuqda, 20°C temperaturda və katod cərəyanının orta sıxlığı $100\text{-}300 \text{ A/m}^2$ olduqda aparılır. Misi cilalanmış və cilalanmamış mis və yaxud bürünc nümunələr üzərinə çökdürülür. Örtüyün hesablanmış qalınlığı 10 mkm -dir.

Kalibrli müqavimətlərin köməyi ilə hər bir bölmədə cərəyan-

nın orta sıxlığını təyin edilir. Nəticələri cədvəl 5.2-yə yazılır. Örtüyün parıldama dərəcəsinə fotometrin vasitəsilə müəyyən edilir (bax: V.2 əlavə). Parıltı yaradan əlavələrin təbiətinin və katod səthinin hazırlanmasının mis örtüyün keyfiyyətinə təsiri haqqında nəticə çıxarılır. Parıldayan mis örtüklərin alınması zamanı cərəyanın katod sıxlıqlarının intervalını təyin edilir. Parıltı dərəcəsinin katod cərəyanının sıxlığından asılılıq qrafiki qurulur.

Cədvəl 5.2. Sulfat elektrolitdə ölçmələrin nəticələri. Elektrolit №...; təcrübənin başlanğıcında temperatur... °C; təcrübənin sonunda temperatur... °C; katod cərəyanının orta sıxlığı $i_{or} = \dots A/m^2$; n -ci bölmənin sahəsi $S_n = \dots m^2$; cərəyan $I_{\text{üm}} = i_{or} S_n \cdot t = \dots A$; elektrolizin müddəti $\tau = \dots$ dəq.

Sistemin parametrləri	Katodun bölmələrinin nömrəsi				
	1	2	3	4	5
Kalibrli müqavimətdə gərginliyin düşməsi, $\Delta U_n, mV$					
Bölmədə cərəyan*, $I_n = \Delta U_n / r, mA$					
Bölmədə cərəyan sıxlığı, $i_n = \frac{I_n}{S_n}, A/m^2$					
Örtüyün keyfiyyəti					

Təcrübə 4. Katod cərəyanının sıxlığının, NH_4NO_3 əlavəsinin misin keyfiyyətinə və cərəyanə görə çıxımına təsirini difosfat elektrolitində araşdırmaq.

Təcrübə elektrolit №5 və №6 ilə 50°C temperaturda və katod cərəyanının sıxlığının 100-150 A/m^2 qiymətlərində polad nümunələr üzərində aparılır. Polad nümunələr cərəyan altında çəkilir və ya işin girişində təsvir olunmuş xüsusi, qabaqcadan aparılan hazırlıqdan keçirilir.

* $\sum I_n I_{\text{üm}}$ -ə uyğun olmalıdır.

Dövrə kulonometr və aydın görünən katodlu iki elektroli-zer ardıcıl olaraq qoşulur. Katodların – bölmələrin elektrolizə qədər, elektrolizdən sonrakı hazırlığı *II əlavədə* və *iş №1-də* verilmişdir. Katodların – bölmələrin çəkilməsini onları qa-baqcadan hazırladıqdan sonra aparılır. Mis örtüyün hesab-lanmış qalınlığı *5 mkm*-dir.

Təcrübə zamanı dərəcələnməmiş müqavimətlərdə gərginliyin düşməsi ölçülür və aydın görünən katodun hər bir bölməsində cərəyanın orta sıxlığı hesablanır. Ölçmələrin nəticələri cədvəl 5.3-ə yazılır.

Cədvəl 5.3. **Difosfat elektrolitdə ölçmələrin nəticələri.** Elektrolit №...; təcrübənin başlanğıcında temperatur... °C; təcrübənin sonunda temperatur... °C; katod cərəyanının orta sıxlığı $i_{or} = \dots A/m^2$; bölmənin sahəsi $S_n = \dots m^2$; cərəyan $I_{üm} = i_{or} S_n \cdot t = \dots A$; keçən elektrikin miqdarı $m_{Cu} / g_{Cu} = \dots A \cdot saat$.

Sistemin parametrləri	Katodun bölmələrinin nömrəsi				
	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6
Kütləsi, <i>qr</i> : elektrolizə qədər katodun elektrolizdən sonrakı katodun çökdürülmüş metalın m_{Cu}					
Elektrikin nəzəri miqdarı $q_n = \frac{m_{Cu}}{g_{Cu}}, A \cdot saat$					
Kalibrli müqavimətdə gərginliyin düşməsi, $\Delta U_n, mV$					
Bölmədə cərəyan*, $I_n = \Delta U_n / r, mA$					

* $\sum I_n$ $I_{üm}$ -ə uyğun olmalıdır.

1	2	3	4	5	6
Bölmədə cərəyan sıxlığı, $i_n = I_n / S_n, A / m^2$					
Bölmədən keçən elektrikin miqdarı $q_{fakt} = I_n \tau, A \cdot saat$					
Cərəyana görə çıxım $CC = \frac{q_n}{q_{fakt}} \cdot 100\%$					
Örtüyün keyfiyyəti					

Difosfat elektrolitində mis anodların passivləşməsini aradan qaldırmaq üçün cərəyanın anod sıxlığı 100-150 A/m^2 intervalında saxlanılır.

Misin cərəyana görə çıxımının katod cərəyanının sıxlığından asılılıq qrafiki qurulur. Bu zaman hər bir elektrolit üçün cərəyanın yol verilən katod sıxlığının yuxarı həddini göstərmək lazımdır. Polad katodun qabaqcadan hazırlanma üsulundan asılı olaraq, mis örtüyün əsasla birləşməsinin möhkəmliyi təyin edilir (bax: V.6 əlavə).

Təcrübə 5. Qalınlığın mis örtüyün məsaməliliyinə və müdafiə qabiliyyətinə təsirini öyrənmək.

Mis örtüyü elektrolit №5-dən xüsusi hazırlanmış (bax: işin giriş hissəsinə) polad katodlar üzərinə katod cərəyanının sıxlığı 200 A/m^2 və temperatur 50°C olduqda çökdürülür. Örtüyün qalınlığı 1,0; 5,0 və 10,0 mkm -dir. Elektrolizin vaxtını hesablayan zaman misin cərəyana görə çıxımı haqqında təcrübə 4-dən alınmış məlumatlardan istifadə edilir.

Katodlar əvəzinə katod ştanqına bərkitmək üçün əlavə cərəyan daşıyıcılı, 2×5 sm ölçülü nümunələri tətbiq etmək olar. Katod ştanqına üç nümunə asılır. Cərəyanı üç nümunənin elektrolitə yüklənmiş səthinə görə götürülür. 1 mkm qalınlıqlı mis örtüyün çökməsi üçün lazım olan vaxt ərzində nümunələrdən biri çıxarılır, cərəyan iki nümunənin səthinə uyğun olan

qiymətə qədər azaldılır və s. Elektrolizdən sonra nümunələr su ilə diqqətlə yuyulur və qurudulur.

Örtüklərin məsələliliyi və müdafiə qabiliyyətini əlavə V.4 və V.5-də verilmiş metodikaya görə təyin edilir.

Təcrübə 6. Elektrolit №№2, 3 (və ya 4), 5-də (və ya 6) misin ayrılmasının katod polyarizasiya əyrisinin qurulması.

Polyarizasiya əyrisinin şəklini qalvanostatistik (qalvanodinamik) rejimdə, katod cərəyanının sıxlığı 0-dan 500-1200 A/m^2 -ə kimi qiymətlərində, elektrolitin təbiətindən asılı olaraq çəkilir (bax: cədvəl 5.1). Katod cərəyanının sıxlığının dəyişilmə intervalı (və ya cərəyanın qoyulma sürətini) müəllim tərəfindən müəyyən edilir. Katod polyarizasiya əyrilərini $E_k = f(i_k)$ koordinatlarında bir qrafik üzərində qurulur.

Alınmış məlumatlardan misin elektrik çökməsi zamanı elektrolitin təbiətinin (sulfat və difosfat) və parıltı yaradan əlavələrin polyarizasiyaya təsiri haqqında nəticələr çıxarılır.

Təcrübə 7. Elektrolit №№2 və 5-də, potensiodinamik rejimdə, mis elektrodda anod polyarizasiya əyrilərinin qurulması.

Potensialın qoyulma sürəti və cərəyanın diapazonu müəllim tərəfindən müəyyən edilir. Polyarizasiya əyrilərini $E_a = f(i_a)$ koordinatlarında göstərilir və alınmış nəticələrə şərh verilir.

İŞ №6. ELEKTROKİMYƏVİ NİKELLƏMƏ

Nikel elektromənfı metaldır (standart elektrod potensialı $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 V$), lakin passivləşməyə meyilli olduğuna görə, atmosferin, qələvilərin və bəzi turşuların təsirinə qarşı daha çox müsbət potensiala və kifayət qədər davamlılığa malikdir. Dəmirlə qalvanik cütükdə nikel katoddur, deməli, əsas metalı (poladı) korroziyadan yalnız açılmış sahələr olmadıqda və bəzən də örtüklü halda etibarlı qoruyur.

Nikelləmə üçün sulfat-xlorid, sulfamat, borflüorid, xlorid elektrolitləri tətbiq edilir. Bunlardan daha çox yayılanı sulfat-xlorid elektrolitləridir.

Nikelin elektroçökməsi əhəmiyyətli dərəcədə katod və anod polyarlaşmasına səbəb olur.

Katod və anod prosesləri hidrogen ionlarının qatılığına qarşı çox həssasdır, bu qatılıq pH 2,8 – 5,8-ə uyğun olmalıdır. Katod üzərində nikellə yanaşı həmişə hidrogen də ayrılır. Məhlulun həcmində pH -in qiyməti (pH_0) azaldıqda, nikelin cərəyana görə çıxımı aşağı düşür, pH_0 -in yüksək qiymətlərində isə 95-96 % təşkil edir. Hidroksoniumun ionlarına görə difuziya məhdudiyətləri olduğundan katodyanı layda (pH_s) pH -in qiyməti böyükdür, nəinki pH_0 -in. pH elə qiymətlərə çata bilər ki, bu qiymətlərdə nikelin hidroksidləri və əsas duzları əmələ gəlir. Bu duzlar katod çöküntüsünə daxil olur və onun keyfiyyətini aşağı salır. pH -in sabitliyini saxlamaq və katodyanı layda nikelin hidroksoniumun əmələ gəlməsini aradan qaldırmaq üçün nikelləmə elektrolitinə əlavələr daxil edilir ki, onlar da elektrolitə bufer xassələri verir (məsələn, bor turşusu). Daha effektiv bufer əlavələri bəzi doymuş dikarbon turşularıdır, belələrindən kəhrəba turşusu $-(CH_2)_2(COOH)_2$ və ya nikelin asetatı $-Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ola bilər.

Katod cərəyanının sıxlığının yüksək qiymətlərində nikelləmə üçün yuxarı temperaturda (50-60°C), pH_0 qiyməti aşağı olan (2,0-3,5), elektrolitlər (özlərində effektiv bufer əlavələrini saxlayan) və elektrolit qarışıqları tətbiq edilir.

Nikelləmə elektrolitlərinin elektrik keçiriciliyini artırmaq üçün qələvi metalların duzları daxil edilir, lakin cərəyanın yüksək sıxlıqlarında katodyanı layın qələvililiyi artdığından, bu duzlar nikel çöküntüsünün keyfiyyətinin aşağı düşməsinə səbəb ola bilər.

Nikelin cərəyanına görə çıxımı elektrolitin turşuluğundan başqa bufer əlavəsinin təbiətindən və temperaturdan asılıdır; temperatur çoxaldıqca nikelin cərəyanına görə çıxımı artır.

Anod prosesinin xüsusiyyəti – nikel anodlarının asanlıqla passivləşməsidir. Məhlulda hidrogen ionlarının qatılığını artırmaqla, passivləşməni aradan qaldırmaq olar. Lakin bu, nikelin katod cərəyanına görə çıxımının azalmasına səbəb olur. Buna görə də, adətən, anodların aktivləşməsi üçün elektrolitə $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ və ya $NaCl$ şəklində xlorid-ion daxil edilir.

Elektrolitdə xüsusi əlavələr olduqda bilavasitə elektrolitdən, sonradan cilalanma olmadan da, parıltılı nikel çöküntülərini almaq olar. Parıltı yaradan əlavələrdən başqa, xüsusi hamarlaşdırıcı üzvi əlavələr də geniş tətbiq olunmağa başladı.

Pitinqi aradan götürmək üçün nikelləmə elektrolitinə rütubətləndirici tipli səthi-aktiv maddələr, məsələn natrium laurilsulfat, NIA-1 əlavəsi və s. əlavə edilir.

Nikelləmə elektrolitləri bəzi metalların, məsələn mis, sink, dəmir, qurğuşunun aşqarları ilə çirklənməyə qarşı çox həssasdırlar. Bu metallar məhlulda çox az miqdarda olduqda belə, onların zərərli təsiri özünü göstərir. Mis daha elektromüsbət metal kimi, nikelə nisbətən, katodda xüsusilə çox ayrılır. Çünki məhlulda mis az miqdarda olduqda, mis ionlarının yüksüzləşməsi son hədd cərəyanda baş verir, onda çöküntülər məsaməli alınır. Buna görə də nikelləmə elektrolitində misin qatılığı $0,01 \text{ qr} / \text{dm}^3$ -i aşmamalıdır. Elektrolit məhlulu katod cərəyanı sıxlığının aşağı qiymətlərində və məhlulun yuxarı turşuluğunda, sabit cərəyanla işlənilərək misdən azad edilir.

Analoji hadisə elektrolitə sink salınan zaman müşahidə olunur, bu isə katodda qara ləkə və zolaqlar şəklində məsaməli çöküntülərin əmələ gəlməsinin səbəbidir. Sinkin yol verilən qatılığı təxminən $0,007 \text{ qr} / \text{dm}^3$ -dir.

Sinklənmədə olduğu kimi, elektrokimyəvi nikelləmə zama-

nı da xırda detalların örtülməsi üçün fırlanan zıncırovlu və ya barabanlı elektrolizerlər geniş tətbiq edilir.

Məmulatın səthinin möhkəmliyini artırmaq məqsədilə elektrokimyəvi kompozit örtüklər (EKÖ) tətbiq olunur. Bu örtüklərə ikinci fazanın hissəcikləri daxil edilməklə, əsasında nikel durur, ikinci fazanın rolunu oksidlər, karbidlər, nitridlər və metalların başqa birləşmələri yerinə yetirir, məsələn, silisium nikel-karbid EKÖ, ikinci fazanın hissəciklərinin ölçüsü 3-10 *mkm*-dir. Belə örtüklər mikrobərkliyin, möhkəmlikləri həddinin, dağılma dayanıqlılığının, həmçinin müdafiə qabiliyyətinin yüksək qiymətlərinə malikdir.

İşin məqsədi – elektrokimyəvi nikelləmə prosesi ilə tanışlıq; nikel örtüklərin və əsasında nikel olan EKÖ-in keyfiyyətini (xarici görünüşünə görə) və bəzi fiziki-kimyəvi xassələrini tədqiq etmək; baraban tipli elektrolizerdə nikelləmə prosesinin xüsusiyyətlərini öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Təcrübələr tərkibi cədvəl 6.1-də verilmiş elektrolit məhlullarında aparılır.

Elektrolizə başlamazdan qabaq *pH*-metrin köməkliyi ilə tədqiq olunan elektrolitlərin turşuluğunu təyin edilir. Əgər vacibdirsə, elektrolitlər sulfat turşusunun 1 *N* məhlulu əlavə edilməklə, *pH*-in verilmiş qiymətlərinə qədər turşulaşdırılır, elektrolit №4-ü isə qatılaşdırılmış xlorid turşusu ilə turşulaşdırılır; axırını halda filtirdən keçirməklə qızdırma zamanı elektroliti nikel karbonatı ilə qələviləşdirilir. Elektrolizdən sonra yenidən elektrolitlərin turşuluğunu təyin edilir. Elektroliz prosesində elektrolitlərin temperaturuna nəzarət edilir.

Elektrolizin aparılması üçün lazım olan qurğunun rəsmi sxemi əlavə 1-də göstərilmişdir. Elektrolizdən qabaq katodların hazırlanması əlavə 11-də verilmişdir. Təcrübə 1-3-ü aydın

görünən beş bölməli, mis və ya bürünc folqadan hazırlanmış katodlu künc oyuqda aparılır. Oyuğun təsviri *əlavə VI-da*, katod-bölmələrin hazırlanması isə *əlavə II-də* və *iş №1-də* verilmişdir.

Aydın görünən katodlu oyuqda cərəyana görə çıxımı təyin edən zaman kompakt örtüklərin alınması, dövredə və katodun hər bir bölməsində cərəyanın sabitliyi zəruri şərtlərdir. Sabit cərəyanın stabiləşdirici mənbəyini tətbiq etməklə və cərəyanın sıxlığını seçməklə buna nail olmaq olar. Cərəyanın sıxlığını elə seçmək lazımdır ki, katodun bütün səthi boyunca yaxşı keyfiyyətli nikel örtük alınsın.

Müəllimin göstərişi ilə (məşğələnin müddətindən asılı olaraq) birdən altıya qədər təcrübələr aparılır, məsələn 1, 3 və 5 və ya 4, 6 və ya 2, 7, məşğələnin müddəti 6 saatdır.

Cədvəl 6.1. Nikelləmə elektrolitlərinin tərkibi və elektrolizin rejimi

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, qr/dm ³								
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	$NaCl$	H_3BO_3	Kəhrəba turşusu	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	KF və ya NaF
1*	230-320	40-60	-	-	25-40	-	-	-	-
2	230-320	40-60	-	-	25-40	-	-	-	-
3	250-300	25-30	-	-	-	28-32	-	-	-
4	-	25-30	170-185	-	-	-	-	-	-
5*	250-300	-	-	10-15	25-40	-	-	-	5-6
6*	230-320	30-60	-	-	30-40	-	-	-	-
7*	240-360	25-45	-	-	30-40	-	-	-	-
8	170-180	25-30	60-65	-	-	-	-	-	-
9*	130-180	-	-	8-15	30-40	-	15-25	50-80	-

Cədvəl 6.1-in davamı

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, qr/dm ³							pH	Temperatur, °C	Cərəyanın katod sıxlığı, A/m ²	Cərəyan üzrə giriş, %
	Dinatri duzu naftalin-1,5-disulfoturşular	1,4-butindiol	saxarın	ftalimid	Silisiyum karbidin mikrotozu KZMZ	maddə ADG-3	Cr ₂ O ₃				
1*	-	-	-	-	-	-	-	5,0-5,2	20-60	50-500	96-98
2	-	-	-	-	-	-	-	1,8-2,0	20-60	50-100	-
3	-	-	-	-	-	-	-	2,0-3,5	50-60	500-2500	75-90
4	-	-	-	-	-	-	-	4,3-4,7	50-60	200-2000	91-94
5*	1,5-2,0	0,2-0,5	-	-	-	-	-	4,5-5,5	20-50	80-350	95
6*	-	0,12-0,3	0,3-2,0	0,08-0,12	-	-	-	3,0-5,0	50-60	200-700	90-95
7*	-	-	1,5-2,0	-	90-150	0,5-0,75	-	3,9-4,5	40-45	300-700	-
8	-	-	-	-	-	-	80-100	4,3-4,7	45-50	200-1500	-
9*	-	0,12-0,3	0,3-2,0	-	-	-	-	3,0-5,0	20-55	50-300	90-95

Qeydlər. 1. Örtük üzərində pitinq yaranan zaman elektrolitə antipitinq əlavələr daxil edilir: elektrolitlər №№3,4 üçün 0,05-0,1 qr/dm³ natrium laurilsulfat və elektrolitlər №№5,6 üçün 0, 5-2,0 qr/dm³ N1A-1. 2. Ulduzla qeyd olunmuş elektrolitlər QOST 9.305-84-ə daxildir.

Təcrübə 1. Turşuluğun, elektrolitin temperaturunun və bufer əlavəsinin təbiətinin nikel örtüyün keyfiyyətinə və nikelin cərəyana görə çıxımına təsirini öyrənmək.

Elektrolizin dövrəsinə ardıcıl olaraq kulonometr və aydın görünən katodlu, elektrolit №1 və №2-li (№2 və №3 və ya №1

və №4) 50°C temperaturda, sonra isə elektrolit №1 və №2-li 20°C temperaturda iki oyuq qoşulur (müəllimin göstərişi ilə). 50°C temperaturda elektrolit №1 üçün katod cərəyanının orta sıxlığı 200-dən 300 A/m^2 -ə qədər, 20°C temperaturda isə 100-dən 200 A/m^2 -ə qədər, elektrolitlər №№2, 3 və 4 üçün 200-dən 500 A/m^2 -ə qədər seçilir (müəllimin göstərişi ilə). Təcrübə hər iki elektrolit üçün cərəyanın eyni orta sıxlığında aparılır. Örtüyün hesablanmış orta qalınlığı təxminən 10 *mkm*-dir. Katodlar təcrübədən qabaq çəkilir. Elektroliz prosesində dərəcələnməmiş müqavimətlərdə gərginlik düşgüsü 2-3 dəfə ölçülür və aydın görünən katodun hər bir bölməsində cərəyanın orta sıxlığını hesablanır. Elektrolizdən sonra nikel örtüklü katodlar su ilə yuyulur, qurudulur, lakı silinir, çəkilir və mikroskop altında yoxlanılır. Ölçmənin nəticələri cədvələ yazılır (cədvəl 5.2-nin forması əsasında).

Araşdırılmış amillərin nikelin cərəyana görə çıxımına və nikel örtüyün keyfiyyətinə təsiri haqqında nəticələr çıxarılır.

Təcrübə 2. Parıltı yaradan və hamarlaşdırıcı əlavələrin nikel örtüyün keyfiyyətinə təsirini öyrənmək.

Təcrübəni iki ardıcıl birləşdirilmiş, aydın görünən katodlu oyuqlarda, elektrolit №5 və №6-da, cərəyanın eyni orta sıxlığında – 150-dən 300 A/m^2 -ə qədər (müəllimin göstərişi ilə) və 50°C temperaturda aparılır. Örtüyün hesablanmış orta qalınlığı təxminən 10 *mkm*-dir. Nikel örtüklər cilalanmış mis (bürünc) katodlar-bölmələr üzərinə çökdürülür. Dərəcələnməmiş müqavimətlər vasitəsilə hər bir bölmədə cərəyanın orta sıxlığı təyin edilir. Nəticələr cədvələ yazılır (cədvəl 5.2-nin forması əsasında).

Üzvi əlavələrin təbiəti nikel örtüyün keyfiyyətinə təsiri haqqında nəticələr çıxarılır, parıltılı örtüyün alınması üçün lazım olan cərəyan sıxlığının intervalı da təyin edilir.

Nikel örtüklərin parıltı dərəcəsi fotometrin köməyi ilə qiymətləndirilir (bax: əlavə V.2-yə). Parıltı dərəcəsinin katod cə-

rəyanının sıxlığından asılılıq qrafiki iki tədqiq olunmuş elektrolit üçün qurulur.

Təcrübə 3. Elektrolit №1-də mis və sinkin zərərli aşqarlarının nikel örtüyün keyfiyyətinə təsirini öyrənmək.

Təcrübə aydın görünən katodlu oyuqda, 20°C temperaturda və katod cərəyanının orta sıxlığı 50-100 A/m^2 olduqda aparılır (müəllimin göstərişi ilə). Elektrolitə mis və ya sink sulfatı ehtiva edən miqdarda əlavə edilir ki, bu miqdar yol verilən qatılıqdan 3-5 dəfə çox olsun (müəllimin göstərişi ilə). Nikel örtüyün hesablanmış orta qalınlığı təxminən 5 mkm -dir. Elektroliz prosesində dərəcələnməmiş müqavimətlərdə gərginlik düşgüsü ölçülür və hər bir katod-bölmədə cərəyanın orta sıxlığı hesablanır. Nəticələr cədvələ yazılır (cədvəl 5.2-nin forması əsasında). Alınmış örtüklər mikroskop altında yoxlanılır. Cərəyanın müxtəlif katod sıxlıqlarında araşdırılan aşqarın nikel örtüyün keyfiyyətinə təsiri haqqında nəticələr çıxarılır.

Təcrübə 4. Məsələliyin nikel örtüyün qalınlığından və nikel-karbid silisiumun və ya nikel-oksit xromdan (EKÖ) asılılığını təyin etmək.

Örtüklər elektrolit №1-dən (və ya №4 və №8) olan polad katodlar üzərinə 50°C temperaturda və katod cərəyanının sıxlığı 300 A/m^2 olduqda, elektrolit məhlulunu sıxılmış hava ilə qarışdıraraq və ya katod ştanqını yellədirərək çökdürülür. Katodlar əvəzinə nümunələrdən, məsələn, 2×5 sm ölçülü, katod ştanqına bərkitmək üçün əlavə cərəyan birləşdiricisi olan nümunələrdən istifadə edilir. Örtüyün qalınlığı 1,0; 5,0 və 15 (20) mkm -dir. Katod ştanqına üç nümunə asılır. Cərəyanı üç nümunənin elektrolitə yüklənmiş səthinə görə götürülür. 1 mkm qalınlıqlı örtüyün çökməsi üçün vacib olan vaxt ərzində nümunələrdən biri çıxarılır, elektrolizi dayandırmadan, cərəyan iki nümunənin səthinə uyğun olan qiymətə qədər azaldılır və s. Örtüklü nümunələr su ilə diqqətlə yuyulur və qurudulur. Örtüklərin məsələliyi əlavə V.4-də göstərilmiş metodika üzrə

təyin edilir. Qalınlığın və örtükdə ikinci fazanın olmasının örtüyün məsələliyinə təsiri haqqında nəticə çıxarılır.

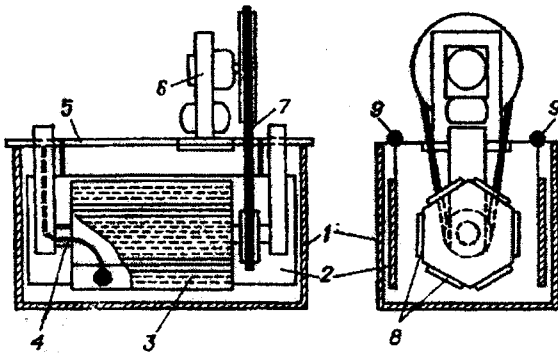
Təcrübə 5. Müxtəlif elektrolitlərdən alınmış nikel örtüklərin və tərkibində nikel olan EKÖ-in mikrobərkliyini müəyyən etmək.

Örtükləri elektrolit №№1, 5, 7-dən (və ya №№3, 4, 6 və 8) olan polad katodlar üzərinə 50°C temperaturda və katod cərəyanının sıxlığı 300 A/m² olduqda çökdürülür. Elektrolitlər №№7 və 8-i qarışdırırlar. Örtüyün qalınlığı 20 (15) mkm-dir. Katod əvəzinə 2×5 sm ölçülü polad nümunələr götürmək olar.

Mikrobərklik əlavə V.7-də göstərilmiş metodika üzrə təyin edilir. Parıltılı, tutqun nikel örtüklərin və nikel-karbid silisiyum (nikel-oksid xromun) EKÖ-nin mikrobərkliyi müqayisə edilir.

Təcrübə 6. Barabanlı elektrolizərdə nikelləmə zamanı cərəyanə görə çıxımı təyin etmək.

Fırlanan barabanlı elektrolizərin qurğusu şəkl. 6.1-də göstərilmişdir. Altıbucaqlı formada olan barabanda (3) altı ədəd pəncərə (8) yerləşmişdir, bu pəncərələr üzvi şüşədən hazırlanmış,



Şəkl. 6.1. Baraban tipli elektrolizərdə: 1 – vanna; 2 – anod; 3 – baraban; 4 – cərəyan birləşdirici; 5 – katod ştanqı; 6 – elektrik mühərriki; 7 – kəmərlər; 8 – detalların yüklənməsi üçün pəncərələr; 9 – anod ştanqları

irəli çəkilən, deşikli qapaqlarla bağlanırlar. Cərəyan üzəri örtüləcək detallara barabanın yanından, içiboş (4) oxdan keçərək ötürülür. (2) anodlar barabandan kənarında yerləşmiş və (1) vannada (9) anod ştanqlarının köməyi ilə asılmışlar.

Barabana yüklənməzdən qabaq həcmi təxminən 1 dm^3 olan polad detallar (şaybalar, qaykalar, boltlar və s.) çəkilir (ümumi kütlə 100-300 qr intervalında olmalıdır) və kimyəvi üsulla təmizlənir (bax: *əlavə II-yə*). Soyuq su ilə aşılınmış və yuyulmuş detallar barabana yüklənir, sonra isə baraban elektrolizərə yüklənir. Təcrübələr elektrolit №5-də (№4 və ya №9) aparılır. Elektrolizərdən keçən cərəyanın qiyməti detalların ümumi səthini nəzərə almaqla və elektrolit №№5, 9 üçün cərəyanın orta sıxlığının 50-100 A/m^2 qiymətlərində elektrolit №4 üçün isə 100-200 A/m^2 götürməklə müəyyən edilir. Barabanda cərəyan altında olan detalların davamlılıq vaxtı müəllim tərəfindən verilən örtüyün qalınlığına (10 mkm) əsasən hesablanır. Elektrolizin hesablanmış müddəti örtüyün qalınlığının mümkün olan azalmasına görə 15-25 % artırılır, örtüyün qalınlığının azalması isə detalların qarşılıqlı sürtünməsinin və onların qarışığının kifayət qədər müntəzəm olmamasının nəticəsidir.

İşin yerinə yetirilməsinə sərf olunan bütün vaxt ərzində hər 10-20 dəqiqədən bir cərəyanın, elektrolizərdəki gərginliyinin qiyməti və elektrolitin temperaturu yazılır. Üzərinə örtük çəkilmiş detallar əvvəlcə soyuq, sonra isə qaynar su ilə yuyulur, 60-100°C temperaturda termostatda qurudulur və çəkilir.

Təcrübə ərzində keçən elektrik cərəyanının miqdarı mis kulonometr vasitəsilə təyin edilir. Detailların üzərinə çökdürülmüş nikelin cərəyana görə çıxımı hesablanır (bax: *əlavə IV-yə*). Nəticələr cədvələ yazılır (bax: *əlavə VII-yə*).

Təcrübə 7. Elektrolit №№1, 3 (və ya 4), 5-də (və ya 6) nikel və hidrogenin ayrılmasının katod polyarizasiya əyrisinin qurulması.

Polyarizasiya əyrisi, potensialın artma sürəti 2 mV/san olduqda, potensiodinamik rejimdə çəkilir. Katod polyarizasiya əyriləri $E_k = f(i_k)$ koordinatlarında bir qrafik üzərində qurulur. Bufer və parıltı yaradan əlavələrin təbiətinin nikelin elektroçökməsinin polyarizasiya əyrilərinə təsiri haqqında nəticələr çıxarılır.

Təcrübə 8. Elektrolit məhlulu №1-də nikel elektrodunda, həmçinin nikel sulfatın və bor turşusunun məhlulunda (qatılıqları elektrolit №1-də olduğu kimidir) anod polyarizasiya əyrisinin qurulması.

Anod əyrilərinin, potensialın artma sürəti $8-10 \text{ mV/san}$ olduqda, potensiodinamik rejimdə şəkli çəkilir. Polyarizasiya əyriləri $E_a = f(i_a)$ koordinatlarında bir qrafik üzərində qurulur. Xlorid-ionun anod prosesinə təsiri haqqında nəticələr çıxarılır.

İŞ №7. ELEKTROKİMYƏVİ XROMLAŞDIRMA

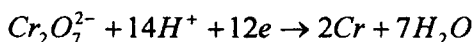
Xrom elektromənfı metallar sırasına aiddir. Onun standart elektrod potensialı: $E_{Cr^{3+}/Cr}^{\circ} = -0,74 \text{ V}$. Passiv vəziyyətə keçməyə meyilli olduğuna görə xromun stasionar potensialı daha müsbət qiymətə malikdir. Xromun korroziyaya qarşı davamlılığı onun passivliyi ilə izah olunur. Xrom adi və aqressiv qazlarla (SO_2) çirklənmiş atmosferdə korroziyaya qarşı yüksək davamlılıq nümayiş etdirir. Dəmir, mis və nikelə nisbətən elektrokimyəvi xrom özünü katod xarakterli örtük kimi aparır, buna görə də o bu metalları korroziyadan yalnız örtükdə hava qabarcığı olmadıqda qoruya bilir.

İstismar dövründə uzun müddət yüksək əksətdirmə qabiliyyətini saxladığından xrom örtük maşınqayırmada və dəzgahqayırmada dekorativ məqsədlər üçün, həmçinin reflektorla-

rın hazırlanmasında tətbiq olunur. Xrom örtüklərdən, şamp-ların və matrislərin, həmçinin sürtülmədə işlədilər detalların dağılmağa qarşı müqavimətini artırmaq üçün istifadə edilir.

Xromun çökməsi üçün lazım olan elektrolitlərin əsas komponenti xrom oksididir (VI) (xrom anhidridi). Lakin CrO_3 məhlulunun elektrolizi zamanı xrom ayrılır, altivalentli xromun nazik əlvan təbəqə şəklində olan tamamilə bərpa olunmayan maddələri yaranır və hidrogen ayrılır. Xromun metal halında elektroçökməsi yalnız kənar (kataliz) anionlar iştirak etdikdə mümkündür, məsələn, SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^- .

Universal elektrolitdə CrO_3 və H_2SO_4 -ün qatılıqlarının (qr/dm^3) optimal nisbəti 100:1-ə bərabərdir (bax: cədvəl 7.1, elektrolit №1). Elektrolitdə kənar anionların lazım olan qədər qatılığının avtomatik saxlanması, az həll olunan duzların - $SrSO_4$, K_2SiF_6 daxil edilməsi ilə əldə olunur (elektrolit №2). Fərz olunur ki, mənfi $E = -1,0 V$ ($20^\circ C$) elektrod potensialları zamanı metal xrom $Cr_2O_7^{2-}$ və ya CrO_4^{2-} anionlarının



reaksiyası üzrə bilavasitə yüksüzləşməsi nəticəsində ayrılır.

Paralel olaraq hidrogenin ayrılması və Cr^{3+} -in yaranması prosesləri gedir, bu proseslərə daha çox müsbət potensialları zamanı 100% miqdarında elektrik sərf edilir.

Buna görə də, sabit tərkibli elektrolitlərdə hər bir temperatur üçün cərəyan sıxlığının müəyyən minimumu vardır, bu minimumdan aşağı qiymətdə xromun çökməsi baş vermir. Xromlaşdırma üçün kifayət qədər yüksək - $1-10 kA/m^2$ intervalında cərəyan sıxlıqlarını tətbiq edilir ki, bu da elektroli-zerdə gərginliyin $12 V$ -a qədər artmasına və böyük miqdarda coul istiliyinin ayrılmasına səbəb olur. Xromun cərəyana görə çıxımı cərəyan sıxlığının artması ilə artır. Buna görə də, xrom-

laşdırma elektrolitləri pis yayılma qabiliyyətinə malikdirlər. Bu, həmçinin, onunla bağlıdır ki, cərəyan sıxlığının dəyişilməsi ilə əlaqədardır olaraq katod polyarizasiyası az dəyişir. Xromlaşma üçün qurğuşundan və ya onun qalaylı (10 %) və yaxud stibiumlu (6 %) qatışıqlarından hazırlanan əriməyən anodlar tətbiq edilir, bu anodlar üzərində oksigenin ayrılması və üçvalentli xromun altıvalentli xroma qədər oksidləşməsi prosesləri baş verir.

Elektrolitin tərkibi sabit olduqda çöküntülərin keyfiyyəti və xassələri cərəyan sıxlığının və temperaturun nisbətindən asılıdır. Elektrolit №1 və №2-də temperaturun artmasına görə boz rəngli tutqun çöküntülərin əvvəlcə açıq parlaq, sonra isə tutqun süd rəngli çöküntülərə keçidi baş verir. Parlaq və bərk çöküntülər alınması üçün lazım olan cərəyan sıxlıqlarının ən böyük intervalı elektrolit №1-də orta – 40-60°C temperaturlara uyğundur. Xromun qalınlığı 1 *mkm*-ə qədər olan parıltılı çöküntülərini polad üzərində üç laylı müdafiə-dekorativ – *Cu – Ni – Cr* örtüyün xarici layı kimi tətbiq edilir. Korroziyadan müdafiə üçün sərbəst örtük əvəzinə belə çöküntüləri işlətmək yüksək məsələliliyinə görə çox da əlverişli deyil. Lakin bəzi hallarda bu xassədən ovalanan detalların istifadə müddətinin artırılması üçün istifadə edilir, çünki, bu detalların səthini həmişə yağlamaq tələb olunur. Deməli, anodlu aşınma ilə çatlaq şəbəkəsi üzə çıxdıqdan sonra məsələli çöküntülər yağlanmanı yaxşı saxlamaq qabiliyyətini əldə edir.

Yüksək temperaturda və cərəyanın aşağı sıxlığında alınan tutqun süd rəngli çöküntülər, parlaq çöküntülərlə müqayisədə, az bərqliyə malikdirlər, lakin az məsələlili ilə xarakterizə olunurlar. Bu isə onların korroziyadan yaxşı müdafiə qabiliyyətini təmin edir.

Elektrolit №3-ün tərkibinə CrO_3 və H_2SO_4 -dən başqa $NaOH$ da daxildir. O, CrO_3 -ü qismən tetraxromata – $Na_2O \times$

$\times 4CrO_3$ -ə çevirir. Elektrolit №3-ün tərkibinə, həmçinin reduksiyaedici – şəkər daxildir. Tetraxromat yüksək temperaturda tərkib hissələrinə ayrıldığından, elektrolitdən yalnız 20-25°C temperaturda istifadə etmək olar. 1-6 kA/m^2 cərəyan sıxlıqlarında tutqun, nisbətən az məsaməli örtüklər alınır ki, belə örtüklər orta bərklikdədirlər və onları cilalamaq olur.

Əsasən hidroksid, oksid və xromun hidridindən ibarət olan qara xrom örtüklər adlanan örtüklər aşağı əksetdirmə qabiliyyətli səthlərin alınmasında, məsələn, optik dəzgahqayırmada, müdafiə-dekorativ bəzək vurmada tətbiq edilir. Belə örtükləri karbonlu və paslanmayan poladın, mis, nikel, sink qatışıqların, parıltılı və ya süd rəngli xromun üzərinə çəkmək olar, onlar dağılmaya qarşı kifayət qədər yüksək davamlılığa və müdafiə qabiliyyətinə malikdirlər.

İşin məqsədi – xromlaşdırma prosesi ilə tanışlıq və elektroliz şəraitinin katod polyarizasiya ayrılmasının xarakterinə, metalın cərəyana görə çıxımına, elektrolitlərin örtülmə qabiliyyətinə, örtüklərin keyfiyyəti və digər xassələrinə (parıltılıq, məsaməlilik, mikrobərklik) təsirini araşdırmaq.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Cədvəl 7.1-də elektrolitlərin tərkibi və yerinə yetiriləcək təcrübələr üçün elektrolizin qismən iş rejimi göstərilmişdir. Cədvəldə təcrübə 1-3 verilməmişdir, çünki bütün vacib məlumatlar mətnə verilmişdir. Hər bir təcrübədə elektrolizin iş rejiminin seçimi müəllim tərəfindən təyin edilir. Başlangıç verilənlər və təcrübələrin nəticələri cədvəldə *əlavə VII-də* göstərilmiş forma üzrə və ya ayrı-ayrı təcrübələrdəki göstərişlərə uyğun olaraq yazılır. Bütün təcrübələrdə verilmiş temperatur saxlanılır. Elektrolizdəki gərginlik gərginlik balansını hesablamaq məqsədilə ölçülür.

Nümunələrin forma və ölçüsü *əlavə III-ə* uyğun olaraq seçilir.

Bir neçə elektrolizerin ardıcıl birləşdirilməsi zamanı onları da cərəyanın müxtəlif sıxlığı səthlərinin ölçüləri bir-birində fərqli olan (məsələn, təcrübə 2) nümunələri tətbiq etməklə əldə olunur, örtüyün müxtəlif qalınlığı isə vannaların eyni zamanda açılmaması ilə (bax: *əlavə I*, şəkl. 1) əldə edilir, məsələn, təcrübə 7-də olduğu kimi.

Əgər örtüyün qalınlığı verilmişsə, elektrolizin müddətini hesablamaq üçün lazım olan cərəyanı görə çıxımı müəllim göstərir. Əgər əsasın materialı təcrübənin təsvirində verilməmişsə, onda o, az karbonlu poladdır. Elektrolizdən qabaq nümunələrin hazırlanması və elektrolizdən sonra onların emalı *əlavə II-də* göstərilmişdir.

Xromlu örtüklərin silinməsi. Dəfələrlə istifadə olunmuş nümunələrdən (məsələn, təcrübə 1-3) xrom əsası zədələmədən təmizlənir: poladdan – özündə 50-100 $qr/dm^3 NaOH$ saxlayan elektrolitdə xromun anodlu həll edilməsi yolu ilə, temperatur $20^{\circ}C$ və anod cərəyanının sıxlığı $1-2 kA/m^2$ olduqda (katodlar nikel və ya poladdandır), mis və bürüncdən – temperatur $2-30^{\circ}C$ olduqda HCl -in 5-20% məhlulunda.

Təcrübə 1. Katod prosesini elektrolit №1 və №4-də, $25^{\circ}C$ temperaturda potensiostatistik və ya potensiodinamik (dönmə sürəti 0,02-1,0 $V/dəq$) polyarizasiya ayrılmasının çəkilməsi üsulu ilə araşdırmaq. Bu halda potensialların intervalını stasionardan $E \approx -1,2 V$ -a qədər götürmək və prosesi şüşəyə lehimlənmiş platindən və ya teflona preslənmiş poladdan hazırlanmış məftilin xromlaşdırılmış ön səthi üzərində aparmaq lazımdır.

Polyarizasiya asılılıqlarını qurduqdan sonra (hesabata uyğun cədvəl və qrafikləri daxil edilir) kənar anionun katod prosesinin xarakterinə təsiri haqqında nəticə çıxarılır.

Təcrübə 2. Xromun elektroçökməsi zamanı yaranan və CrO_3 -ü bərpa edən maddələrdən təşkil olunan nazik təbəqənin dağılma prosesini mikroskop altında nümunələrin səthini vizual müşahidə etmək yolu ilə izləmək.

Cədvəl 7.1. Elektrolitlərin tərkibi və elektrolizin rejimi

Elektrolitin nömrəsi	Elektrolitin tərkibi		Temperatur, °C	Katod cərəyanının sıxlığı, kA/m^2	Təcrübənin nömrəsi						
	komponent	qatılıq, qr/dm^3									
1*	CrO_3 H_2SO_4	250 2,5	20-25	2-5	4.1						
			20-25	0,5-1	4.1						
			45-60	2-5	4.1, 5.1						
			45-60	0,5-1	4.1						
			45-55 70-75	4,5-5 2-3	6.1, 7.1 6.1, 7.1						
2*	CrO_3 $SrSO_4$	170 6	20-25	4-7	4.2						
			20-25	1,5-2,5	4.2						
			55-65	4-7	4.2, 5.2						
			55-65	0,5-1	4.2						
			55-65 70-75	4-7 2,2-5	6.2 6.2						
3*	CrO_3 H_2SO_4 $NaOH$ Şəkər	400 3 60 1-2	15-25	2-8	6.3, 7.3						
						4	CrO_3	250			
						5	CrO_3 H_3BO_3 $NaNO_3$	400 15-20 7-10	15-25	10-30	

Qeydlər: 1. Ayrılan qazları olan elektrolitin aparılmasını azaltmaq üçün bütün elektrolitlərə xromin ($0,5-2 \text{ qr/dm}^3$) daxil edilir, xromin – məhlul-hava sərhədində səthi dartılmanı azaldan birləşmədir.

2. Elektrolit №№4 və 5-də H_2SO_4 -ün iştirakına yol verilmir. O CrO_3 -dən müəyyən miqdarda $BaCO_3$ daxil etməklə təmizlənir.

3. Elektrolit №2 üçün titandan hazırlanmış vannadan istifadə edilir.

4. Ulduzla qeyd olunmuş elektrolitlər QOST 9.305-84-ə daxildir.

Elektroliz prosesi potensial verməklə, cərəyan ölçülüb, cərəyan sıxlığı hesablanmaqla, elektrolizə katod və anod sahələrinin ayrılması yolu ilə aparılır. Anod qurğusundan, katod isə teflona preslənmiş, sahəsi 1 sm^2 olan şaquli yerləşdi-

rilmiş polad.

Katod xromlaşdırılır, potensial $E \approx -1,0V$ olduqda onun səthinin vəziyyəti qeyd edilir, sonra isə potensialı CrO_3 -ün tam olmayan bərpasına uyğun olan qiymətə qədər ($E \approx -0,3V$) aşağı salınır və davamlılıq müddətindən (5 saniyədən 1 dəqiqəyə kimi) asılı olaraq nazik təbəqənin dağılma mərhələsi qeyd edilir. Böyüməni $\times 10$ -dan $\times 100$ -ə kimi götürülməklə, MBS tipli uzun fokuslu mikroskopdan və qarışdırılmış elektrolitlərdən istifadə edilir, məsələn, əlavəsiz və H_2SO_4 -ün iştirakı ilə CrO_3 -dən (50 qrdm^3) istifadə etmək olar, H_2SO_4 -ün qatılığı $0,05$ -dən 10 qrdm^3 -ə kimi dəyişilir.

Təcrübə 3. Xull oyuğunda (oyuğun təsviri, cərəyanın seçimi və nəticələrin qaydaya salınması, bax. əlavə VI-ya) cərəyan sıxlığının və temperaturun örtüklərin xarici görünüşünə və elektrolitlərin örtülmə qabiliyyətinə təsirinin müqayisəli tədqiqini aparmaq.

Elektrolit №№1-3 üçün mis və ya bürünc katodlar, elektrolit №4 üçün polad katodlar, elektrolit №5 üçün isə mis, bürünc, polad katodlar götürülür. Müqayisə etmək üçün: a) bir elektrolitdə (№1 və ya №2) cərəyan sıxlığının və temperaturun təsirini; b) iki elektrolitdə (məsələn, №1 və №3 və ya №2 və №3) temperatur $20-25^\circ C$ olduqda cərəyan sıxlığının təsiri öyrənilir. Göstərmək lazımdır ki, elektrolit №4-də, kənar anionlar əlavə etmədən, elektrolit №№1-3 ilə olan əvvəlki təcrübələrdə istifadə olunmuş rejimlərin heç birində katod üzərində xrom ayrılır.

Elektrolit №5-də temperatur və cərəyan sıxlığının qara xromun çöküntüsünün keyfiyyətinə təsirini öyrənmək lazımdır, göstərilməlidir ki, elektrolitə $0,1 \text{ qrdm}^3$ və daha çox H_2SO_4 daxil edildikdə qara xromun çöküntüsü əmələ gəlmir.

Təcrübə 4. Cərəyan sıxlığının və temperaturun xromun cərəyanına görə çıxımına və örtüyün xarici görünüşünə təsirini tədqiq etmək.

Təcrübə dörd ardıcıl birləşdirilmiş elektrolizdə elektrolit №1 (təcrübə 4.1) və ya №2 ilə (təcrübə 4.2), cərəyanın iki sıxlığında və iki temperaturda, cərəyanın hər bir sıxlığı üçün aparılır. Elektrolizin müddəti 30-40 dəqiqədir.

Təcrübə 5. Örtüyün əksətdirmə qabiliyyətini təyin etmək.

Təxminən 1 *mkm* qalınlıqlı xromu elektrolit №1 (təcrübə 5.1) və ya №2-dən (təcrübə 5.2) çökdürülür: a) mexaniki və ya elektrokimyəvi cilalamadan sonra mis folqanın parıltılı səthi üzərinə; b) parlaq nikkelle örtülmüş nümunələr üzərinə (bax: iş №6-ya, elektrolit №4 və №5); c) cilalanmamış polad üzərinə. Örtüklərin parıldama və ya əks etdirmə qabiliyyəti *əlavə V.2-yə* uyğun olaraq təyin edilir.

Təcrübə 6. Elektroliz şəraitinin örtüklərin mikrobərqliyinə təsirini araşdırmaq.

Təcrübə 5-6 *mkm* qalınlıqlı örtüklərlə aparılır (bax: *əlavə V.7-yə*), belə örtüklər bərkidilmiş poladdan hazırlanmış cilalanmış nümunələr üzərində (məsələn, ülgücün dilləri), elektrolit №3-dən (təcrübə 6.3) cərəyan sıxlığı 5-6 kA/m^2 olduqda və elektrolit №1 (təcrübə 6.1) və ya №2-dən (təcrübə 6.2) alınır. Göstərilmiş şəraitlərdə bərqliyi artmış parıltılı çöküntülər və daha çox yumşaq – həlməşik çöküntülər əmələ gəlir. Elektrolizlər ardıcıl birləşdirilir.

Müqayisə üçün cilalanmış bürünc üzərində alınmış, 20-25 *mkm* qalınlıqlı mis (çökmə şərtləri bax. cədvəl 5.1-də) və nikel (bax: cədvəl 6.1) örtüklərin mikrobərqliyi təyin edilir.

Təcrübə 7. Elektrolitin tərkibinin və elektroliz rejiminin örtüklərin məsaməliliyinə (yarıq-yarıq olma) təsirinin tədqiq edilməsi.

Təcrübələr silindrik formalı nümunələr və ya disklər üzərində aparılır. Örtüyün qalınlığı qalınlıqölçənlə (bax: *əlavə V.3-ə*) və ya optimetrlə yoxlanılır (nümunənin eyni nöqtələrdə elektrolizə qədərki və sonrakı qalınlıqlarının fərqinə görə). Üç

ardıcıl qoşulmuş elektrolizerli bir qurğuda elektrolit №1 (təcrübə 7.1) və ya №2-dən (təcrübə 7.2) və elektrolit №3-dən cərəyan sıxlığı 2 kA/m^2 olduqda 2, 5, 10, 15 *mkm* qalınlıqlı örtüklər alınır, bu örtüklərin məsaməliliyi əlavə V.4-də verilmiş metodika üzrə təyin edilir. Elektrolizin iki rejimi üçün «1 sm^2 -a düşən dəşiklərin sayı – örtüklərin qalınlığı (*mkm*)» asılılığının cədvəlləri və əyrilərini nümunələrlə, dəşiklər çap edilmiş kağızla birlikdə hesabatda göstərilir.

Məsaməliliyin ölçülməsi əlavə V.5-ə uyğun olaraq korroziya təcrübələri ilə əvəz oluna bilər.

Eyni zamanda iki ardıcıl qoşulmuş elektrolizerli digər qurğuda elektrolit №1 və №2-dən yuxarıda verilmiş rejimlərdə 8-110 *mkm* qalınlıqlı örtüklər alınır, elektrolit №1-li ayrıca vannada, temperatur $50-55^\circ\text{C}$, cərəyan sıxlığı 3 kA/m^2 olduqda və elektrikin $500 \text{ A}\cdot\text{saat/m}^2$ -ə kimi əhəmiyyətli miqdarında bu örtüklərin məsaməliliyi anodlu təmizləmə* yolu ilə aşkar edilir. Təxminən 105 % hesabı ilə Cr^{6+} -a (qismən Cr^{3+} yaradır) düşən cərəyana görə çıxımla keçən anod həll olması, təkcə örtüyün səthi üzrə deyil, həm də çat və dəşiklərdə baş verir. Buna görə də örtüyün qalınlığının həqiqi azalması əlavə IV-də verilmiş (4) tənliyinə əsasən hesablanmış qiymətdən bir qədər kiçikdir. Çöküntünün səthinə şəkil çəkən aparatla təchiz olunmuş mikroskop altında baxılır (böyümə $\times 15$ -dan $\times 200$ -ə kimi), hər $80 \text{ A}\cdot\text{saat/m}^2$ -dən bir kimyəvi təmizlənməyə qədər və təmizlənmə zamanı şəkli çəkilir. Təmizlənmənin müddətindən və elektrolizin şəraitindən asılı olaraq, şəkillər məsaməlilik dərəcəsi və çatların şəbəkəsinin xarakteri haqqında olan nəticə ilə birlikdə hesabatda göstərilir.

* Əgər məşğələ 8-10 saatlıq nəzərdə tutulubsa, onda belə çöküntünün bitməsi uzun müddət çəkdiyindən, təcrübənin bu hissəsini yerinə yetirirlər.

İŞ №8. QALAY ƏRİNTİLƏRİNİN ELEKTROKİMYƏVİ ÇÖKDÜRÜLMƏSİ

Ərintilərin elektroçökməsi metal örtüklərin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq üçün effektiv üsullardan biridir. Ərintili örtüklər, təkcə bir metallı örtüklərlə müqayisədə, tez-tez daha yüksək anti-korroziya və çox yaxşı dekorativ xassələrə malik olmaqla yanaşı, yüksək bərkliyi, dağılmaya və istiliyə qarşı davamlılıqları ilə seçilir.

Xüsusi fiziki-mexaniki və mexaniki: maqnit təsirliliyi, yüksək keçiricilik qabiliyyəti, lehimlilik, yarımkeçiricilik, anti-friksiya və s. xassələrə malik olan elektrokimyəvi ərintilər məlumdur.

İki metalın ionlarının eyni zamanda reduksiya olunması o zaman mümkündür ki, onların yüksüzləşmə potensialları (E_1 və E_2) bərabər və ya bir-birinə yaxın olsun, yəni

$$E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 + \eta_2.$$

Burada E_1^0 və E_2^0 – metalların standart potensialları; a_1, a_2 – metalların ionlarının aktivliyi; η_1, η_2 – həddindən artıq gərginliklər; z_1, z_2 – ionların oksidləşmə dərəcələridir.

Əgər iki metalın ayrılma potensialları müxtəlifdirsə, onda onların yaxınlaşması üçün aşağıdakı üsullar tətbiq edilir. İki metalın standart potensiallarının və həddindən artıq gərginliklərinin yaxın qiymətlərində (sadə duzların məhlullarında) onların ayrılma potensialları daha çox elektromüsbət metalın ionlarının aktivliyini azaltmaq və daha az elektromüsbət metalın ionlarının aktivliyini artırmaq yolu ilə bir-birinə yaxınlaşdırılır. Metalların standart potensialları nəzərə çarpacaq dərəcədə bir-birindən fərqləndikdə, ayrılma potensiallarının bu yolla yaxınlaşması praktiki olaraq mümkün olmur, çünki

aktivlik 10 dəfə dəyişildikdə, tarazlıq potensialının qiyməti birvalentli ionlar üçün cəmi 0,058 V, ikivalentli ionlar üçün isə 0,029 V qədər yerini dəyişir.

Potensialların yaxınlaşması üçün ən effektiv üsul ayrılan metalların ionlarının möhkəm kompleks birləşmələrinin əmələ gəlməsidir. Elə kompleks yaradan liqandalar seçilir ki, onlar elektromənfi metala nisbətən, elektromüsbət metalın daha möhkəm komplekslərini almağa imkan verir və deməli, belə liqandalar daha az elektromüsbət metalın ionlarının aktivliyinə nisbətən, daha çox elektromüsbət metalın ionlarının aktivliyini xeyli dərəcədə azaldırlar. Bu, metalların ayrılma potensiallarının yaxınlaşmasına səbəb olur, belə yaxınlaşma metalların tarazlıq potensiallarının yaxınlaşması hesabına olduğu kimi, həm də ifrat gərginliyin qiymətlərinin dəyişilməsi hesabına olur. İfrat gərginliyin qiyməti kompleks ionun təbiətindən və məhlulda liqandın çox olmasından asılıdır. Bu cür kompleks əmələgətiricilər kimi sianidlər, difosfatlar, ammiaklar, flüoridlər, stannatlar, sinkatlar geniş yayılmışdır. Həmçinin elə SAM-in əlavələrindən istifadə edilir ki, onlar, elektromənfi metalla müqayisədə, elektromüsbət metalın ionlarının yüksüzləşmə reaksiyasının daha güclü ləngiməsinə səbəb olur.

Ərintinin elektroçökməsi zamanı ionların boşalma sürətinin artması, yəni ərintinin əmələ gəlmə prosesinin asanlaşması (*depolyarizasiya*) mümkün olduğu kimi, eləcə də sürətin azalması, yəni ionların yüksüzləşməsinin çətinləşməsi (*artıq polyarizasiya*) mümkündür. Depolyarlaşma effekti bərk məhlulun və ya kimyəvi birləşmənin kristallik şəbəkəsinin əmələ gəlməsi zamanı ərinti komponentlərinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranır. Bu halda ərintinin ayrılmasının asanlaşması çöküntü komponentlərinin əmələ gəlməsinin parsial molyar enerjisinin azalması ilə izah olunur. Belə təsir *Sn-Ni*, *Sn-Pb*, *Cu-Zn*, *Cu-Sn* və s. ərintilərinin elektroçökməsi zamanı özünü göstərir.

Ərintinin fiziki-kimyəvi xassələri onda olan komponentlərin nisbi tərkibindən asılıdır. Buna görə də, əgər ərintinin tərkibi cərəyan sıxlığından asılı olaraq çox dəyişirsə, onda cərəyanın qeyri-müntəzəm paylanması nəticəsində məmulatların səthinin relyefi üzərində ərintinin çöküntülərin tərkibinə, quruluşuna və başqa xassələrinə görə müxtəlif olacaqdır.

Ərintilərin elektroçökməsi zamanı termik ərintidən (bürünc, tunc, qalay-qurğuşun), həmçinin ərintinin tərkibinə daxil olan ayrı-ayrı metallardan hazırlanmış anodlar tətbiq edilir, bu zaman metallara gedən cərəyan ayrıca və ya ümumi ötürücü ilə verilir. Bir metaldan hazırlanmış anodlardan istifadə edildikdə, ikinci metalın ionlarının azalması elektrolit məhluluna onun duzlarını əlavə etməklə kompensasiya edilə bilər.

Qalay əsasında ərintilər. Təmiz qalaydan olan örtüklərin çatışmayan cəhətlərindən biri lehimlənmə qabiliyyətini tez itirməsi (1-2 həftədən sonra) və öz-özünə böyüyən sapa bənzər kristalların («saçların» və ya «biğciqların») əmələ gəlməsidir ki, bu da radioelektron cihazların, xüsusilə çap platalarının hazırlanması zamanı yol verilməzdir. Qalayın bismut, nikel, qurğuşun, kobaltla aşqarlanması həm «biğciqların» yaranmasının, həm də aşağı temperaturlarda qalayın allotropik şəkildəyişməsinin əmələ gəlməsinin qarşısı alınır. Qalayın allotropik şəkildəyişməsi tozabənzər halda («qalay taunu») olur. Bundan başqa, $Sn - 1\%$ -ə qədər Bi , $Sn - 1\%$ -ə qədər Co , $Sn - 10-60\%$ Pb ərintiləri (əridildikdən sonra tutqun və ya parlaq), qalaya nisbətən (bir ilə kimi), lehimlənmə qabiliyyətləri əhəmiyyətli dərəcədə uzun müddət saxlanılır.

Qalay-nikel ərintisi. Qalay-nikel ərintisi ilə olan örtük (35% Ni və 65% Sn) yüksək antikorroziya qabiliyyəti ilə fərqlənir və bilavasitə vannadan parıltılı alınır. Əksər turşu məhlullarında kimyəvi passivliyi, yüksək bərklik, dağılmaya qarşı davamlılığı və bir sıra digər üstün cəhətləri ilə fərqləndiyindən bu ərinti geniş istifadə olunmaqdadır. Bu metalların standart potensialları

bir-birinə yaxındır ($E_{Sn^{2+}/Sn} = -0,14 V$, $E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 V$), lakin sadə elektrolitlərdən olan nikel, qalaya nisbətən, daha yüksək ifrat gərginliklərdə çökür.

Katod üzərində *Sn* və *Ni*-nin birgə çökməsi qalay və nikelin xloridlərinə flüoridlərin əlavə edilməsi zamanı əldə olunur, flüoridlər qalayla birlikdə möhkəm kompleks anionlar – SnF_4^{2-} və $SnF_2Cl_2^{2-}$ -i əmələ gətirirlər. Bu zaman qalayın tarazlıq və katod potensialları daha çox elektromənfə qiymətlər alır. Buna görə də cərəyanın müəyyən sıxlıqlarında bu metalların katod üzərində ayrılma potensiallarının bir-birinə yaxınlaşması baş verir. *Sn* və *Ni*-nin birgə çökməsinə hər iki metalın ionlarının yüksüzləşməsi zamanı yaranan, *NiSn* kimyəvi birləşməsinin əmələ gəlməsinin nəticəsi olan müxtəlif depolyarlaşma da səbəb olur.

Ərintinin tərkibi $50-400 A/m^2$ – cərəyan sıxlığının, temperaturun və məhlulun *pH*-nın işçi intervalında elektrolitdəki komponentlərin qatılığının dəyişilməsindən az asılıdır (cədvəl 8.1). Lakin çöküntülərin xassələrinə (xüsusilə də daxili gərginlik) temperatur və məhlulun *pH*-ı əhəmiyyətli təsir göstərir. Kiçik daxili gərginlikli ərintinin çöküntüləri temperatur $70^\circ C$ və *pH* 2,5 olduqda xlorid-flüorid elektrolitdən alınır.

Cədvəl 8.1. Qalay-nikel ərintisinin tərkibinin cərəyan sıxlığından asılılığı

Cərəyan sıxlığı, A/m^2	<i>pH</i> 2,5 və temperatur $70^\circ C$ olduqda ərintinin tərkibi (%)		<i>pH</i> 4,5 və temperatur $55^\circ C$ olduqda ərintinin tərkibi (%)	
	nikel	nikel	qalay	qalay
50	44,0	56,0	42,0	58,0
100	42,0	58,0	37,0	63,0
150	41,0	59,0	35,5	64,5
200	38,0	62,0	34,0	66,0
300	36,0	64,0	32,5	67,5
400	35,0	65,0		

Qalay-qurğuşun ərintisi. Sn – 10-60 % Pb ərintisi sənayedə antifriksiya örtüyü kimi, yəni detalları korroziyadan qorumaq və lehimlənməni asanlaşdırmaq üçün, həmçinin çap platalarının istehsalında funksional örtük kimi geniş tətbiq olunur.

Sn və Pb-nin standart potensialları bir-birinə yaxındır, sadə duzların məhlulundan bu metalların ionlarının bərpa olunması cüzi polyarizasiya zamanı baş verir. Buna görə də elektrolitdə Sn və Pb-nin duzlarının nisbi qatılığını dəyişmək yolu ilə müxtəlif tərkibli ərintilər almaq olar. Sn-Pb ərintisinin elektroçökməsi üçün tez-tez flüorborat elektrolitləri tətbiq edilir, bu elektrolitlərdə hər iki metal uyğun duzlar şəklində yerləşir. Sn^{2+} -in Sn^{4+} -də oksidləşməsinə önləmək, həmçinin elektrolitdə anodların həll olunmasını yaxşılaşdırmaq üçün hidrogen borflüorit turşusunun çox olması vacibdir. Hidrogenflüorit turşusunun əlaqələndirilməsi üçün elektrolitə bor turşusu da daxil edilir, hidrogenflüorit turşusu HBF_4 -ün $HBF_4 + H_2O \Leftrightarrow HBF_3OH + HF$ tənliyi üzrə hidrolizi nəticəsində məhlulda əmələ gəlir.

Cərəyan sıxlığının artması ilə əlaqədar olaraq ərintidə olan qalayın miqdarı artır, çünki Sn-nin ayrılma potensialı Pb-nin ayrılma potensialı ilə müqayisədə bir qədər mənfi qiymətlərə malikdir.

Çap platalarının istehsalında elə ərintilərin parlaq örtüklərindən istifadə olunur ki, onlar 18 aya qədər ərimədən lehimlənmə qabiliyyətini saxlayır, həmçinin, çap platalarının səthindən misin təmizlənməsi üçün tətbiq olunan təmizləyici məhlullara qarşı yüksək kimyəvi davamlılıq göstərir. Mürəkkəb tərkibli üzvi əlavələrin, ərintinin elektrik çökmə prosesini ləngidən ionogen olmayan SAM və formaldehidin kompozisiyalarının iştirakı ilə parıltılı çöküntülərin elektroçökməsi cərəyan sıxlığı adi halında olduğundan 2-3 dəfə çox olduqda baş verir. Məlum parıltı yaradan əlavələr içərisində sənayedə geniş tətbiq olunan və tərkibinə görə daha çox stabil olan «Staneks-3H3» və «Limeda POS-1» tipli kompozisiyalardır. Elektrolitin

yüksək yayılma qabiliyyəti çap platalarının yarıqlarında qalınlıq boyu örtüyün maksimal dərəcədə müntəzəmliyini təmin etməyə imkan verir.

Qalay-bismut ərintisi. *Sn-Bi* ərintisinin elektroçökməsi üçün ən sadə elektrolit tərkibinə qalay və bismutun sulfatı, sulfat turşusu və üzvi SAM-ın əlavələri daxil olan elektrolitlərdir. Bu elektrolitdən cərəyan sıxlığı 200 A/m^2 -ə qədər, temperatur $18-25^\circ\text{C}$ və cərəyana görə çıxım yüksək olduqda parlaq, xırda kristallik çöküntülər alınır. Anodlar qalaydandır, elektrolitdə bismutun azalması onun düzünü əlavə etməklə baş verir.

İşin məqsədi – qalay-nikel, qalay-qurğuşun və qalay-bismut ərintilərinin elektroçökmə prosesi ilə tanışlıq; metalların birgə çökmə şərtlərinin, ayrı-ayrı amillərin alınmış ərintilərin tərkibinə və xassələrinə təsirinin araşdırılması.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Ərintilərin çökməsi üçün lazım olan elektrolitlərin tərkibi və elektrolizin rejimi cədvəl 8.2-də verilmişdir. Xlorid-flüorid elektrolitlərin aqresivliyini və zəhərli olmasını nəzərə almaqla, elektroliz prosesini sorucu şkafda, silikat olmayan materialdan olan (məsələn, polietiləndən, üzvi şüşədən) oyuqlarda aparmaq məqsədəuyğundur. Potensialları ölçmək üçün flüoroplastdan olan elektrolitik açarın kapillyarı tətbiq edilir, müqayisə elektrodu kapillyara elektrolitik açarı ilə bağlanmış ayrıca qabda yerləşdirilir.

Elektroliz üçün quraşdırma sxemi və təcrübədən qabaq nümunələrin hazırlanma şərtləri *əlavə I və II-də* verilmişdir. Təcrübələrin nəticələri cədvəl 8.3-də yazılır.

I variant

Təcrübə 1. Qalay-qurğuşun ərintisinin tərkibinin və onun

Cədvəl 8.2. Elektrolitlərin tərkibi və elektrolizin rejimi

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, qr/dm ³									
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	SnCl ₂ ·2H ₂ O	SnSO ₄	H ₂ SO ₄	NH ₄ F	H ₃ BO ₃	Bi(NO ₃) ₃	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Pb(BF ₄) ₂	Sn(BF ₄) ₂
1*	250-300	45-50	-	-	60-70	-	-	-	-	-
2	300	-	-	-	60	30	-	130	-	-
3	-	50	-	-	60	30	-	130	-	-
4*	-	-	-	-	-	20-40	-	-	60-88	6-10
5*	-	-	-	-	-	25-40	-	-	23-42	35-60
6*	-	-	-	-	-	15-35	-	-	5,5-8,5	11-15
7	-	-	-	-	-	15-35	-	-	25	60
8*	-	-	40-60	100-110	-	-	0,5-1,5	-	-	-

Cədvəl 8.2-in davamı

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, qr/dm ³							pH	Temperatur, °C	Cərəyan sıxlığı, A/m ²	Anodun materialı
	Snitanol DS	Limedə POS-1	staneks-3H3	HBF ₄	OC-20	Xərrat yapışqanı və ya penton	formalin				
1*	-	-	-	-	-	-	-	2-3	70 və ya 50	50-400	Nikel
2	-	-	-	-	-	-	-	2,5; 4,5	70 və ya 50	100	"
3	-	-	-	-	-	-	-	2,5; 4,5	70 və ya 50	100	Qalay
4*	-	-	-	50-100	-	0,5-1	-	-	18-30	100-200	Ərinti 90 % Pb, 10 % Sn
5*	-	-	-	40-100	-	3-5	-	-	18-30	100-200	Ərinti 40 % Pb, 60 % Sn
6*	5-12	0,4-0,8	-	100-350	-	-	-	-	15-25	300-400	Ərinti POS-60
7	-	-	-	350-400	25	-	20**	-	15-25	300-800	Həmcinin
8*	-	-	5**	-	4-5	-	-	-	15-25	50-200	Qalay

* Elektrolit QOST 9.305-84-ə daxildir.

** sm³/dm³-la.

Cədvəl 8.3. Eksperimental məlumatlar

Elektrolitin nömrəsi	Cərəyan sıxlığı, A/m^2	Ərintinin komponentlərinin kütlə hissəsi, %	Ərintinin cərəyana görə çıxımı, %	Cərəyanın parsial sıxlığı, A/m^2		Depolyarizasiya, mV		Mikrobərklik, Pa
				qalay	nikel	qalay	nikel	

cərəyana görə çıxımının metalların elektrolit məhlulundakı duzlarının qatılığından asılılığını tədqiq etmək.

Elektrolizin dövrəsinə ardıcıl olaraq elektrolit №4 və №5-li iki elektrolizer qoşulur (bax: cədvəl 8.2). $200 A/m^2$ olduqda cilalanmış, paslanmayan poladdan olan, qabaqcadan çəkilmiş katodlar üzərində ərinti 1 saat ərzində çökdürülür. Elektroliz qurtardıqdan sonra katodlar soyuq və qaynar su ilə yuyulur, qurudulur və analitik tərəzidə çəkilir. Hər iki halda kompleksometrik üsulla ərintidə qurğuşunun miqdarı və ərintinin cərəyana görə çıxımı təyin edilir.

Qurğuşunun ərintidə miqdarının təyini. Katoddan götürülmüş çöküntünün dəqiq miqdarı (təxminən 0,1 qr) HNO_3 -də (1:1) həll edilir, $100 sm^3$ -lik ölçü kolbasına keçirilir və distillə edilmiş su ilə nişana qədər çatdırılır. $20 sm^3$ məhlul $300 sm^3$ -lik konusvari kolbaya yerləşdirilir, $100 sm^3$ distillə edilmiş su, Sn^{2+} -i Sn^{4+} -ə qədər oksidləşdirmək üçün $1 sm^3$ hidrogen peroksidi (30 %-li məhlul) əlavə edilir və qaynayana kimi qızdırılır. Soyutduqdan sonra Sn^{4+} -in pərdələmək üçün 20 %-li trietanolamin məhlulunun pH 10,5 sm^3 -ə qədər 20-25 sm^3 bufer məhlulunu (54 qr NH_4Cl -a $350 sm^3$ NH_4OH tükürlər və distillə edilmiş su ilə $1 dm^3$ -ə çatdırırlar), $20 sm^3$ 0,1 N trilon B-nin məhlulu və bir qədər qara erioxrom T-nin indikatoru (0,1 qr indikatoru 30 qr $NaCl$ ilə sürtürlər) əlavə edilir. Axırınıcı maddə məhlulda yaşıl rəng əmələ gətirir. Sonra trilon B-nin artığı sink sulfatına 0,1 M məhlulu ilə yaşıl rəngdən qırmızı-bənövşəyi rəngə çevrilənə qədər titrləməklə müəyyən edilir.

Ərintidə qurğuşunun kütlə hissəsi (%) aşağıdakı tənlik üzrə hesablanır:

$$c_{pb} = \frac{(V_1 - V_3)I \cdot 100 \cdot 100}{V_2 m_{\text{ərin}}}$$

Burada V_1 – trilon B-nin 0,1N məhlulunun həcmi, sm^3 ; V_2 – analiz üçün götürülmüş məhlulun həcmi, sm^3 ; V_3 – trilon B-nin 0,1N məhlulunun artığının titrləməsinə sərf olunmuş sink sulfatının 0,1 M məhlulunun həcmi, sm^3 ; I – trilon B və sink sulfat məhlullarının həcmələrinin nisbəti (V_1 / V_3); T – qurğuşuna görə trilon B-nin 0,1N məhlulunun titri, qr / sm^3 ; $m_{\text{ərin}}$ – ərintinin dəqiq miqdarı, qr.

Ərintidə qalayın miqdarı fərqli görə təyin edilir.

Trilon B-nin 0,1 N məhlulunun titrinin müəyyən edilməsi və hesablanması. Trilon B-nin titrinin müəyyən edilməsi üçün qurğuşunun standart məhlulundan istifadə olunur [metal qurğuşunun dəqiq miqdarını, məsələn, 1,2282 qr, azot turşusunda (1:1) qızdırma zamanı həll edilir və 100 sm^3 -lik ölçü kolbasına keçirilir]. 300 sm^3 -lik konusvari kolbaya qurğuşunun 10 sm^3 standart məhlulunu alınır (0,1228 qr Pb), su ilə 100 sm^3 -ə qədər qarışdırılır, 5 sm^3 20 %-li trietanolamin məhlulu, 20 sm^3 pH 10-a qədər bufer məhlulu və 20 sm^3 trilon B-nin 0,1N məhlulu tökülür, bir çimdik qara erioxrom T-nin indikatoru əlavə edilir və sink sulfatını 0,1 M məhlulu ilə yaşıl rəngdən qırmızı-bənövşəyi rəngə çevrilənə qədər titrlənir. Titr aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$T = \frac{n}{V_1 - V_3 I}$$

Burada n – standart məhlulun 10 sm^3 -də olan qurğuşunun kütləsi, qr; V_1 – qurğuşunun standart məhluluna əlavə edilmiş trilon B-nin 0,1N məhlulunun həcmi, sm^3 ; V_3 – trilon B-nin 0,1N məhlulunun artığının titrləməsinə sərf olunmuş sink sulfatının 0,1 M məhlulunun həcmi, sm^3 .

Ərintinin cərəyana görə çıxımı. Əlavə IV-də verilmiş tənliklər vasitəsilə hesablanır.

Təcrübə 2. Qalay-qurğuşun ərintili parlaq örtüklərin çökməsi zamanı cərəyana görə çıxımı təyin etmək.

Misdən və paslanmayan poladdan hazırlanmış, qabaqcadan çəkilmiş iki lövhə cərəyan sıxlığı 800 A/m² olduqda elektrolit №6-dan olan qalay-qurğuşun ərintisi ilə 10 dəq. ərzində örtülür. Elektroliz qurtardıqdan sonra səthinə ərinti çökmüş mis katod əvvəlcə soyuq, sonra qaynar su ilə yuyulur, qurudu-

lur və analitik tərəzidə çəkilir. Paslanmayan poladdan olan katod yuyulur, ərintinin çöküntüsü çıxardılır və kompleksometrik üsulla qurğuşunun miqdarına görə analiz aparılır. Cərəyana görə çıxım təyin edilərkən *Sn-Pb* ərintisinin tərkibi haqqında olan təcrübədən alınmış məlumatlardan istifadə edilir.

Təcrübə 3. Cərəyan sıxlığı $50-300 \text{ A/m}^2$ intervalında olduqda elektrolit №5-dən olan *Sn-Pb* ərintisinin tutqun çöküntülərinin və cərəyan sıxlığı $50-1000 \text{ A/m}^2$ intervalında olduqda elektrolit №6 və №7-dən olan ərintinin parıltılı çöküntülərinin elektroçökməsi zamanı potensiostatın köməyi ilə (bax: *əlavə I*) polyarizasiya əyrilərinin qalvanostik çəkilməsi.

Bu elektrolitlərdəki ərintinin cərəyana görə çıxımını təyin etmək. Alınmış polyarizasiya əyrilərini müqayisə etmək, tutqun və parlaq çöküntülərin elektroçökməsi zamanı cərəyana görə çıxımlardakı fərqin səbəblərinin izah olunması.

II variant

Təcrübə 1. Qalay-nikel ərintisinin çökməsi zamanı cərəyana görə çıxımı təyin etmək.

Misdən və ya bürüncdən hazırlanmış, qabaqcadan çəkilmiş üç lövhə cərəyan sıxlıqları 100, 200, 300 A/m^2 olduqda elektrolit №1-dən olan *Sn-Ni* ərintisi ilə, uyğun olaraq, 40, 20 və 10 dəq. ərzində örtülür. Cərəyana görə çıxım hesablanarkən cədvəl 8.1-də verilmiş cərəyan sıxlıqlarının qiymətlərində ərintinin tərkibi haqqında məlumatlardan istifadə edilir.

Təcrübə 2. Qalay-nikel ərintisinin elektroçökməsi zamanı depolyarlaşmanı təyin etmək.

Cərəyan sıxlığı $50-500 \text{ A/m}^2$ intervalında olduqda nikel və qalayın birgə (elektrolit №1), ayrıca nikelin (elektrolit №2), ayrıca qalayın (elektrolit №3) çökməsi üçün lazım olan potensial potensiostatın köməyi ilə (bax: *əlavə I*) qalvanostatik üsulla ölçülür. Polyarizasiya əyriləri çəkilməzdən əvvəl elek-

trodlar elektrolit №1-də *Sn-Ni* ərintisi ilə ($i_k = 200 \text{ A/m}^2$) və elektrolit №2, №3-də uyğun metallarla ($i_k = 100 \text{ A/m}^2$) örtülür. Çöküntünün qalınlığı 5-7 *mkm*-dir. Ölçmənin nəticələrinə əsasən qalay və nikelin həm birgə, həm də ayrıca çökməsinin polyarizasiya əyriləri qurulur.

Ərintinin tərkibi (bax: cədvəl 8.1) və cərəyanın hər bir sıxlığında (i_k) yekun prosesin cərəyana görə çıxımını bilməklə, *Sn* və *Ni*-nin ərintiyə çökməsinin parsial polyarizasiya əyrilərini qurmaq üçün cərəyanın qalay və nikelin birlikdə ayrılması zamanı onların ionlarının yüksüzləşməsinə sərf olunan payı (i_{pars}) təyin edilir. Ərintinin cərəyana görə çıxımı 100 %-ə yaxın olduğundan, cərəyanın hidrogenin ayrılmasına sərf olunan hissəsini nəzərə almamaq olar. Ümumi halda cərəyanın parsial sıxlığı aşağıdakı formul üzrə hesablanır:

$$i_{pars} = \frac{i_k BT_{ərin} \cdot g_{ərin} \cdot N_i}{g_i \cdot 100}$$

Burada $g_{ərin}$, g_i – uyğun olaraq ərintinin və qalayın (nikelin) elektrokimyəvi ekvivalentidir; N_i – ərintidə metalların (qalayın və ya nikelin) kütlə payıdır.

$BT_{ərin}$ və $g_{ərin}$ -ni əlavə *IV*-də verilmiş formulalara əsasən hesablanır.

i_{pars} -in hesablanmış qiymətləri yekun prosesin cərəyan sıxlığına uyğun olan potensialın hər bir qiymətində ordinarlar üzərində nöqtələrlə qeyd edilir, qalay və nikelin ərintiyə çökməsi prosesləri üçün parsial polyarizasiya əyriləri qurulur. Cərəyan sıxlığı 100-200 A/m^2 olduqda *Sn* və *Ni*-in ərintiyə ayrılma potensialları və onların ayrıca çökməsinin potensialları arasındakı fərqə görə depolyarizasiya qiyməti təyin edilir.

Təcrübə 3. Əlavə *V.7*-də verilmiş metodika üzrə *PMT-3* cihazında *Sn-Ni* və *Sn-Pb* ərintilərin mikrobərkliyini ölçmək və

ayrı-ayrı metallarla (*Sn*, *Ni*, *Pb*) alınmış örtüklərin mikrobərkliyi ilə müqayisə etmək.

III variant

Təcrübə 1. Qalay-bismut ərintisinin elektroçökməsi zamanı cərəyanın yol verilən sıxlıqlarının sahəsini və cərəyana görə çıxımı təyin etmək.

İşçi oyuq və kulonometr elektrolizin dövrəsinə ardıcıl olaraq qoşulur. Qalay-bismut ərintisi elektrolit №8-dən çökdürülür. Kulonometrin və oyuğun mis folqadan kəsilmiş katodları qabaqcadan analitik tərəzidə çəkilir. Ərinti $i_k = 50, 200$ və $300 A/m^2$ olduqda, uyğun olaraq, 60, 30 və 15 *dəq* ərzində növbə ilə çökdürülür. Elektroliz qurtardıqdan sonra kulonometrin və oyuğun katodları diqqətlə yuyulur, qurudulur və analitik tərəzidə çəkilir.

Cərəyanın verilmiş sıxlıqlarında *Sn-Bi* ərintisinin çöküntülərinin keyfiyyəti qeyd etmək və bismut az miqdarda olduğundan cərəyanın onun ayrılmasına sərf olunan hissəsini nəzərə almamaqla, cərəyana görə çıxımı hesablamaq.

İŞ №9. BÜRÜNC VƏ TUNCUN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

Ərintilərin elektroçökməsinin nəzəri əsasları iş №8-də baxılmışdır.

Sink-mis (bürünc) ərintisi. Ərintilərin elektroçökməsinin ən köhnə proseslərindən biri *bürünc*ləmədir. Bürüncü ağ (2-30 % mis), sarı (60-80 % mis) və *tompak* və ya *qırmızı* (88-95 % mis) bürüncə ayırmaq qəbul olunmuşdur. Əgər metallurgiya bürüncələrində misin miqdarı 62 %-dən az deyilsə, onda faza tərkibinə görə bürünc özünü bərk məhlulu əvəz edən kimi aparır.

Tərkibində 68-73 % mis olan bürünc rezin örtüklərlə bəndləmə zamanı böyük möhkəmiyə malik olur, buna görə də elektrokimyəvi bürüncləmədən polad və alüminium məmulatları rezinin qoşulmasını yaxşılaşdırmaqdan ötrü geniş istifadə edilir. Misin miqdarı daha çox olduqda, mis-sink ərintili elektrokimyəvi örtük polad-tompak bimetalını almaq üçün tətbiq edilir, belə örtükdən başqa metallarla olan örtüyün altında layaltı kimi də istifadə etmək olar.

Mis və sinkin standart potensialları bir-birindən 1 V-dan da çox fərqləndiklərindən, mis-sink ərintisinin çökməsi çətinləşir. Hal-hazırda mis-sinkin elektrokimyəvi ərintisinin alınması üçün həm kompleks, həm də sadə elektrolitlər təklif olunur. Əgər elektroçökmə zamanı kompleks elektrolitlərdən olan ərintilər, ionların aktivliyini dəyişdirməklə taraz və katod potensiallarına yaxınlaşmasına cəhd edilsə, onda sadə duzların məhlullarından çökmə zamanı yaxınlaşma son hədd cərəyanında misin elektroçökməsi ilə əldə olunur. Lakin sonuncu halda, yalnız SAM-ın iştirakı ilə 1 *mkm*-ə qədər qalınlıqlı bürünc çöküntülərini almaq mümkün olur.

Mis və sinkin müxtəlif kompleks birləşmələri üçün tarazlıq və katod potensiallarının müqayisəsi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, sianid məhlullarda həm tarazlıq, həm də katod potensiallarının daha tam yaxınlaşması mümkündür.

Sianid elektrolitlərdən başqa bürüncənmə üçün difosfat, rodanid, tiosulfat, oksalat, trilonat elektrolitlər də təklif olunur.

Mis-qalay ərintisi (tunc). Mis-qalay ərintisi ilə olan örtüyü və ya tunclanma həm korroziyadan müdafiə, həm də məmulatların səthinin dekorativ görünüşünün yaxşılaşdırılması məqsədilə tətbiq edilir. Qızılı-sarı rəngli, tərkibində az miqdarda qalay olan (10-20 % qalay) ərintili örtükdən xromlanmadan qabaq mis və nikel örtüklərin əvəzinə layaltı kimi də istifadə edilir. Tərkibində qalayın miqdarı çox olan (40-45 % qalay)

ərinti (buna *ağ tunc* da deyilir), bəzi hallarda gümüş əvəzinə işlədilə bilər. *Cu-Sn* ərintisinin xüsusi elektrik müqavimətinin qiymətinin, gümüşə nisbətən, əhəmiyyətli dərəcədə böyük olmasına baxmayaraq, sulfid birləşmələrin qatışığının olduğu sənaye sahəsində bu qiymət stabil qalır, eyni zamanda, gümüşdə olduğu kimi, on dəfələrlə artır. Bu səbəbdən *ağ tunc*-dan olan örtüklərin elektrik kontaktlarının üzərinə çəkilməsi məsləhət görülür.

Sadə turşulu məhlullarda misin potensialı qalayın potensialından təxminən 0,5 V qədər daha müsbətdir, buna görə də bu metalların birgə çökdürülməsi üçün onların kompleks duzlarının məhlullarından istifadə edilir.

Mis-qalay ərintili örtük üçün çoxlu sayda elektrolitlər təklif olunmuşdur. Bürünc üçün olduğu kimi, tunc üçün də olan elektrolitlər əsasən kompleksdirlər, onlardan ən çox tədqiq olunanı sianid elektrolitidir. Sianid elektrolitlərin əvəzinə fenolsulfon, tripolifosfat, difosfat və flüorborat elektrolitlər təklif olunur. Bütün hallarda örtüyün tərkibinə elektrolitdəki metal ionlarının nisbətinin dəyişilməsi və cərəyan sıxlığı daha çox təsir göstərir. Elektrolitin temperaturu az zəhərli difosfat elektroliti üçün vacib amildir.

İşin məqsədi – mis-sink (bürünc) və mis-qalay (tunc) ərintilərinin elektroçökmə prosesi ilə tanışlıq; metalların birgə çökmə şərtlərini müəyyən etmək, ərintilərin tərkibinə və xassələrinə ayrı-ayrı amillərin təsirini aydınlaşdırmaq.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Təcrübələr tərkibi cədvəl 9.1 və 9.2-də verilmiş elektrolitlər iştirakında, şüşədən və ya üzvi şüşədən hazırlanmış termostatik oyuqda aparılır. Elektroliz üçün qurğunun sxemi və elektrolizdən qabaq nümunələrin hazırlanması *əlavə I və II-də* verilmişdir. Təcrübələrin nəticələri cədvəl 8.3-ün formasına əsa-

sən düzəldilmiş cədvəl yazılır.

Cədvəl 9.1. Bürüncün elektrolitlərinin tərkibi və elektrolizin rejimi

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, qr/dm^3				Elektrolitin temperaturu, °C	Cərəyan sıxlığı, A/m^2	Ərintidə misin kütlə payı, %
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (seqiyetov duzu)	$NaOH$			
1	50	30	380	65	50	200	90
2	55	25	380	65	50	200	85

Cədvəl 9.2. Tunclanma elektrolitlərinin tərkibi və elektrolizin rejimi

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, qr/dm^3				Elektrolitin temperaturu, °C	Cərəyan sıxlığı, A/m^2	Ərintidə misin kütlə payı, %
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$SnCl_2$	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	$(NH_4)_2C_2O_4$			
1	39,3	40,0	440	20	40	300	60
2	39,3	40,0	440	20	50	400	65
3	39,3	40,0	440	20	50	500	70
4	40,0	-	440	20	50	200	100

Təcrübə №1. Cərəyan sıxlığının $Cu-Sn$ ərintisinin tərkibinə və ərintinin cərəyana görə çıxımına təsirini araşdırmaq.

Elektrolizin dövrəsinə $Cu-Sn$ ərintisinin çökməsi üçün lazım olan elektrolit №2-li üç elektrolizeri ardıcıl olaraq qoşulur. Hər üç elektrolizerdə katodlar əvəzinə paslanmayan poladdan olan lövhələr işlədilir. Katodun elektrolizer №1-də ölçüsü 2×5

sm; №2-də 2×4 *sm*; №3-də isə 2×3 *sm* -dir. Ampermetrdə cərəyanın gücü 0,6 A müəyyən edilir. Bu zaman elektrolizərlərdəki cərəyan sıxlığı (A/m^2) belə olacaqdır: №1-də 300; №2-də 400; №3-də 500. Ərinti paslanmayan poladdan olan, qabaqcadan çəkilmiş katodlar üzərində 1 saat müddətində çökdürülür. Elektroliz qurtarıdıqdan sonra katodlar soyuq su ilə yuyulur, qurudulur və analitik tərəzidə çəkilir. Hər üç halda ərintidəki komponentlərin miqdarı təyin edilir.

Örtüyün tərkibinin təyin edilməsi

Örtük ülgüc vasitəsilə paslanmayan poladdan olan əsasdan asanlıqla ayrılır. Hər bir örtüyün 0,5 qr kütlə miqdarını 150-200 sm^3 -lik ayrı-ayrı stəkanlarda 2-3 sm^3 HNO_3 -də (1:1) həll edilir. Qızgın reaksiya qurtarıdıqdan sonra azot oksidləri təmizləmək üçün məhlul yenidən qaynadılır (*hərəkət qüvvəsi altında*), su ilə açılır və çöküntünün yetişməsi üçün 2-3 saat ərzində isti yerdə saxlanılır. Sonra isə çöküntü sıx filtrdən keçirilməklə süzülür, qaynar su ilə yuyulur və SnO_2 -nin əmələ gəlməsi üçün közərdilir.

Kütlə payı (N_{Sn} , %) aşağıdakı tənlik üzrə təyin edilir:

$$N_{Sn} = \frac{m \cdot 0,787 \cdot 100}{n}$$

Burada m – SnO_2 çöküntüsünün kütləsi, qr; 0,787 – qalay üçün sayma əmsalı; n – analiz üçün götürülmüş ərintinin kütlə miqdarı, qr.

SnO_2 ayrıldıqdan sonra filtrat 1 ml H_2SO_4 ilə (sıxlığı 1,84 qr/dm^3) quyruq qədər buğa verilir ki, dibdə yaş çöküntü qalsın, sonra isə ehtiyatla, stəkanın divarları yuyularaq, çöküntü 100 sm^3 H_2O -da həll edilir, sarı rəng əmələ gələnkə kimi bir çimdik mureksid və damcı-damcı ammonyak məhlulu əlavə edilir, alınmış məhlul titri trilon B-nin 0,1N məhlulu ilə açıq-bənövşəyi rəng alınana qədər titrlənir.

Misin kütlə payı (N_{Cu} , %) aşağıdakı tənlik üzrə hesablanır:

$$N_{Cu} = \frac{VT \cdot 100}{n}$$

Burada V – titrlənməyə sərf olunan trilon B məhlulünün həcmidir, sm^3 ; T – trilon B məhlulünün titridir, qr/ml (0,1N məhlulun nəzəri titri 0,003177-ə bərabərdir).

$BT_{ərin}$ -ni əlavə IV-də verilmiş formulalara əsasən təyin edilir. Bu zaman ərintinin elektrokimyəvi ekvivalenti onun eksperiment nəticəsində alınmış

tərkibini nəzərə almaqla hesablanır.

Təcrübə 2. *Cu-Zn* ərintisinin elektroçökməsi zamanı cərəyana görə çıxımın təyini.

Qabaqcadan çəkilmiş, mis və ya bürüncdən hazırlanmış iki lövhə elektrolit №2-dən olan termostatik oyuqda, cərəyan sıxlıqları 150, 200 A/m^2 olduqda, 1 saat ərzində *Cu-Zn* ərintisi ilə örtülür. Cərəyana görə çıxımı hesablayarkən ərintinin cədvəl 9.1-də verilmiş tərkibi haqqındakı məlumatlardan istifadə etmək.

Təcrübə 3. *Cu-Sn* və *Cu-Zn* ərintilərinin mikrobərəkliyini əlavə V.7-də verilmiş metodikaya əsasən ölçmək və onları misin mikrobərəkliyi ilə müqayisə etmək.

Cu-Zn ərintisini elektrolit №1 və №2-dən (bax: cədvəl 9.1), *Cu-Sn* ərintisini isə elektrolit №№1-3-dən (bax: cədvəl 9.2) çökdürülür. Mislə örtməni elektrolit №4-dən (bax: cədvəl 9.2) icra edilir. Təcrübələrin nəticələri cədvəl 9.3-ə yazılır.

Cədvəl 9.3. Elektrolitlərdən alınmış çöküntülərin mikrobərəkliyi (MPa)

<i>Cu</i>	<i>Cu-Sn</i>			<i>Cu-Zn</i>	
№4	№1	№2	№3	№1	№2

İŞ №10. ELEKTROKİMYƏVİ QƏLİBLƏMƏ

Elektrokimyəvi qəlibləmə – *qalvanoplastika* – metalın elektrokimyəvi üsulla formaya çökdürülməsi yolu ilə detalların hazırlanması üsuludur. Bu zaman, qalvanostegiyadan fərqli olaraq, çökdürülən metalın əsasla mümkün qədər az bərk bəndləməsinə çalışırlar. Qalvanoplastikanın əsas üstünlüyü istənilən səthin işığı yüksək dəqiqliklə əks etdirməsidir. Buna görə də həmin sahəyə aşağıdakı çox geniş məlum olan istehsa-

latları aid edilir: qrammofon plastinkalar üçün matrislərin, qalvanostereotiplərin, pres formaların, dərillərə naxış vurma üçün basmaların, reflektorların nazik metal divarlarının, tikişsiz boruların və incəsənət əsərlərinin sürətlərinin qalvanoplastik istehsalı. Bu halların hamısında səthin relyefinin əks etdirməsi maksimal dərəcədə dəqiq olmalıdır.

Elektrokimyəvi qəlibləmə zamanı nəinki səthin dəqiq surətini, həm də verilmiş fiziki-mexaniki xassələrə malik olan dəqiq ölçülü məmulatları da almaq olar. Bununla əlaqədar olaraq formaların düzəldilməsi, metalların və ərintilərin çökməsi üçün lazım olan elektrolitin tərkibinin, rejiminin seçilməsi kimi suallar xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu üsulla radiotexnika sənayesi üçün mürəkkəb məmulatlar (dalğəvəren, forsunka, deşik-deşik quruluş kimi məmulatlar), aviasiya sənayesi və texnikanın digər sahələri üçün detallar hazırlayırlar.

Elektrokimyəvi qəlibləmə üçün əsas element formadır ki, bu formaya müəyyən qalınlıqlı metallar çökməlidir. Çökmə qurtardıqdan sonra forma çöküntüdən ayrılır; bu prosesin mümkün qədər sadə getməsi üçün metalı çökdürməzdən qabaq formaların səthinin hazırlanmasına xüsusi diqqət yetirmək lazımdır. Metaldan olan formadan metal sürəti qoparmaq üçün elektrik çökmədən qabaq forma ayırıcı layla örtülür. Əgər metal qeyri-metal formaya (gips, mum, şüşə, plastik kütləyə) tökülərsə, onda formaya, əksinə, nazik keçirici lay çəkilir.

Örtüyün, üzərinə metal çəkiləcək materialın və tökülən məmulatın sonrakı təyinatından asılı olaraq texnoloji əməliyyatlar dəyişə bilər. Deməli, məmulatların qalvanoplastik hazırlanması zamanı texnoloji proses aşağıdakı əməliyyatlardan ibarət olacaqdır:

1. Formaların hazırlanması: onlar metal (polad, alüminium, sink, mis, tez əriyən ərintilər), qeyri-metal (mum kompozisiyaları, gips, plastik kütlələr) və kombinasiya edilmiş (metal və izolyatorun birləşdirilməsi) ola bilər.

2. Formaların səthinin elektrik çökməyə hazırlanması: əgər forma qeyri-metaldırsa, keçirici lay, əgər forma metaldırsa, ayırıcı lay çəkilməlidir.

3. Formaların doldurulmaya hazırlanması: kontaktlama, ekranlama, yükün asılması və s.

4. Metalla ilk örtük – dolma.

5. Metalın tökülməsi – elektroçökməsi: yüksək sürətli çökməyə malik elektrolitin seçimi, belə elektrolit verilmiş fiziki-mexaniki xassələrə malik çöküntülərin alınmasına imkan yaradır.

6. Oturdulmuş çöküntünün arxa tərəfinin armaturlaşdırma, plastik kütlə ilə bürümə və ya daha ucuz, başqa bir daha bərk metalın çökdürülməsi yolu ilə möhkəmləndirilmə (ehtiyac olduqda).

7. Formaların alınmış məmulatdan (içerisindən) ayrılması (çıxardılması), bu, ən çox məsuliyyətli əməliyyatlardan biridir, çünki, nazik divarlı məmulatların korlanması mümkündür.

Məmulatın surətini çıxararkən (məsələn, medalın) formanı əsl orijinaldan aralıq surət kimi hazırlayırlar. Bunun üçün xüsusi mum kompozisiyalardan (arı mumu – 40; serezin (texn.) – 30; parafin – 10; qrafit – 15; skipidar – 5, kütlə %-i) istifadə edilir.

Mum formaların hazırlanmasının sadəliyi, surətinin dəqiqliyi, bu kompozisiyaların ucuzluğu onların bədii qalvanoplastikada daha çox istifadəsinə imkan verir. Çatışmayan cəhəti isə dəfələrlə istifadəsinin qeyri-mümkünlüyüdür. Medal surətin çıxarılması üçün metal saclar tətbiq edilir. Sacın perimetri medalın perimetrindən böyük olmalıdır ki, hazır forma sonrakı kontakt asma üçün və alınmış medalın qıraqlarının kəsilməsi üçün kifayət qədər kənarlara malik olsun. Kompozisiyanın tam bərkiməsindən sonra formalar çıxarılır. Mum forma dielektrikdir, buna görə də elektrik keçirən layın yaradılması vacibdir. Keçirici layın çəkilməsi üçün aşağıdakı üsullar mə-

lumdur:

1. *Mexaniki* – qrafitdən düzəldilmə və ya metal tozlarla sürtülmə.

2. *Kimyəvi* – metal birləşmələrin (mislənmə, nikəlləmə, gümüşlənmə) su məhlullarından metalların bərpa olunması.

3. *Vakuum* – vakuumda katod tozlanması və ya buxarlanma.

Ən çox yayılmış və ucuz üsul *qrafitləmədir*. Bu halda tökmə xallı qrafit adlanan qrafit tətbiq edilir; onun alınması üçün qrafiti su stəkanında çini həvəngdəstədə döyülür, sonra isə xlorid turşusu ilə emal edilir, diqqətlə yuyulur və qurudulur. Qrafitin elektrikkeçiriciliyini artırmaq üçün gümüşün nitrati ilə təmizlənir.

Mum formalar ehtiyatla qrafitlənir, bu zaman akvarel fırçalardan və ya yağlı rəsmdə tətbiq edilən daha sərt fırçalardan istifadə etmək olar.

Cərəyanı formaya ötürmək üçün bərk kontakt hazırlanır. Formanın ölçülərindən asılı olaraq müxtəlif tipli: formaların kiçik ölçülərində yerli nöqtə-nöqtə, böyük ölçülərində isə perimetrə görə kontaktlar tətbiq edilir. Kontakt üçün naqillər nazik tavlı mis məftildən olmalıdır; məftilin diametri 0,2-dən 20 mm-ə qədər ola bilər.

İşin məqsədi – medalın mis surətinin alınması və metal formadan detalların alınması prosesləri ilə tanışlıq.

Təcrübə 1. Medalın mis surətinin çıxarılması.

Medalın səthi mexaniki yağlı çirklərdən diqqətlə təmizlənir – benzinlə isladılmış pambıq tamponla silinir.

Mum kompozisiya su vannasında 95-100°C temperatura qədər qızdırılmış qabda əridilir. Medal metal saca qoyulur və 50-60°C temperatura qədər qızdırılır, qızma dərəcəsi təxmini təyin edilir. Əridilmiş kompozisiya saca tökülür (həm də nəzərə almaq lazımdır ki, medal üzərinə tökmək məsləhət deyil, sacın küncünə tökmək lazımdır, onda boşluqsuz yaxşı tökmə alınması təmin olunur). Mum kompozisiyanın layının hündür-

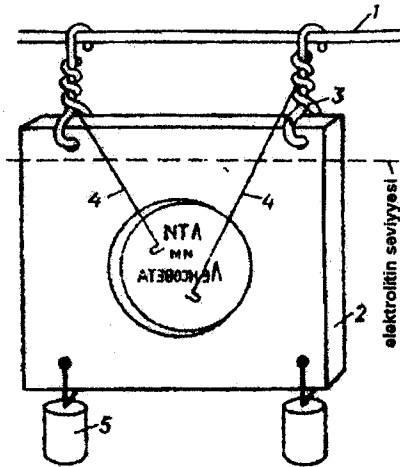
lüyü medalın hündürlüyündən 8-10 *mm* qədər yüksək olmalıdır. Mum kompozisiya 40-50°C temperatura qədər soyudulur (bu temperaturda o, ən böyük plastikliyə malikdir), forma bütün perimetri boyu bıçaqla kəsilir, sonra isə sac çevrilir və mum forma medalla birlikdə çıxarılır. Barmaqla basmaqla medal mum formadan qoparılır.

Hələ də isti olan formanın işlədilməyən hissələri üzərində onu vannadan asmaq üçün deşik açılır. Forma mis qarmaqcıqlardan asılır, bu qarmaqcıqlar cərəyan ötürücü funksiyasını da yerinə yetirir, cərəyan ötürücülərinə isə nazik mis məftilliklər («bığlar») – kontakt qurğuları bərkidilir (şək. 10.1). Bütün konstruksiyanın möhkəmliyinə diqqət yetirmək vacibdir.

Bundan sonra qrafitləmə əməliyyatı yerinə yetirilir. Qrafit kiçik fırça ilə formanın səthinə metal parıltısı yaranana qədər diqqətlə sürtülür (əməliyyat sorucu şafda icra edilir!). Diqqət yetirmək lazımdır ki, «bığlar» qrafitlənən səthə sıx yapışsınlar və yay kimi yığılıb açılsınlar. Formaya kapron sapla yük asılır (bax: şək. 10.1). Hazırlanmış forma texniki tərəzidə çəkilir, küvet üzərindən spirt (və ya spirtin elektrolitlə 1:1 qatışığını) tökülür və tez cərəyan altında 1-ci elektrolizərə metalın birinci layını çəkmək üçün metal yüklənir. Elektrolizin sxemi *əlavə I*-də verilmişdir.

Elektrolizərə formanı yükləyən zaman fikir vermək lazımdır ki, onun səthi üzərində hava qabarcıqları olmasın, əks halda bu qabarcıqlar metalın çökməsinə mane olacaq. Səthə yapışmış qabarcıqlar yüngülcə silkələməklə təmizlənir.

Metalın birinci layını (dolma) otaq temperaturunda və aşağı cərəyan sıxlığında (50 *A/m*²) mislənmənin zəif turşulu elektrolitindən qrafit alt laya çəkilir, bu zaman keçirici layı korlamamaq üçün elektroliti qarışdırmaq olmaz. *Mislənmə elektrolitinin tərkibi* (*qr/dm*³): *CuSO*₄·5*H*₂*O* – 150-200; *H*₂*SO*₄ (s. 1,84 *qr/dm*³) – 15-30; *C*₂*H*₅*OH* – 10-30 *sm*³/*dm*³.



Şək. 10.1. Formanı elektrolizərə asdıqdan sonra qurğuları ilə birlikdə forma (matris): 1 – katod ştanqı; 2 – mum forma; 3 – mis məftildən olan qarmaqcıqlar; 4 – mis «bığlar»; 5 – yük

Elektrolizdən bir neçə dəqiqə keçdikdən sonra «bığların» formanın səthi ilə kontaktda olduğu yerlərdə misin çəhrayı ləkələri əmələ gəlməlidir (əgər onlar əmələ gəlmirlərsə, onda bütün kontaktları yoxlamaq lazımdır). Cərəyanın bu sıxlığında elektrolizi o vaxta kimi davam etdirirlər ki, formanın bütün səthinin mislə dolması baş versin, sonra isə cərəyan sıxlığını 150 A/m^2 -a qədər artırılır və elektroliz 4 saat ərzində aparılır. Bütün forma dolduqdan sonra, misin qalın layının böyüməsini sürətləndirmək üçün forma 2-ci elektrolizərə keçirmək olar, 2-ci elektrolizərdə daha da qatılaşdırılmış, aşağıdakı tərkibli (qr/dm^3) elektrolit yerləşir: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 250-270; H_2SO_4 (s. 1,84 qr/dm^3) – 50-70; əlavə LTİ – 1-2 sm^3/dm^3 ; NaCl – 0,03-0,06.

Elektrolizi misdən hazırlanmış, markası AMF olan, xlorin parçadan örtüsü olan anodlarla otaq temperaturunda, elektrolit sıxılmış hava ilə və ya mexaniki yolla qarışdırılması ilə, ka-

tod cərəyanının sıxlığı 700-1000 A/m^2 olduqda aparılır. Proses qurtarıdıqdan sonra forma axar suda diqqətlə yuyulur. Surət və formanın bir-birinə birləşdirilməsi mümkün qədər sürətlə icra edilir ki, formanın səthi ilə metal arasındakı fəzaya elektrolitin axması baş verməsin.

Forma artırılmış metaldən qaynar suya salınmaqla ayrılır. Metal surəti və formanı bir-birindən ayırdıqdan sonra elektrolitin izini təmizləmək vacibdir, bunun üçün metal surəti benzində (sorucu şkaftında) qurutduqdan sonra su ilə yuyulur. Sonra kənarları qayçı ilə kəsilir, əyə ilə mişarlanıb düzəldilir, benzində isladılmış pambıqla mumun artıqlarından silinərək təmizlənir və əgər vacibdirsə, oksidləşdirmə (ton vermə və ya boyama) həyata keçirilir, məsələn, surəti 1-2 dəqiqə ərzində tərkibində (kütləyə görə %) $K_2S_2O_8$ – 1 və $NaOH$ – 5 saxlayan məhlulda qaynadılır; bu zaman rəvan tünd qəhvəyi və ya qara rəng alınır.

Təcrübə 2. Tez əriyən ərintidən (Vud ərintisindən) hazırlanmış metal formadan detal almaq.

Tez əriyən ərintidən hazırlanmış L 141 markalı (50 % bismut, 25 % qurğuşun, 12,5 % qalay, 12,5 % kadmiyum; ərimə temperaturu $80^\circ C$ -dir) formanın səthini üzvi həlledicidə (benzin, aseton) diqqətlə təmizlənir (sorucu şkaftında), sonra işə katod üzərində məhlulda cərəyan sıxlığı 150-300 A/m^2 , məhlulun temperaturu $25-50^\circ C$ olduqda 30-40 saniyə ərzində elektrokimyəvi olaraq yağ alınır, məhlul özündə 15 qr/dm^3 natrium hidroksid və 15 qr/dm^3 natrium karbonat saxlanır. Sonra forma 5 %-li sulfat turşusunun məhlulunda $18-20^\circ C$ temperaturda, 2-5 saniyə ərzində aktivləşdirilir. Detalları əridərkən divarlarda ərinti hissəciklərinin qalmaması üçün formaya tərkibində 6 qr/dm^3 natrium bixromat və 9 qr/dm^3 sulfat turşusu (s. 1,84 qr/dm^3) olan ayırıcı lay $55-60^\circ C$ temperaturda, 30 sa-

niyə ərzində çəkilir.

Nikelin elektroçökməsindən əvvəl, tərkibi (qr/dm^3) aşağıda verilmiş difosfat elektrolitdən olan, 15-20 *mkm* qalınlıqlı mis lay pH 8,0-8,8, temperatur 55-60°C olduqda, 40-60 dəqiqə ərzində çəkilir: mis difosfatı – $Cu_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ – 90-100; kalium difosfatı – $K_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ – 330-400; ammonium hidroksidi – NH_4OH – 25%-li 2,5-3,0 qr/dm^3 ; limon turşusu – 8-10.

Turşu elektrolitlərdə tez əriyən ərintilər qeyri-sabit olduqlarına görə belə ərintilərdən olan əsaslar üzərində qələvi elektrolitdən olan birinci layı yaratmaq vacibdir, nikkelləmənin sulfamin elektroliti turşu elektrolitlərdəndir.

Forma diqqətlə yuyulduqdan sonra nikeli çökdürmək üçün lazım olan, tərkib (qr/dm^3) aşağıda verilən elektrolitə keçirilir: nikel sulfamatı – $Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – 340; nikel xloridi – $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 6-15; bor turşusu – H_3BO_3 – 30. İş rejimi: elektrolitin pH -ı – 3,5-4,2; temperatur – 50°C; cərəyan sıxlığı – 200-500 A/m^2 . Hava qarışığı məsləhət görülür. Elektroliz 4-5 saat ərzində aparılır. Sonra isə detal suda yuyulur və qurudulur.

Forma 125°C temperaturda yağ vannasında əridilərək çıxarılır. Formanı tam çıxardıqdan sonra detal tutqacla yağ vannasından götürülür, soyumağa qoyulur və yumşaq əski ilə silinir. Əgər tez əriyən ərinti formanın divarlarından tamamilə qopmamışsa, onu dəmir xloridinin məhlulunda təmizləmək olar.

Detal (və ya medalın surəti) alındıqdan sonra, örtüyün keyfiyyətini təyin etmək üçün yoxlanılır. Detailn (və medalın surəti) üzərində dendrit və çöküntülər olmamalıdır.

Medalın surətinin alınması və elektroqələbləmə üzrə iş çox vaxt tələb etdiyindən onu 2 məşğələ ərzində yerinə yetirmək nəzərdə tutulmuşdur.

İŞ №11. METALLARIN ELEKTROKİMYƏVİ ÖLÇÜLÜ EMALI

Metalların elektrokimyəvi ölçülü emal prosesi (EKE) metalların anod əridilməsinə əsaslanır, anod əridilməsi xüsusi şərtlər daxilində baş verir – anod (detal) və katod (alət) arasındakı kiçik məsafələr (aralıqlar), yüksək cərəyan sıxlıqları və elektrolit selinin yüksək sürətləri. Elə bu şərtlər yüksək göstəricilərin – məhsuldarlığın, dəqiqliyin, emal olunmuş səthin keyfiyyətliliyinin alınmasına səbəb olur.

EKE zamanı metalların anod əridilməsinin vacib xüsusiyyətləri elektrik sahəsinin lokallaşmış təsiri və yüksək cərəyan sıxlıqlarıdır. Bu, prosesin yüksək dəqiqliyi və məhsuldarlığının təminatının vacibliyi ilə bağlıdır.

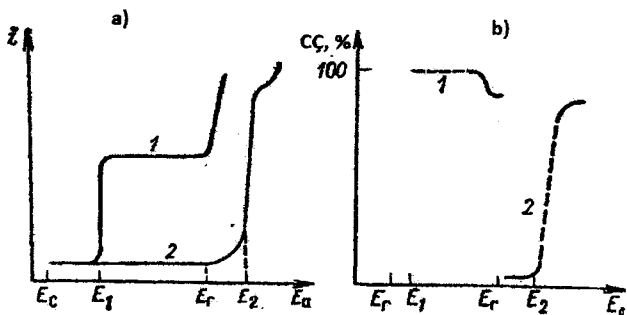
Metalların anod əridilməsinin lokallaşma prinsipi ondan ibarətdir ki, ərimə yalnız anodun katoddan çox kiçik məsafədə yerləşən sahələrində baş verməlidir. Bu halda verilmiş minimal aralığın saxlanması şərti daxilində anod üzərində katodun formasının sürəti alınacaqdır. Sürətin dəqiq alınması üçün elektrolitin tərkibi, onun lokallaşma qabiliyyəti və uzaq sahələrdə onun zəif əriməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Lokallaşma qabiliyyəti, həmçinin, katodun səthinə yaxın yerlərdə anodun intensiv əriməsinin mümkün olmasını müəyyən edir.

EKE anod prosesinin ən çox vacib xüsusiyyətləri polyarlaşma əyrisi və cərəyana görə çıxımın anodun potensialından (cərəyan sıxlığından) asılılığıdır (şək. 11.1). Əgər cərəyan potensiallarının və sıxlıqlarının geniş sahəsində, yüksək cərəyana görə çıxımlı anod polyarizasiyası zamanı metal əriyirsə, onda aşağı lokallaşma tərtibi və emalın aşağı dəqiqliyi olur. Əksinə, lokallaşmanın yüksək tərtibi cərəyan potensiallarının və sıxlıqlarının dar sahəsində, cərəyana görə yüksək çıxımlı ərimə zamanı əldə olunur.

Birinci hal dəmir və nikelin $NaCl$ məhlulunda, volframın

isə $NaOH$ məhlulunda əriməsi zamanı, ikinci hal isə dəmir və nikelin $NaNO_3$ və $NaClO_3$ məhlullarında əriməsi zamanı baş verir.

Anod ərimə prosesinin yüksək tərtibli lokallaşmasını almaq üçün aşağıdakı iki şərtin ödənilməsi vacibdir.



Şək. 11.1. Polyarizasiya əyriləri (a) və cərəyana görə çıxımın potensialdan asılılığı (b): 1 – dəmir, nikel $NaCl$ məhlullarında; 2 – dəmir, nikel $NaNO_3$ ($NaClO_3$) məhlullarında; E_s – stasionar potensial; E_1 – anod aktivliyinin $NaCl$ məhlullarında potensialı; E_2 – anod aktivliyinin $NaNO_3$ ($NaClO_3$) məhlullarında potensialı; E_q – qaz ayrılmasının başlanğıcının potensialı.

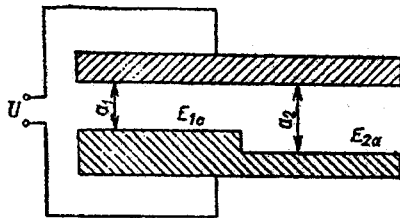
1. Metalın intensiv anod əriməsinin başlanğıcına gətirib çıxaran anod səthinin aktivliyi, oksigenin ayrılmasının başlanğıc potensialına nisbətən, daha çox müsbət potensialda baş verməlidir, həmçinin bu fərq mümkün qədər böyük olmalıdır (yəni, metalın intensiv əriməsi mümkün qədər böyük cərəyanda başlamalıdır ki, metalın anod əriməsinin yüksək tərtibli lokallaşması yüksək məhsuldarlıq şəraitində mümkün olsun, yüksək məhsuldarlıq isə EKE-nin praktiki istifadəsi üçün vacib şərtlərdəndir).

E_s – stasionar potensialı və anod aktivliyinin potensialı arasındakı sahədə ($NaCl$ -də – E_1 , $NaNO_3$ -də – E_2) metal passiv vəziyyətdə olmalıdır (bax: şək. 11.1, a).

2. Anod aktivliyindən sonra metalın ionlaşma reaksiyasının ifrat gərginliyi aktivləşmiş səth üzərində çox da yüksək olmamalıdır, lakin oksigenin ayrılma reaksiyasının ifrat gərginliyi, əksinə, passiv səth üzərindəki ifrat gərginliklə müqayisədə, yüksək olmalıdır, bu da potensialın artması ilə (E_a) cərəyana görə çıxımın kəskin artmasını təmin edir.

Yuxarıdakı şərtlərin ödənilməsi elektrolitin tərkibinin düzgün seçimi ilə bağlıdır. Hər iki şərt daha çox $NaNO_3$ və $NaClO_3$ məhlullarında yerinə yetirilir; $NaCl$ məhlullarında birinci şərt, Na_2SO_4 məhlullarında isə ikinci şərt ödənilmir (cərəyan artdıqca cərəyana görə çıxım artır, lakin onun mütləq qiymətləri aşağı olur).

$NaClO_3$ məhlulunda dəmirin intensiv əriməsi üçün potensialın E_1 -dən E_2 -yə kimi müsbət istiqamətə təxminən 1,8 V qədər yerdəyişməsi vacibdir. Daha aşağı E -lərdə metalın əriməsi səthin passivləşməsi səbəbinə görə çətinləşir. Pillevari anod üzərində (şək. 11.2) yüksək E_a -lar a_1 – kiçik aralıqlı sahələrdə müşahidə olunur. Anodun $a_2 > a_1$ olan sahələrində gərginliyin omik düşgüsü böyükdür, bu sahələrdə verilmiş U gərginliyinin həmin ümumi qiymətində potensial $E_{2a} < E_{1a}$ olur.



Şək. 11.2. Pillevari anod üzərində potensialların paylanması

Metalın anod əriməsinin daha yüksək tərtibli lokallaşması

elektrolitin kiçik yayılma qabiliyyətinə uyğundur. EKE zamanı yayılma qabiliyyətinin kəmiyyət cəhətdən ifadəsi üçün bir neçə üsul təklif olunmuşdur, bu üsullar anod və katodun bir-birindən müxtəlif uzaqlıqda olan sahələri arasındakı məsafələri və bu sahələrdəki çökmüş və ya ərimiş metalın kütlələri arasındakı münasibətin araşdırılmasına əsaslanmışdır. EKE-yə uyğun olan bu münasibəti «aralıq-zaman» asılılığı şəklində təsvir etmək əlverişlidir.

Bu halda (sabit gərginlik saxlandıqda) lokallaşma tərtibi yayılmanın loqarifmik indeksinin qiyməti ilə (A) xarakterizə olunur:

$$A = \frac{\lg L}{\lg M} \quad (11.1)$$

Burada L – baxılan andakı yarığın (a , sm) başlanğıc yarığa (a_0 , sm) nisbətidir, yəni $L = a/a_0$; M – başlanğıc zaman anında metalın ərimə sürətinin (v_{p_0} , sm/san) baxılan andakı ərimə sürətinə (v_p) nisbətidir, yəni $M = v_{p_0}/v_p$.

İstənilən zaman anında ərimə sürəti yarığın qiymətini zamana görə diferensiallamaqla tapılır:

$$v_p = \frac{da}{d\tau} \quad (11.2)$$

İdeal EKE prosesi zamanı (bu halda elektrik keçiriciliyi qaz dolması və temperatur dəyişildikdə dəyişilmir) sabit gərginlikdə düz paralel elektrodlar üçün elektrodlar arası aralığın zamana görə qiyməti aşağıdakı asılıqla ifadə olunur:

$$a = \sqrt{a_0^2 + \frac{2gCC\zeta}{\gamma} a_0 i_0 \tau} \quad (11.3)$$

Burada g – metalın elektrokimyəvi ekvivalentidir, $qr/(A \cdot san)$; γ – metalın sıxlığı, qr/sm^3 ; i_0 – cərəyanın başlanğıc sıxlığı, A/sm^2 ; τ – zamandır, san .

İdeal proses üçün $A = 1$. Real şəraitlərdə A 1-dən fərqlənə

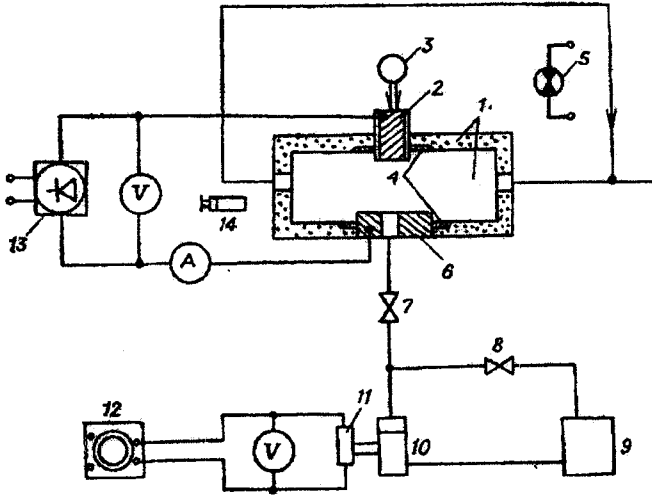
bilər: A -nın qiymətinə elektrolitin tərkibi, onun qatılığı, pH , temperatur, elektrolitin axın sürəti, gərginlik və s. təsir göstərir. Lokallaşma tərtibinin azalmasına səbəb olan amillər A -nın indeksinin artmasına gətirib çıxarır. Müxtəlif rejimli emallar zamanı A -nın tapılmış qiymətlərinin müqayisəsi lokallaşma tərtibini qiymətləndirməyə və buna görə də yüksək keyfiyyətli emalı təmin etməyə imkan verir.

İşin məqsədi – müxtəlif şəraitli elektroliz zamanı, müxtəlif elektrolitlərdə yayılmanın loqarifmik indeksini təyin etmək yolu ilə müxtəlif sistemlərin (metal - elektrolit) elektrokimyəvi emalının imkanlarını öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Yayılmanın loqarifmik indeksinin (YLI) təyini. Yayılmanın loqarifmik indeksi sxemi şəkl. 11.3-də göstərilmiş eksperimental qurğuda təyin edilir. Şəffaf üzvi şüşədən hazırlanmış, ölçmələr üçün olan oyuq (1) iki elektrodla təchiz olunmuşdur. Anod (2) diametri 3 *mm* və uzunluğu 40-60 *mm* olan silindrişəklində düzəldilmişdir, silindrin yan səthi epoksid qatranla izole edilmişdir (işçi səth – dirək). Mis katod (6) elektrod arası fəzaya elektrolitin ötürülməsi üçün mərkəzdə kanala malikdir. Oyuqda elektrodlar vakuüm rezindən olan kippəclə (4) sıxlaşmışdır – mikrometrik vintin köməyi ilə anodun yeri dəyişdirilməklə quraşdırılır. Yarığa nəzarət 0-25 *mm* saat tipli indikatorla (3) yerinə yetirilir. Oyuğun daxilindəki proseslərin vizual müşahidəsi şkalanı 0,05 *mm* hissələrə bölməklə, 24 dəfə böyütməklə MİR-14 mikroskopu vasitəsilə həyata keçirilir. Obyektivin işıqlanması lampa (5) ilə təmin edilir. Oyuq düzləndiricidən (məsələn, LİPS-35) (13) gələn sabit cərəyanla qidalanır. Dövrədəki gərginlik və cərəyanı voltmetr və ampermetrlə nəzarət edilir. Elektrolitin oyuğa ötürülmə sistemində elektrolitli qab (9) və çarxlı nasos (10) daxildir, bu nasos kol-

lektorlu elektrik mühərriki (11) ilə işə salınır. Kollektorlu elektrik mühərriki LATR-ın (12) köməyi ilə dövrələrin sayını nizama salmağa imkan verir. Qabdakı elektrolitin temperaturu elektrik qızdırıcının, kontakt termometrinin və termorelenin köməyi ilə sabit saxlanılır. Qabda olan məhlul ventli (7) bağlı olduqda baypas xətti boyunca (ventil 8) su, hava vuran ilə qarışdırılır.



Şək. 11.3. Təcrübə qurğusunun sxemi. 1 – oyuq; 2 – tədqiq olunan nümunə – anod; 3 - saat tipli indikator; 4 – rezin kippgəc; 5 – işıqlandırma lampası; 6 – mis katod; 7,8 – ventli; 9 – elektrolit üçün qab; 10 – çarxlı nasos; 11 - kollektorlu elektrik mühərriki; 12 – LATR; 13 – düzləndirici; 14 - mikroskop.

İş aşağıdakı ardıcılıqla yerinə yetirilir.

1. Yan səthdən izolə olunmuş silindrik nümunə axarı olan oyuğa qoyulur və bütün sistem 0,1 MPa təzyiqlə təzyiqlənən su ilə yuyulur. Yumaq üçün qab su ilə doldurulur və LATR-ın köməyi ilə sistemdə lazımlı təzyiqlə müəyyən edilir.

2. Su qabdan axar kran vasitəsilə tökülür və 2,0-2,5 dm^3

elektrolit doldurulur.

3. Nümunə oyuqdan çıxarılır (bunun üçün bərkidici vintlər burulmaqla açılır), ucdan başlayaraq sumbata kağızı ilə təmizlənir, yağ spirtlə silinir və analitik tərəzidə çəkilir.

4. Nümunə oyuğa qoyulur, bərkidici vintlər müntəzəm çəkilib bağlanılır. Nizamlayıcı vintin köməyi ilə nümunə katodla toxunana qədər çəkilir. Elektrodların toxunma anı tester vasitəsilə qeyd edilir. İndikatorun hərəkətli dairəsi fırladılaraq saat tipli indikatorun əqrəbi «0»-a qoyulur.

5. Nizamlayıcı vint fırladılaraq, nümunə katoddan verilmiş yarığa çəkilir, yarığın qiymətinə indikatorla nəzarət edilir.

6. Nasos işə salınır və elektrolitin təzyiqinin verilmiş qiyməti manometrlə nizamlanır.

7. Dövrəyə düzləndirici və öz-özünə yazan KSP-4 potensiometri qoşulur.

8. Düzləndiriciyə aşağıdakı gərginlik verilir:

– poladın xlorid elektrolitlərdə əriməsi – 4-5 V;

– poladın nitrat elektrolitlərdə əriməsi – 7-8 V;

– rəngli metalların nitrat elektrolitlərdə əriməsi – 6 V;

– titan ərintilərin əriməsi – 15 V.

Proses sabit gərginlikdə aparılır. Düzləndirici dayandırılır.

9. KSP-4 üzərində diaqram lentinin verilmiş hərəkət sürəti (1800 *mm/saat*) qeyd edilir.

10. «Timsah» tipli sıxac vasitəsilə məftili nümunənin təcrid olunmamış hissəsinə birləşdirilməklə oyuğun qidalanma dövrəsi qapanır, eyni zamanda düzləndirici və KSP-4 diaqram lentinin verilməsi işə salınır.

11. Verilmiş vaxtdan sonra düzləndiricini və KSP-4 diaqram lentinin verilməsi dayandırılır. Elektrolitin təzyiqi «0»-a qədər azaldılır.

12. Nümunə oyuqdan çıxarılır, su ilə yuyulur, nümunənin səthindəki şlam süzgəc kağızının köməyi ilə təmizlənir. Nümunə qurudulur və çəkilir.

13. Nümunə sumbata kağızı ilə təmizlənir, yuyulur, yağı silinir və çəkilir.

Sonra bölmə 6-dan başlanaraq digər yarıqlarda da bütün əməliyyatlar təkrar edilir. İşdə 0,01; 0,02; 0,04; 0,06 *sm*-lik aralıqları tətbiq etmək məsləhət görülür.

Müşahidənin nəticələri cədvəl 11.1-ə yazılır.

Cədvəl 11.1. Təcrübənin keçirilmə şərtləri və hesablanmış kəmiyyətlər
Tərkibi (qr/dm^3)... verilmiş elektrolitin məhlulda emalı

Gərginlik, U, V	Flektrolitin temperaturu, $^{\circ}C$	Elektrolitin səlinin sürəti, $dm^3/dəq$	Təcrübənin başlangıç vaxtı, τ , dəq	Cərəyan, A	Cərəyan sıxlığı, A/sm^2	Aralıq, a, sm	Ərimə sürəti, $V_p, sm/san$	$lg a$	$lg v_p$
			0						
			1						
			2						
			3						
			4						
			5						

Yayılmamanın loqarifmik indeksinin hesablanma qaydası. Sabit cərəyanın verilmiş U – gərginliyində a – aralığının və i – cərəyan sıxlığının τ - zamanına görə dəyişməsi eksperimental olaraq tapılır:

$$a = f(\tau), \quad (11.4)$$

$$i = f(\tau). \quad (11.5)$$

Qrafiki asılılıqlar qurulur. (11.4) ifadəsini qrafiki diferensiallamaqla v_p – ərimə sürətinin zamana görə dəyişməsi təyin edilir:

$$v_p = f(\tau). \quad (11.6)$$

Hər bir yoxlama vaxtı üçün aralığın və ərimə sürətinin tapılmış eksperimental qiymətləri əsasında qrafiki asılılıq quru-

lur:

$$\lg v_p - f(\lg a). \quad (11.7)$$

AB düz xətti (şək. 11.4) $\lg v_p$ -nin orta qiymətlərini göstərir. $\lg v_x$ və $\lg a_x$ -i əlaqələndirən ümumi ifadəni tapmaq üçün AD parçasını y ilə işarə etmək və ACD üçbucağından alarıq:

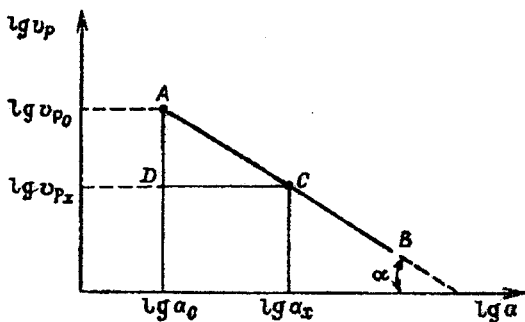
$$y = \frac{\lg a_x - \lg a_0}{ctg \alpha}, \quad (11.8)$$

$$\lg v_{p_x} = \lg v_{p_0} - \frac{\lg a_x - \lg a_0}{ctg \alpha}, \quad (11.9)$$

$$\frac{\lg a_x - \lg a_0}{\lg v_{p_0} - \lg v_{p_x}} = ctg \alpha. \quad (11.10)$$

(11.10) tənliyinin sol tərəfi yayılmanın loqarifmik indeksini bildirir:

$$A = \frac{\lg L}{\lg M} = ctg \alpha. \quad (11.11)$$



Şək. 11.4. Anod ərimə sürətinin (v_p) elektrodlar arası aralığın (a) qiymətindən asılılığı: v_{p_0} – başlanğıc elektrodlar arası aralıqda ərimə sürəti; v_{p_x} – ərimə sürətinin cari qiyməti; a_0 – başlanğıc elektrodlar arası aralıq; a_x – cari elektrodlar arası aralıq

AB düz xəttindən absis oxuna çəkilməmiş mailin absis oxu ilə əmələ gətirdiyi bucağın kotangensi ACD üçbucağında katetlərin nisbəti kimi ($ctg\alpha = CD : DA$) və ya digər oxşar üçbucaqda uyğun katetlərin nisbəti kimi təyin olunur.

Absis oxuna $lg v_p$, ordinat oxuna isə $lg a$ qiymətlərini qeyd etsək, A indeksi $ctg\alpha$ -ya tərs olan kəmiyyətlə ifadə olunacaqdır. Bu halda A belə təyin olunur:

$$A = \frac{lg L}{lg M} = tg\alpha. \quad (11.12)$$

Hər bir aralıqda anod əriməsinin ayrıca sürəti (qr/sm^2) aşağıdakı asılılığa əsasən hesablanır:

$$v_i = \frac{\Delta m_i}{S\tau}. \quad (11.13)$$

Burada Δm_i – verilmiş a aralığında anodun kütləsinin azalmasıdır, qr ; S – nümunənin işçi sahəsinin səthinin sahəsi, sm^2 .

Müxtəlif cərəyan sıxlıqları üçün CÇ və ayrıca enerji tutumu hesablanır və qrafiki asılılıqlar qurulur.

Verilmiş aralıqda nümunənin anod əriməsinə sərf olunan elektrikin miqdarını (q_i , $A \cdot san$) diaqram lentı üzərində $1 - \tau$ əyrisinin sahəsinə görə təyin edilir, bunun üçün qrafiki inteqrallama aparılır.

Ərintinin elektrokimyəvi ekvivalenti $[qr / (A \cdot san)] - g_{ərin}$ və CÇ_{ərin-1} (%) hesablanır:

$$g_{ərin} = \frac{100}{\sum N_i / g_i}. \quad (11.14)$$

Burada N_i – ərinti komponentinin kütlə hissəsidir, %; g_i – ərinti komponentinin elektrokimyəvi ekvivalentidir, $qr / (A \cdot san)$.

$$CÇ = \frac{100 \Delta m_i}{g_i g_{ərin}}. \quad (11.15)$$

Nümunənin əriməsinin xətti sürəti (sm/san) aşağıdakı

düsturla hesablanır:

$$v_{p_i} = \frac{v_i}{\gamma} \quad (11.16)$$

Ayrıca enerji tutumu (c / qr) isə

$$W_i = \frac{q_i U_i}{\Delta m_i} \quad (11.17)$$

tənliyi ilə tapılır. Burada U_i – aralıqdakı gərginlikdir, V .

İş variantları

Təcrübə 1. Elektrolitin tərkibinin EKE zamani verilmiş metalın, ərintinin və s. lokallaşma qabiliyyətinə və texnoloji göstəricilərinə təsirini öyrənmək.

Təcrübə 2. Anod materialının formasının prosesin lokallaşmasına və EKE-nin verilmiş elektrolitdəki texnoloji göstəricilərinə təsirini öyrənmək.

Təcrübə 3. Emal rejiminin EKE prosesinin (elektrolitin sərf olunmasının, qatılığın, temperaturun, pH qiymətinin, elektrodlardakı gərginliyin, cərəyanın formasının və s. dəyişməsi) lokallaşmasına və texnoloji göstəricilərinə təsirini öyrənmək.

Elektrolitlərin tərkibi və anod materialları müəllim tərəfindən verilir.

İŞ №12. METALLARIN ELEKTROKİMYƏVİ CİLALANMASI

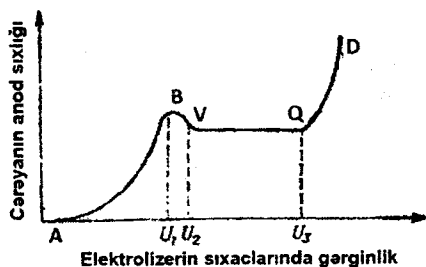
Elektrokimyəvi cilalanma (EKC) – metalların anod emalının müxtəlif formalarından biridir, bunun nəticəsində metalın səthi layının elektrokimyəvi əriməsi baş verir, əvvəllər aparılmış mexaniki və ya termik əməliyyatlarda əmələ gələn defektli lay təmizlənir. Elektrokimyəvi cilalanma zamanı hündürlüyü az olan

mikro kələ-kötürlüklü, səthi hamar relyefli yeni səthi lay yaranır ki, bu layda çatlar, yad əlavələr, gizli defektlər olur.

Detallar, məmulatlar elektrocilalanmadan sonra parlaq olur və ən vacibi, daha yaxşı istismar xüsusiyyətləri əldə edilir - yüksək davamlılıq həddi, uzun müddətli möhkəmlik, köhnəlməyə qarşı müqavimət, elastiklik həddi, sürtünmənin aşağı əmsalı və çürümüş detalların gec köhnəlməsi, yüksək elektromaqnit xassələri, korroziyaya qarşı dözümlülük və s.

Hal-hazırda EKC-nın ardıcıl, ümumi qəbul olunmuş nəzəriyyəsinin olmamasına baxmayaraq, praktikada, demək olar ki, bütün metalların və ərintilərin yüksək keyfiyyətli cilalanmasının elektrolitləri və rejimləri işlənilib hazırlanmışdır.

Metalların tipik EKC prosesinin qanunauyğunluğunu misin fosfat turşusunda cilalanması – klassik misalda izləmək olar. Şəkil 12.1-də bu misalı xarakterizə edən anod polyarizasiya əyrisi verilmişdir. Polyarizasiya əyrisinin AB sahəsində (metalin «aktiv» əriməsi), polikristallik metalın müxtəlif sərhədlərində energetik qeyri-bircinsliliyinin yaranması nəticəsində anodun səthinin kimyəvi üsulla təmizlənməsi baş verir, emaldan sonra səth kələ-kötür olur. Aktiv vəziyyətdə metal və ərintilərin anod əriməsi zamanı ərinti komponentlərinin quruluşunda, faza tərkibində qeyri-bircinslilik və ərimə sürətində fərq əmələ gəlir.



Şəkil 12.1. Misin elektrocilalanması zamanı «cərəyan sıxlığı» əsilişinin əyrisi

Cərəyanı bir az azaltdıqdan sonra (BV sahəsi) potensialla-

rın hər hansı hissəsində anod cərəyanının potensialdan qeyri-asılılığı baş verir (polyarizasiya əyrisi üzərində düz yer, VQ sahəsi). Düz yerdə metalın əriməsi diffuziya rejimində baş verir: o fakt təsdiq olunur ki, məhlulun qarışma sürətinin artması VQ sahəsində cərəyanın uyğun artmasına səbəb olur. Bu zaman metal VQ sahəsinin potensiallarında ərimə maddələrinin layı ilə örtülmüşdür (hər şeydən qabaq oksid-duz layı ilə). Bu layın qalınlığı VQ sahəsində potensialın artması ilə böyüyür. Anoddakı reaksiyanın bərk maddələrinin layı üzərində anod reaksiyasının həll olunan maddələrinin yüksək qatılıqlı məhlulun layı yerləşir, bu laya özlü lay deyilir. Diffuziya rejimində metalın əriməsi mikroçixıntuların müstəsna əriməsinə və səthin kələ-kötürlüyünün hamarlaşmasına səbəb olur. Metalın səthi üzərində anod təbəqəsinin olması səthin quruluşca qeyri-bircinsliliyinin və müxtəlif mikrosahələrin ərimə sürətindəki fərqi yaranmasını tələb edir. Elə bu iki faktor metalın cilalanmasının səbəbidir.

Polyarizasiya əyrisinin üzərindəki QD sahəsində də cilalanma baş verir, lakin cilalanmış səth üzərində oksigenin anod ayrılması nəticəsində xarakterik defektlər əmələ gəlir. Buna görə də misin yüksək keyfiyyətli cilalanması yalnız polyarizasiya əyrisinin VQ sahəsinə uyğun olan potensial hissəsində mümkündür.

Xətti hissədə cərəyan məhlulun qatılığından, temperaturdan və qarışma sürətindən asılıdır. Müəyyən minimal qiymətdən başlayaraq qatılığın artması, temperaturun və qarışma intensivliyinin azalması zamanı xətti hissənin cərəyanı azalır. Bu zaman turşunun qatılığının optimal hissəsi olur ki, bu da cilalanmanın daha çox effektiv olmasına səbəb olur. Göstərilən parametrləri qaydaya salmaqla, metalların elektrocilalanma prosesini idarə etmək olar.

Elektrocilalanmanın keyfiyyətini müxtəlif üsullarla müəyyən etmək olar, məsələn, xüsusi cihazların köməyi ilə – «Ka-

libr» zavodunun profiloqraf-profilometrlə, mikrointerferometrlə, bu cihazlar səthin kələ-kötürlüyünü vizual və ya qrafiki olaraq təyin etməyə imkan verir. Səthin (yastı nümunələr üzərində) əks etmə qabiliyyətini də fotometrin köməyi ilə müəyyən etmək olar (bax: əlavə V.2).

İşin məqsədi – mis və mis ərintiləri, polad üçün elektrokimyəvi cilalanma rejiminin «cərəyan sıxlığı – gərginlik» ayrı-lərinin qurulması yolu ilə təyini.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Əlavə I-də göstərilədiyi kimi potensiomətrik sxem yığılır. Elektrolizer əvəzinə iki mis katodlu və mis və ya bürünc anodlu düzbucaqlı qabdan istifadə edilir. Elektrodların ölçüləri 5×2 sm-dir. Prosesə başlamazdan qabaq anod nazik sumbata kağızı ilə təmizlənilir, yağ vyana əhəngi ilə silinir, qurudulur və çəkilir.

I Variant

Mis və mis ərintilərinin (bürüncün) elektrocilalanması. Mis və bürüncün elektrocilalanması sıxlığı 1,20; 1,30; 1,40 və 1,56 qr/sm³ olan ortofosfat turşu əsaslı elektrolitdə 18-25°C temperaturda aparılır. Bürüncün elektrocilalanması üçün üzvi əlavəli elektrolitdən də istifadə edilir, bu əlavələrin tərkibi (kütləyə görə %) belədir: ortofosfat turşusu – 41,5; qliserin – 24,9; etilenqlikol – 16,6; süd turşusu – 8,3; su – 8,7. Elektrolitin temperaturu 18-25°C-dir.

Elektrocilalanma prosesi potensio-statistik aparılır, gərginliyi həmişə artıraraq, cərəyan sıxlığının uyğun qiymətləri qeyd edilir. Ardıcıl ölçmələr arasında potensialın hər bir qiymətində anod müəyyən vaxt ərzində saxlanılır. Belə ki, sıxlığı 1,20 və 1,30 qr/sm³ olan ortofosfat turşu üçün cərəyan sıxlığının birinci ölçməsi 1 V gərginlikdə və sonra 0,1 V intervalla hər bir

potensialda 15 *san* saxladıqdan sonra yerinə yetirilir. Sıxlığı 1,40 və 1,56 qr/sm^3 olan H_3PO_4 üçün birinci ölçməni 0,4 *V* gərginlikdə, sonra isə hər 0,05 *V*-dan bir (birinci elektrolit üçün 30 *san* və ikinci üçün isə 1 *dəq* qalmaqla) cərəyan sıxlığının sabit qiyməti alınana qədər (şək. 12.1-də *VQ* sahəsi) və daha sonra 0,1 *V*-dan bir həyata keçirilir.

Bu ölçmələrin nəticələri əsasında «gərginlik – cərəyan sıxlığı» asılılığı qurulur. Sonra qrafikdən elektrocilalanma prosesini aparmaq üçün lazım olan cərəyan sıxlığı və gərginlik diapazonu təyin edilir.

İşin ikinci mərhələsi seçilmiş rejimdə, ortofosfat turşuda və üzvi əlavəli məhlulda, anod cərəyanının sıxlığı 800 A/m^2 olduqda bürüncün yastı nümunələrinin cilalanmasıdır. Cilalanmanın sonu gərginlik sıçrayışının və nümunələrin tünd qabıqdan tam azad olmasına əsasən müəyyən edilir, belə ki, qabıq cilalanma prosesində yumşalır və nümunədən qopub düşür. Nümunə çıxarılır, suda diqqətlə yuyulur, qurudulur, çəkilir və əks etdirmə qabiliyyəti təyin edilir. Elektrocilalanma rejimində və üfiqi meydançaya qədər və sonrakı gərginlikdə hər iki elektrolitdə alınmış əks etdirmə qabiliyyəti müqayisə edilir. Kütlənin azalmasına görə metalın götürmə qalınlığı müəyyən edilir. Alınmış qiymətlər cədvəl 12.1-də yazılır.

Cədvəl 12.1. Elektrokimyəvi cilalanma şərtləri

Cərəyanın anod sıxlığı, A/m^2	Cilalanma müddəti, <i>dəq</i>	Anodun kütləsi, <i>qr</i>		Metalın götürməsi, qr/sm^3	Toplanmış layın qalınlığı, <i>mm</i>	Nümunələrin əks etdirmə qabiliyyəti, %
		cilalanmaya qədər	cilalanmadan sonra			

II Variant

Poladın electrocilalanması. Poladın elektrokimyəvi cilalanmasının xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, proses yuxarı temperaturalarda və cərəyan sıxlıqlarında, oksigenin artıq ayrılmasının baş verdiyi sahədə gedir. Baxılan halda bu, prosesə mane olmur və cilalanmanın keyfiyyətinə təsir etmir.

Poladın cilalanması əsasında fosfor və sulfat turşusu duran, müxtəlif üzvi və ya qeyri-üzvi əlavəli elektrolitlərdə aparılır. Karbonlu polad üçün metalın götürməsinin az olması üçün ötrü əlavə əvəzinə xrom anhidridi tətbiq etmək məqsədəuyğundur. *Elektrolitin tərkibi* (kütləyə görə %): H_3PO_4 – 65; H_2SO_4 – 15; CrO_3 – 5; H_2O – 15.

Turşuların qatışıqında cilalanma electrocilalanma vaxtını qısaltmağa, cərəyan sıxlığını azaltmağa və cilalanması mümkün olan polad çeşidlərinin diapazonunu genişləndirməyə imkan verir.

Urotropin əlavəli ikinci elektrolit aşağıdakı *tərkibdədir* (%): H_3PO_4 – 50; H_2SO_4 – 50; urotropin – 8-10. Fosfat turşusunun miqdarı artdıqda cərəyan sıxlığını və gərginliyi azaltmaq olar. H_3PO_4 -ün miqdarı 63-65 % olduqda poladın electrocilalanmasının minimal cərəyan sıxlığı 70-100 A/m^2 -dir.

Proses yuxarıda göstərilən elektrolitlərdən birində, 40-60°C temperaturda və anod cərəyanının sıxlığı 50-dən 500 A/m^2 -ə qədər olduqda aparılır. Hər bir cərəyan sıxlığında proses 5-10 *dəq* ərzində yerinə yetirilir. Alınmış qiymətlər əsasında cərəyan sıxlığının electrocilalanma baş verən intervalı təyin edilir. Parıltı dərəcəsinin və nümunələrin əks etdirmə qabiliyyətinin cərəyan sıxlığından asılılığı müəyyən edilir (bax: *əlavə V.2*).

İŞ №13. ALÜMİNİUMUN ANOD OKSIDLƏŞDİRİLMƏSİ

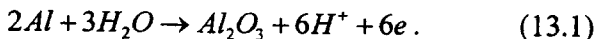
Alüminium elektromənfı metalların sıyahısına aiddir; onun standart potensialı $E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,66V$ -a bərabərdir. Buna görə də alüminium aktiv vəziyyətdə asanlıqla korroziyaya məruz qalır. Lakin alüminiumun passivləşməsi üçün münbit olan mühitlərdə səthi nazik oksid təbəqəsi ilə örtülür – Al_2O_3 və ya $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Belə təbəqə alüminiumu neytral və zəif turş məhlullarda (məsələn, üzvi turşularda), həmçinin, az da olsa, atmosfer şəraitdə də korroziyadan qoruyur. Alüminiumun səthi üzərində daha qalın oksid layların süni yetişdirilməsi anodda elektrokimyəvi emal yolu ilə mümkündür. Alüminiumun anod oksidləşməsi üçün olan elektrolitləri iki qrupa bölmək qəbul olunmuşdur.

1. Alüminium oksidin praktiki olaraq həll olunmadığı elektrolitlər, məsələn zəif qeyri-üzvi və üzvi turşuların (bor, çaxır, limon) və yaxud onların duzlarının məhlulları. Bu elektrolitlərdə əmələ gələn, manəə tipli, qalınlığı 1 mkm -ə qədər olan təbəqələr, demək olar ki, məsamələrə malik deyillər və dielektriklərdir. Onlar, başlıca olaraq, elektrolitik kondensatorların hazırlanması üçün tətbiq olunur. Belə təbəqələrin qalınlığı (d_t) elektrolizərdə U gərginliyinə mütənəsibdir: $d_t = aU$, burada a – mütənəsiblik əmsalındır, təxminən $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ sm/V}$ -a bərabərdir.

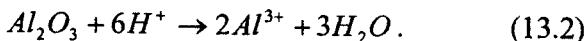
2. Alüminium oksidi kifayət qədər yaxşı həll edən elektrolitlər (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$ məhlulları və bəzi başqa – daha mürəkkəb tərkibli məhlullar). Onlarda məsaməli, içəri-sindən məhlulu buraxan təbəqələr əmələ gəlir, bu təbəqələrin qalınlığı elektrolizin şəraitindən asılı olaraq $1-500 \text{ mkm}$ təşkil edir. Belə təbəqələri korroziyadan müdafiə, dekorativ bəzək

vurma, möhkəmliyi və köhnəlməyə qarşı davamlılığı artırmaq, elektroizolyasiya məqsədi ilə alınır.

İkinci qrup elektrolitlərdə alüminiumun anod oksidləşməsi. Anod oksidləşməsinin reaksiyası aşağıdakı tənliklə ifadə oluna bilər:



Elektrik cərəyanı keçən zaman metal – məhlul sərhədində maneə tipli nazik, sıx təbəqə yaranır (şək. 13.1), təbəqənin artımı ondakı alüminium ionlarının oksigen ionlarına tərəf miqrasiyası nəticəsində baş verir. Maneə layının qalınlığı (0,01-0,1 *mkm*) elektroliz ərzində təxminən sabit qalır, çünki onun xarici tərəfi aşağıdakı kimyəvi reaksiyaya əsasən elektrolitin həll etmə təsirinə məruz qalır:



Bu zaman oksid təbəqənin məsaməli hissəsi yaranır və böyüyür. Bir halda ki, oksidin əmələ gəlməsi özünü elektrokimyəvi reaksiya kimi – (13.1) göstərir, onda, elektrik sərfi nöqtəyinəzərinə, (13.2) reaksiyasına alüminiumun anod əriməsinin reaksiyası kimi baxmaq olar, yəni (13.1) və (13.2) üçün cəm tənliyi alınır:

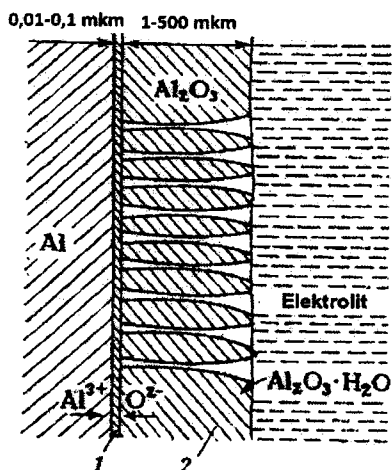


Beləliklə, hesab olunur ki, anodda (13.1) və (13.3) reaksiyaları paralel gedir, oksigenin ayrılma reaksiyası da bu reaksiyalara qoşulur; bu üç prosesdən hər biri özünün cərəyana görə çıxımı ilə xarakterizə olunur.

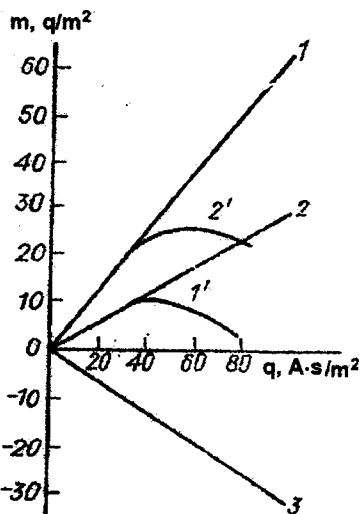
Şəkil 13.2-də qeyri-hidrat oksidin m_{ok} – kütləsinin, nümunənin m_n – kütləsinin assimilyasiya oksigeninin hesabına artmasının və alüminiumun prosesə sərf olunan, anod oksidləşməsinin m_s – kütləsinin Faradey qanununa əsasən hesablanmış, keçən elektrik yükünün miqdarından nəzəri asılılıqları göstərilmişdir. Elektrokimyəvi ekvivalentlər aşağıda verilmiş

dir $[qr / (A \cdot \text{saat})]$:

$$g_{Al_2O_3} = 0,634; g_{O_2} = 0,298; g_{Al} = 0,336.$$



Şək. 13.1. Alüminiumun üzərində oksid təbəqənin əmələgəlmə sxemi: 1 – təbəqənin sıx hissəsi; 2 – təbəqənin məsaməli hissəsi



Şək. 13.2. Oksidin m_{ok} (1) kütləsinin, nümunənin m_n (2) kütləsinin artmasının; reaksiyaya məruz qalmış alüminiumun m_s (3) kütləsinin keçən elektrik yükünün q miqdarından nəzəri asılılıqları: (1') və (2') – elektrolizin real şəraitində m_{ok} və m_n -nin dəyişməsinin sxematik əyriləri

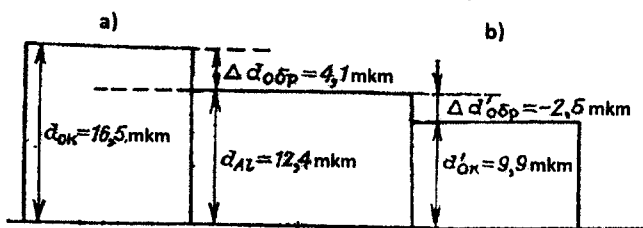
Elektrolizin real şəraiti üçün (1') və (2') sxematik əyriləri göstərir ki, təbəqənin əriməsi və oksigenin ayrılması nəticəsində oksidin hər hansı limit (son hədd) kütləsi vardır (təbəqənin qalınlığı), bu kütlə prosesin müddətinin uzadılması hesabına arta bilməz. Ölçülərinə görə dəqiq yol verilə bilən artıq-əskiklikli detallar üçün anod oksidləşməsi zamanı həcmi dəyi-

şilmələrin xarakteri praktiki maraq kəsb edir. Əgər təbəqə ərimirsə, onda qeyri-hidrat oksidin kütləsinin, onun əmələ gəlməsinə sərf olunan alüminiumun kütləsinə nəzəri nisbəti gözlənilir, lakin oksidin cərəyana görə çıxımı oksigenin cərəyana görə çıxımından asılı olaraq dəyişə bilər. Uyğun olaraq oksidin d_{ok} qalınlığının, onun əmələ gəlməsinə sərf olunan alüminiumun d_{Al} qalınlığına nəzəri nisbəti onların molekulyar V_{ok} və atom V_{Al} həcmələrinə mütənasibdir:

$$\frac{d_{ok}}{d_{Al}} = \frac{V_{ok}}{V_{Al}} = \frac{M_{ok}\gamma_{Al}}{2A_{Al}\gamma_{ok}} = 1,89 \frac{\gamma_{Al}}{\gamma_{ok}}; \quad \frac{m_{ok}}{m_s} = \frac{g_{Al_2O_3}}{g_{Al}} = 1,89.$$

Burada M və A – molekulyar və atom kütlələridir; γ_{Al} və γ_{ok} – alüminiumun və oksidin sıxlığıdır; 2 – oksid molekulunda alüminiumun atomlarının sayıdır.

$\gamma_{ok} = 3,85$ və $\gamma_{Al} = 2,7$ qr/sm³ qəbul etmək olar. Onda $d_{ok}/d_{Al} = 1,33$, yəni anod oksidləşməsi prosesində qalınlığın artması baş verir, bu şəkl. 13.3, a-da göstərilmişdir; həll olunan oksidin miqdarından asılı olaraq qalınlıq azala da bilər, bu şəkl. 13.3, b-dən görünür. Əgər təbəqə ərimirsə, onda (13.3) münasibəti təbəqənin hidratlaşması, ona elektrolitin anionlarının daxil olması, məsələ əmələ gəlməsi hesabına dəyişə bilər.



Şəkl. 13.3. Anodlaşdırma zamanı $q = 100$ A·saat/m² üçün hesablanmış həcmi dəyişmələr: a – əgər təbəqə ərimirsə, onda d_{ok} və d_n ; b – əgər təbəqənin 40%-i əriyirsə, onda d'_{ok} və d'_n .

Turşunun qatılığı artdıqca (sabit temperatur və cərəyan sıxlığında) və temperatur yüksəldikcə oksidin həll olunma sürəti artır, elektrolizin müəyyən vaxtı ərzində yaranan təbəqənin qalınlığı azalır və onun məsələliliyi artır. Buna görə də sulfat turşusunun məhlulunda qalın təbəqənin yetişdirilməsi aşağı temperaturda (təxminən 0°C) və ya təbəqəyə daha az aqressiv təsir edən kombinasiyalı elektrolitlərdə (№4, bax. cədv. 13.1) aparılır.

Oksidin yaranma sürəti cərəyan sıxlığına mütənasib olaraq artmalıdır. Lakin coul istiliyinin ayrılması nəticəsində yaranan cərəyan sıxlığının artması ilə təbəqənin böyümə zonasındakı temperaturu yüksəlir. Bu isə, öz növbəsində, oksidin həll olma sürətinin artmasına səbəb olur, nəticədə isə onun böyümə sürətini zəiflədir.

Oksalat turşusu, sulfat turşusu ilə müqayisədə, zəif həll olma xassəsinə malikdir, bu isə elektrolitin temperaturunu azaltmadan daha qalın təbəqəni yaratmağa imkan verir. Güclü qeyri-üzvi turşunun (sulfat) daha zəif üzvi turşularla (oksalat, sulfosalisil, bor) müxtəlif nisbətlərdə birləşdirilməsi yolu ilə elektrolitlərin optimal tərkibi işlənilib hazırlanmışdır (№2 və №4, bax. cədvəl 13.1), bu elektrolitlərdə verilmiş xassəli kifayət qədər qalın təbəqələr almaq olar.

Alüminiumun anod oksidləşdirilməsi zamanı elektrolizdəki gərginlik metalların elektroçökməsinin çoxlu proseslərdəki gərginlikdən əhəmiyyətli dərəcədə yüksəkdir (bax: cədvəl 13.1). Qurğuşun katodda bu məhlullardan hidrogenin ayrılma potensialı 1 V-u aşmır, $i_a = 100-300 \text{ A/m}^2$ olduqda məhlullarda gərginlik düşgüsü çox da böyük deyil. Təbəqələrin yüksək omik müqavimətinin nəticəsində yaranan əsas gərginlik düşgüsü anodda toplanmışdır və oksidin qalınlığından və məsələliliyindən asılıdır. Bununla, elektrolit №1-ə nisbətən, elektrolit №2-5-də anod oksidləşməsi prosesləri üçün kifayət qədər yüksək gərginliyin olması izah olunur.

Oksid təbəqələrin xassələri.

1. Oksid təbəqələr əsas metallarla yaxşı bağlanmaq xassəsinə malikdir. Təbəqələrin elastikliyi böyük deyildir (oksidləşmiş nümunənin əyilməsi zamanı çatlar yaranır) və prosesin temperaturu aşağı düşdükdə elastiklik pisləşir.

2. Oksid təbəqələr yüksək bərkliyi və sürtünməyə qarşı davamlılığı ilə fərqlənir. Prosesin temperaturu aşağı düşdükdə, alınmış örtüklərin bərkliyi artır.

3. Təbəqənin deşici gərginliyin qiyməti ilə xarakterizə olunan elektroizolyasiya xassələri onun qalınlığından və məsaməliliyindən asılıdır.

4. Oksid təbəqələr məsaməlidir və böyük adsorbsiya qabiliyyətinə malikdir. Bu xassələrdən «təbəqələrin doldurulması» adlanan üsulla təbəqələrin müdafiə qabiliyyətinin artırılması üçün istifadə edilir: onlar passivləşdiricilərlə, buxarla və ya qaynar su ilə emal edilir, oksidin hidratlaşması, onun sıxlığının azalması və deməli, onun həcmnin artırılması məsaməliliyin azalmasına səbəb olur. Xüsusilə yüksək temperaturda xromatların və bixromatların məhlulları ilə doyurma effektivdir, yüksək temperatur zamanı nəinki oksidin hidratlaşması, həm də $(AlO)_2CrO_4$ tipli birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə xromatın adsorbsiyası baş verir. Təbəqənin rənglənmə qabiliyyəti də onun məsaməliliyi ilə bağlıdır.

Əgər anod oksidləşməsi reflektorların əks etdirmə qabiliyyətini saxlamaq və ya müxtəlif detalların parıldaması məqsədilə, həmçinin dekorativ bəzəmə üçün aparılırsa, onda təbəqələrin yüksək şəffaflığı vacibdir. Belə örtüklər, məsələn elektrolit №1-dən (bax: cədvəl 13.1), qaynar su ilə sonradan doldurmaqla cilalanmış alüminium üzərində alınır.

İkiqat mübadilə reaksiyasına əsasən rəngsiz təbəqələrin üzvi boyaq maddələri və qeyri-üzvi birləşmələrlə rənglənməsi (bax: aşağıda verilmiş metodikaya) işığa davamlı rəngin alınmasına imkan vermir, çünki boyaq maddələri yalnız məsamə-

lərin yuxarı hissəsində çöküntü əmələ gətirir. Alüminium ərintilərindən hazırlanmış, xarici atmosferin sərt şəraitində istismar olunan tikinti konstruksiyalarının yayılması ilə əlaqədar olaraq, 50 hers tezlikli dəyişən cərəyanla edilən elektrokimyəvi emal yolu ilə işığa davamlı rəngləmə aparılır. Katod müddətində metalların və həll olunmayan oksidlərin xırda-xırda parçalanmış hissəciklərinin əmələ gəlməsilə məhlulda olan ionların, əsasən məsələlərin dibində, yüksüzləşməsi baş verir. Bu şəkildə rənglənmiş təbəqələr metalların (məsələn, nikelin) duzlarının məhlulları ilə doldurulur, metallar təbəqənin maddəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olur və hidrokisidlər əmələ gətirirlər. Bilavasitə anod oksidləşməsi prosesində, məsələn, elektrolit №3 və №4-də (bax: cədvəl 13.1) baş verən rəngləmə üzvi turşuların ayrılma maddələrinin böyüyən oksidə daxil olması ilə əlaqələndirilir. Elektrolit №5-dən əmələ gələn, ematal-təbəqə adlanan qeyri-şəffaf minalı təbəqələr xüsusi dekorativ effekti ilə fərqlənirlər. Onlar nisbətən çox da böyük olmayan qalınlıqda korroziyaya qarşı yaxşı davamlılığa malikdir və həmçinin rəngləmə bilirlər.

İşin məqsədi – alüminiumun anod oksidləşməsi prosesi ilə tanışlıq və oksid təbəqənin xassələrinə məhlulun tərkibinin, elektrolizin rejiminin təsirini öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Cədvəl 13.1-də anod oksidləşməsinin şərtləri verilmişdir. Təbəqələrin rənglənmə metodikasına, elektroliz zamanı kütlənin dəyişilməsinin təyini metodikasına, cərəyana görə çıxımın hesablanmasına bu işin sonunda diqqət yetiriləcəkdir. Təbəqələrin qoruyucu qabiliyyətinin, onların elastikliyinə, deşmə gərginliyinin təyini metodikası əlavə V.5, V.8 və V.9-da verilmişdir. Oksidləşmədən qabaq nümunələrin hazırlanması əlavə II, cədvəl 2-də göstərilmişdir. Elektroliz qurtardıqdan sonra

Cədvəl 13.1. Elektrolitlərin tərkibi, anod oksidləşməsinin şərtləri və örtüklərin təyinatı

Elektrolitin nömrəsi	Elektrolitin tərkibi		Temperatur, °C	Cərəyan sıxlığı, A/m ²	Elektrolizərdə gərginlik, V	Buraxılan elektrikin xüsusi miqdarı, A·saat/m ²	Örtüklərin təyinatı
	komponent	qatılıq, qr/dm ³					
1	H ₂ SO ₄	180-200	15-40	100-200	24-ə qədər	15-150	Korroziyadan müdafiə, dekorativ bəzəmə
2	H ₂ SO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄ × ×2H ₂ O	180-200 10-20	10-40	100-300	90-a qədər	15-250	Korroziyadan müdafiə, dekorativ bəzəmə, möhkəmliyin artması
3	H ₂ C ₂ O ₄ × ×2H ₂ O	40-60	15-25	100-300	120-ə qədər	15-300	Elektroizolyasiya
4	H ₂ SO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄ × ×2H ₂ O, C ₇ H ₆ O ₆ × ×2H ₂ O	2-4 25-35 90-100	15-25	100-300	100-ə qədər	15-300	Möhkəmliyin artması, elektroizolyasiya, rəngləmə
5	CrO ₃ , H ₃ BO ₃	30-35 1-2	40-45	50-150	40-80	15-150	Korroziyadan müdafiə, dekorativ bəzəmə — «ematal»

Qeydlər.

1. Elektrolit №№1-4-də qarışdırma, elektrolit №№2-4-də soyudulma vacibdir, elektrolit №5-də proses cərəyan qeyd olunmaqla, cərəyan sıxlığı hesablanmaqla və 40-80 V gərginlikdə aparılır; elektrolizin müddəti 60 dəq-yə qədərdir (40 və 80 V olduqda 30 dəq-yə kimi).

2. Gərginliyin artması ilə (100 V-a qədər) əlaqədar olaraq, elektrolit №№2-5-li elektrolizlərdə aşağıdakı ehtiyat tədbirlərini görmək lazımdır: bütün cərəyan daşıyan naqillərin və sıxacların izolyasiyası, həmçinin cərəyan qoşulmazdan əvvəl elektrik sxemi yığıldıqdan sonra izolyasiyaedici qapaqla anod sıxaclarının təcrid olunması. Elektroliz sorucu şkafda aparılır.

3. Anod oksidləşməsi üçün katodlar – X18H9T tipli qurğuşun və ya paslanmayan poladadır.

4. Bütün elektrolitlər QOST 9.305-84-ə daxildir.

bütün nümunələr soyuq su ilə diqqətlə yuyulur. Onların sonrakı emalı oksidləşmənin təyinatından asılıdır. Elektroliz üçün quraşdırma sxemi *əlavə I-də* verilmişdir.

Elektrolizə sərf olunan vaxtın qısaldılması üçün bir-birindən asılı olmayan iki işləyən sxemi yığmaq, anod ştanqı üzərinə eyni zamanda bir neçə nümunələri asmaq, otaq və yüksək temperaturlarda işləyən, elektrolit №1-li (bax: cədvəl 13.1) iki vannanı ardıcıl birləşdirmək məqsədəuyğundur. Keçən elektrik yükünün miqdarını hesablamaq üçün – bax. *əlavə I və IV-ə*. Təcrübələrin aparıldığı müddətdə elektrolizdəki gərginlik ölçülür və yazılır. Təcrübi və hesablanmış qiymətlər cədvəl 13.2-13.4-ə yazılır.

Elektrolitlərdən birində eyni şərtlər daxilində təcrübə 1 və 2 aparılır.

Yalnız təmiz və ya texniki təmiz alüminium oksidləşdirilir, çünki aşqar komponentlər prosesə təsir edirlər.

Təcrübə 1. Keçən elektrik miqdarının (elektrolit №№3-5, cədvəl 13.1) və ya temperaturun (elektrolit №1 və ya №2) oksid təbəqənin xassələrinə təsirini araşdırmaq.

Anod ştanqının quruluşundan asılı olaraq, səthin işçi sahəsi $S \approx 0,2 - 0,25 \text{ dm}^2$ olan 3-4 nümunəni və ya sahəsi $S \approx 1 \text{ dm}^2$ olan bir nümunəni asmaq olar, sonra isə sonuncunu ehtiyatla (təbəqədə çatların əmələ gəlməsi baş verməsin deyə) bir neçə hissəyə bölünür. Aşağıdakı əməliyyatlar aparılır: 1) üzvi boyaq maddəsi ilə, qeyri-üzvi birləşmələrlə və ya elektrokimyəvi metodla (bax: aşağıdakı metodikaya) rəngsiz və zəif rənglənmiş təbəqələrin (elektrolitlər №№1-3, 5) rənglənməsi; 2) temperatur $90-95^\circ\text{C}$ olduqda, 20 dəqiqə ərzində bilavasitə elektrolizdən sonra və kalium-bixromat məhlulunda (100 qr/sm^3) emaldan sonra qoruma qabiliyyətinin aşkar olunması üçün təcrübələr (bax: *əlavə V.5*); elastikliyə görə aparılan təcrübələr və deşmə gərginliyinin ölçülməsi (bax: *əlavə V.8 və V.9*). Nəticələr cədvəl 13.2-də yazılır. Nümunələr hesabatla birlikdə təqdim

edilir.

Təcrübə 2. Keçən elektrik yükü miqdarının (elektrolit №№3-5, cədvəl 13.1) və ya temperaturun (elektrolit №№1,2) anod oksidləşməsi zamanı nümunələrin kütləsinin dəyişilməsinə, həcmi məsələliliyə və təbəqənin qalınlığına təsirini təyin etmək.

Şəkil 13.2-yə analoji olan qrafik üzərində hesablama əyriləri və m_n , m_{ok} , m_s , m_{Al} – təcrübi qiymətləri qeyd edilir. Təbəqənin qalınlığı və nümunənin qalınlığının dəyişilməsini hesablanır. Aşağıda verilmiş metodikaya əsasən cərəyana görə çıxım təyin edilir. Nəticələr cədvəl 13.3 və 13.4-də yazılır.

Cədvəl 13.2. Oksidləşmə şərtləri və təbəqənin qoruma qabiliyyətinin təyin olunmasının nəticələri

Elektrolitin nömrəsi	Elektrolitin temperaturu, °C	Elektrolizdə gərginlik, V	Cərəyan sıxlığı, A/m ²	Cərəyan, A	Prosesin davam müddəti, dəq	Elektrikin xüsusi miqdarı, A. saat/m ²	Nümunənin nömrəsi və onun səthinin sahəsi, (m ²)	Rənglənmənin dəyişilməsinə qədər vaxt, dəq	
								Oksidləşmədən sonra-nümunələr	Bixromat kaliumun məhlulunda emaldan sonra nümunələr

Elektroliz zamanı nümunələrin səthinin işçi sahəsi kütlənin dəyişməsindən asılıdır. Elektrolit №№1, 2, 5-də $S \approx 1 dm^2$, elektrolit №№3, 4-də isə $S \approx 0,5 dm^2$.

Təcrübə 3. Oksigenin cərəyana görə çıxımının elektrolizin müddətindən asılılığını təyin etmək.

Təcrübə 2-ni tamamlayan təcrübə 3-ü cərəyana görə çıxımı təyin etmək üçün lazım olan qurğuda aparılır, cərəyana görə

çıxım isə iş 21-də təsvir olunan və şək. 21.2-də göstərilən ayrılan qazın həcminə əsasən müəyyən edilir (lakin potensialı dəyişmədən). Anod – alüminiumdan hazırlanmış çubuqdur (şək. 21.2 üzərində 4 vəziyyəti).

Cədvəl 13.3. Nümunənin kütləsinin dəyişməsinin, məsaməliliyin və təbəqənin qalınlığının təyin edilməsinin nəticələri

Nümunənin nömrəsi	Nümunənin kütləsi, qr				Səthin sahə vahidinə aid olan kütlə, qr/m ²			Təbəqə tərəfindən udulan yağın kütləsi (C-B), qr	Məsələlərin həcmi, sm ³	Təbəqənin həcmi, sm ³	Həcmi məsaməlilik P, %	Təbəqənin qalınlığı, mikm
	oksidləşdirməyə qədar A	oksidləşdirmədən sonra, B	yağ hopdurulduqdan sonra, C	təbəqəni çıxarıdıqdan sonra, D	təbəqənin kütləsi	əridilmiş alüminiumun kütləsi	nümunənin kütləsinin dəyişməsi					

Cədvəl 13.4. Cərəyana görə çıxımın təyin edilməsinin nəticələri

Elektrikin xüsusi miqdarı, A saat/m ²					Səthin sahə vahidinə aid olan kütlə, qr/m ²		Cərəyana görə çıxım, %		
$q_{\text{üm}}$	q'	q_{O_2}	q_{Al}	q_{ok}	m_{Al}	$m_{Al,ok}$	CC_{O_2}	CC_{ok}	CC_{Al}

Başlanğıc verilənləri və nəticələri cədvəl 21.2 və 21.3-ə analoji olan cədvəllərdə yazılır. Normal şəraitdə V_0 – ayrılan oksigenin həcmi iş 21-də göstəriləndiyi kimi hesablanır. Oksigenin cərəyana görə çıxım (təcrübənin başlanğıcından sonra olan orta çıxış) $CC_{\text{orta}} = V_0 / (qg_{O_2})$ və zamanın baxılan intervalı üçün $CC = V_0' / (q'g_{O_2})$ olur, burada V_0 və V_0' - normal şəraitdə oksigenin həcmidir; q və q' – uyğun olaraq təcrübənin başlanğıcından sonra və zamanın baxılan intervalı üçün lazım olan, keçən

elektrikin miqdarıdır; g_{O_2} – oksigenin elektrokimyəvi ekvivalentidir və $22400 / (4 \cdot 26,8) = 209,5 \text{ sm}^3 / (A \cdot \text{saat})$ -a bərabərdir. CÇ-ın q' -dən asılılıq qrafiki qurulur. Elektroliz zamanı nümunənin kütləsinin dəyişilməsinin təyini aşağıda göstərilirdiyi kimi aparılır, lakin məsələlilik ölçülmür. (13.1) və (13.3) tənlikləri ilə təsvir olunan iki başqa anod prosesləri üçün cərəyana görə çıxımların hesablamaları aşağıda verilmişdir.

Oksid təbəqənin boyanması

Təzə oksidləşdirilmiş, soyuq su ilə yuyulmuş nümunələr boyanır.

Üzvi boyaq maddələri ilə boyama. Oksidləşdirilmiş alüminium üçün tərkibində 1-10 qr/sm^3 miqdarda boyaq maddəsi olan, məhlul formasında xüsusi boyaq tətbiq edilir (onların tərkibi QOST 9.305-84-də verilmişdir). Hər bir nümunə iki hissəyə bölünür və uyğun olaraq 15 və 30 dəqiqə əvəzinə 75-90°C temperaturda boyaq məhluluna salınır.

Qızıl görüntüsü yaratmaq üçün boyama oksidləşməyə qədər parlaq səthlər yaratmaq məqsədilə elektrocilalanmaya məruz qalmış nümunələr üzərində aparılır (bax: əlavə II, cədvəl 2). Bu halda aşağıdakı tərkibli (qr/sm^3) məhluldan istifadə edilir: narıncı 2J – 0,4; turşu xassəli qara M – 0,05; sarı Z – 0,02; susuzlaşdırılmış soda – 0,1. pH 5,5-7,0; temperatur 18-25°C; boyama vaxtı 2-3 dəqiqə. Təbəqədəki məsələləri örtmək və ondakı boyaq maddələrini möhkəmlətmək üçün nümunələr soyuq su ilə yuyulduqdan sonra qaynar, distillə olunmuş suda 30 dəqiqə emal edilir.

Qeyri-üzvi pigmentlərlə boyama. Qızılı çalarlar 8-10 qr/sm^3 qatılıqlı və pH 5,0-5,5 olan $FeNH_4(C_2O_4)_2$ məhluluna temperatur 40-60°C olduqda 5-20 dəqiqə ərzində sahnımaqla alınır.

İkiqat mübadilə reaksiyasına əsasən qeyri-üzvi birləşmələrlə boyama. Nümunələr ardıcıl olaraq iki məhlulda emal edilir, bu iki məhlulun təbəqənin məsələlərində qarşılıqlı təsiri boyanmış çətin əriyən birləşmələr verir. Cədvəl 13.5-də bir neçə məhlulun tərkibi və alınan boyaq maddəsi göstərilmişdir. Əvvəlcə nümunə məhlul №1a-ya, soyuq su ilə yuduqdan sonra isə məhlul №1b-yə və ya uyğun olaraq məhlul №2a-ya və №2b-yə salınır. Hər bir məhlulda 5-30 dəqiqə ərzində saxladıqdan sonra nümunələr yenidən soyuq su ilə yuyulur və havada qurudulur.

Dəyişən cərəyanla elektrokimyəvi boyama. Nümunə iki hissəyə bölünür və cədvəl 13.6-da verilmiş məhlullardan birində müxtəlif zaman ərzində emal edilir. Boyadıqdan və soyuq su ilə yuduqdan sonra təbəqənin bərkiməsi üçün distillə olunmuş su ilə yuyulduqdan sonra 90-95°C temperaturda, 30-45 də-

qiçə ərzində və ya $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ məhlulunda ($300-350 \text{ qr/sm}^3$), pH 4,0-4,2, 90-95°C temperaturda, 15-20 dəqiqə müddətində saxlanılır.

Cədvəl 13.5. Məhlulların tərkibi və təbəqənin boyanması

Məhlulun nömrəsi	Məhlulun tərkibi		Temperatur, °C
	komponent	qatılıq, qr / dm^3	
I. Boyaq – göy, mavi			
1a	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	10-15	20
1b	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	10-100	20
II. Boyaq – qızılı-qəhvəyidən qaraya kimi			
2a	$Co(CH_3CO_2)_2$	50	50
2b	$KMnO_4$	30	30

Cədvəl 13.6. Alüminium üzərində oksid təbəqələrin dəyişən cərəyanla elektrokimyəvi boyanmasının şəraiti

Elektrolitin nömrəsi	Məhlulun tərkibi		pH	Emal rejimi*				Rəng	Köməkçi elektrodların materialı		
	komponent	qatılıq, qr/dm^3		cərəyan sıxlığı, A/m^2	temperatur, °C	elektrolizerdəki gərginlik, V				müddət, dəq	
						1	2				
						1	2				
1	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ H_3BO_3	25-ə qədər	5-6	25	25	10 10 10	15 15 15	0,5 0,5 0,5	1 3 8	qızılı tunc qəhvəyi	Nikel**
2	$KMnO_4$ H_2SO_4	10-15 4-6	1,9- -2	5,0	20	6	-	5	-	Qızılı	Qrafit, Alüminium
3	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ H_2SO_4	15-25 4-6	1,9- -2	50	20	10	-	10-a qədər	-	Tünd qırmızı rəngdən qaraya kimi	Mis, qrafit

*1 və 2 prosesin dövrüdür.

**Alüminium və nikelin səthlərinin nisbəti 1:2-yə bərabərdir.

Yaranan təbəqənin kütləsinin, nümunənin kütləsinin dəyişməsinin, həcmi məsaməliliyin və təbəqənin sıxlığının təyini

Elektrolizə hazırlanmış quru nümunə analitik tərəzidə* (kütlə A, qr) çəkilir. Oksidləşdirmədən və soyuq su ilə yuduqdan sonra nümunə qurudulur və çəkilir (kütlə B, qr). Sonra işə təbəqə tərəfindən udulan yağın kütləsinə əsasən həcmi məsaməlilik təyin edilir. Bunun üçün nümunə 30-40 dəqiqə ərzində içərisində 100-110°C temperatúra qədər qızdırılmış vereten yağı və ya polietilsiloksan mayesi olan çini stəkana salınır. Sonra nümunə çıxarılır, mayenin axıb tökülməsi gözlənilir, qalıq təmizlənir, ehtiyatla süzgəc kağızı ilə silinir və çəkilir (kütlə C, qr). Aseton vasitəsilə nümunənin yağı diqqətlə silinir və təbəqənin təmizlənməsi üçün məhlulə salınır.

Təbəqənin təmizlənməsi üçün lazım olan məhlulların tərkibi:

	1	2
Ortofosfat turşusu (sıxlığı 1,56 qr / sm ³)	45 sm ³	90 sm ³
Xrom anhidridi	20 qr	40 qr
Distillə edilmiş su	1 dm ³ -a qədər	1 dm ³ -a qədər

Temperatur 90°C-dir. Alüminium bu məhlullarda ərimir. Təbəqənin əriməsi qurtarıqdan sonra nümunə soyuq su ilə yuyulur, qurudulur və çəkilir (kütlə D, qr). Qorunma qabiliyyətini təyin etmək üçün istifadə olunan metodikadan istifadə etməklə, təbəqənin təmizliyi yoxlanılır (bax: əlavə V.5). Əgər alüminiumun səthi üzərində təbəqə yoxdursa, onda bir neçə saniyə ərzində damcının rənginin dəyişməsi oksid təbəqəsiz alüminium üzərində olduğu kimi baş verməlidir.

Bu verilənlərdən istifadə etməklə və nümunənin səthinin sahəsini S ilə işarə etməklə, təbəqənin kütləsi (m_{ok}), oksidləşmə prosesində ərimiş alüminiumun kütləsi (m_{sarf}), oksidləşmə zamanı nümunənin kütləsinin səthin sahə vahidinə nisbətən dəyişməsi (m_n) hesablanır:

$$m_{ok} = \frac{B-D}{S}; \quad m_n = \frac{B-A}{S};$$

$$m_{sarf} = \frac{A-D}{S}, \text{ yəni } m_n = m_{ok} - m_{sarf}.$$

Təbəqə tərəfindən udulan yağın kütləsi və təbəqə tərəfindən udulan yağın həcminə müvafiq məsamələrin həcmi belədir: $m_y = (C-B)$; $V_m = m_y / \gamma_y$;

* Alüminium folqanın qalınlığını və nümunələrin ölçüsünü xüsusi seçən zaman torzion tərəzilərdən istifadə etmək olar.

yağın sıxlığı $\gamma_Y = 0,9qr/sm^3$, mayenin sıxlığı $\gamma_{maye} = 0,95qr/sm^3$; oksidin həcmi $V_{ok} = (B - D)/\gamma_{ok}$ (oksidin sıxlığını hidratlaşmış oksidin sıxlığına bərabər qəbul edilir: $\gamma_{ok} = 3,14qr/sm^3$).

$$\text{Təbəqənin həcmi məsəməliliyi (\%)} M = \frac{V_m}{V_i} \cdot 100 = \frac{V_m}{V_{ok} + V_m} \cdot 100.$$

V_{ok} və M üçün ifadələri yerinə yazılmaqla, təbəqənin həcmi və deməli, təbəqənin məsəməliliyi nəzərə alınmaqla onun sıxlığını da almaq olar:

$$V_i = \frac{V_{ok}}{1 - 0,01M}; \quad \gamma_i = \frac{\gamma_{ok}}{1 - 0,01M}.$$

Qalınlıq – d_i (mkm) aşağıdakı kimi hesablanır:

$$d_i = \frac{V_{ok} \cdot 10^4}{S \cdot 10^2} = \frac{V_i \cdot 10^4}{S(1 - 0,01M) \cdot 10^2} = \frac{m_{ok} \cdot 10^4}{S\gamma_{ok}(1 - 0,01M) \cdot 10^2}.$$

Cərəyana görə çıxımın hesablanması

Hesablama üçün qravimetrik (bax: yuxarıya) təyin olunmuş m_{ok} , m_n , $m_{sərf}$ -in təcrübi qiymətlərindən istifadə edilir. Oksidləşmə zamanı keçən elektrik yükünün ümumi miqdarı – $q_{üm}$: a) oksigenin ayrılmasına – q_{O_2} ; b) metalın səthi üzərində qalan oksidin əmələ gəlməsinə – q_{ok} ; c) Al^{3+} -in məhlula çevrilməsi ilə gedən (13.2) reaksiyasına əsasən kimyəvi olaraq əriyən oksidin yaranmasına – q_{Al} sərf olunur.

Oksigenin cərəyana görə çıxımını hesablayan zaman belə bir nəticə alınır ki, anod oksidləşməsinin məhlullarında alüminiumun ərimə sürəti oksidin ərimə sürətindən dəfələrlə kiçikdir. Buna görə də qəbul etmək olar ki, oksidləşmə zamanı sərf olunan alüminiumun kütləsi – $m_{sərf}$ (bax: şəkl. 13.3) alüminiumun təbəqəyə – q_{ok} və məhlula q_{Al} çevrilməsinə sərf olunan elektrik yükü miqdarına – q' uyğundur, yəni $q' = q_{ok} + q_{Al} = m_{sərf} / g_{Al}$. Keçən elektrik yükünün ümumi miqdarı $q_{üm} = I\tau$ kimi hesablanır. Onda $q_{O_2} = q_{üm} - q'$ və oksigenin cərəyana görə çıxımı (%) belədir:

$$CC_{O_2} = \frac{q_{O_2}}{q_{üm}} \cdot 100 = \frac{q_{üm} - q'}{q_{üm}} \cdot 100 = \frac{q_{üm} - (m_{sərf} / g_{Al})}{q_{üm}}.$$

Əgər CC_{O_2} -ni, təcrübə 3-də olduğu kimi, ayrılan oksigenin həcminə görə təyin edilsə, onda $q' = q_{üm}(100 - CC_{O_2})/100$.

Oksidin və əridilən alüminiumun cərəyana görə çıxımı (%) uyğun ola-

raq aşağıdakı kimi hesablanır:

$$C\zeta_{ok} = \frac{q_{ok}}{q_{üm}} \cdot 100 = \frac{m_{ok} / g_{Al_2O_3}}{q_{üm}} \cdot 100 = \frac{m_n / g_{O_2}}{q_{üm}} \cdot 100,$$

$$C\zeta_{Al} = \frac{q' - q_{ok}}{q_{üm}} \cdot 100.$$

Əridilən alüminiumun kütləsi:

$$m_{Al} = (q' - q_{ok}) g_{Al'} = m_{sarf} - m_{Al_{ok}} = m_{sarf} - \frac{q_{Al}}{g_{Al_2O_3}} m_{ok}.$$

İŞ №14. NİKEL VƏ MİSİN AVTOKATALİTİK (KİMYƏVİ) ÇÖKMƏSİ

Metalların avtokatalitik (kimyəvi) çökməsinin əsasında elektrolitdə həll olunan reduksiyaedici oksidləşmə reaksiyası durur, bu reaksiya nəticəsində katalitik aktiv səth üzərində sərbəst elektronlar hesabına reduksiya olunur.

Mümkün bərpəedicilərin seçimi metalların standart potensial müsbət olduqda daha geniş olur. Reaksiyanın getməsi üçün zəruri şərt onun avtokatalitik xarakteridir, yəni çökdürülən metalın reduksiya prosesini sürətləndirmə qabiliyyətidir. Bu, əhəmiyyətli qalınlığa malik kompakt örtüyün alınmasını təmin edir. Avtokatalizin dərəcəsi metalın və reduksiyaedici təbiətindən asılıdır. Əgər avtokataliz olmadıqda reduksiya reaksiyası gedirsə, onda bu reaksiya məhlulun bütün həcmində tozabənzər metalın əmələ gəlməsinə səbəb olur. Avtokataliz reduksiya qabiliyyətinə malik metallara aiddir: nikel, kobalt, dəmir, mis, gümüş, qızıl, palladium, rutenium, rodium, platin, qalay, qurğuşun, indium. Aşağıdakı metalların kimyəvi reduksiyasına aid ziddiyyətli məlumatlar vardır: kadmium, sink, bismut, xrom. Metalların avtokatalitik reduksiyası üçün bir neçə reduksiyaedici təklif olunur: hipofosfit, hidrazin, formaldehid, borohidrid və onun törəmələri, hidrazinboran, bəzi metalların ionları (Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Ti^{2+} , Co^{2+}). Palladi-

um üçün reduksiyaedici funksiyasını fosfit yerinə yetirir, misin ionları üçün isə ədəbiyyatda tiosulfatın adı çəkilir. Kimyəvi reduksiya yolu ilə adları çəkilən ayrı-ayrı metallardan və bu metalların müxtəlif tərkibli iqtat və ya üçqat ərintilərindən örtük almaq olar. Bu zaman avtokatalitik reduksiya olunan metalın kimyəvi reduksiya olunmayan metalla birlikdə çökməsi mümkündür.

Kimyəvi çökmə üçün məhlulların əsas komponentləri çökdürülən metalın kompleks birləşmələridir, yəni reduksiyaedicidir. Reduksiyaedici qatılığının artması metalın kimyəvi çökmə sürətinin artmasına səbəb olur. Lakin bu asılılıq yalnız müəyyən sərhədə qədər saxlanır (məsələn, formaldehid üçün $0,6 \text{ mol/dm}^3$ -a qədər, borohidrid üçün $0,05 \text{ mol/dm}^3$ -a qədər). Reduksiyaedici qatılığının sonrakı artması praktiki olaraq metalın kimyəvi çökmə sürətinə təsir etmir, amma məhlulun stabilliyini kifayət qədər aşağı salır. Reduksiyaedici metalın ionlarının qatılığının artması çökmə sürətinin çox və ya az dərəcədə müntəzəm artmasına səbəb olur. Bu zaman məhlulun stabilliyi də aşağı düşür.

Metalın avtokatalitik reduksiya prosesində iştirak edən üçüncü reaktiv hidrosid-ionları və ya hidroksoniumun ionlarıdır. Qatılıq – OH^- (uyğun olaraq mühitin pH-ı) və reduksiya olunma sürəti arasında birqiymətli əlaqə yoxdur. Burada asılılıq çox mürəkkəbdir, o, bir tərəfdən reduksiyaedici su ilə qarşılıqlı təsiri, digər tərəfdən, reduksiya olunmanın yekun prosesinin stexiometriyası ilə müəyyən olunur.

Metalların avtokatalitik reduksiya olunma prosesinə temperaturun təsiri kimyəvi reaksiyaların əksəriyyətinə xas olan eyni xarakterə malikdir, yəni bu təsir eksponensial asılılıqla ifadə olunur. Lakin birbaşa $v = f(T)$ asılılığını almaq çox çətinidir, çünki belə asılılıq məhlulun stabilliyinin və temperaturun dəyişilməsinin kənar reaksiyaların sürətinə yüksək həssas-

lığı ilə mürəkkəbləşir.

Metalların kimyəvi reduksiya olunma proseslərinin zahiri aktivləşmə enerjisinin qiyməti 20-dən 100 *kcoul/mol* -a qədər intervalda qiymət alır. Nikelin reduksiya olunma prosesləri üçün, məsələn, yüksək temperatur (turşu məhlullarda, demək olar ki, 100°C-yə qədər), misin formaldehidlə kimyəvi reduksiya olunması prosesi üçün isə 20-50°C temperatur xarakterikdir. Nəzərə almaq lazımdır ki, temperatur rejiminin seçimi liqandın təbiəti ilə müəyyən olunur. Kimyəvi mislənmə tartrat məhlullarında, adətən, 18-dən 30°C-yə qədər temperaturda, əsasında EDTA* olan məhlullarda isə 40°C-dən yuxarı temperaturda aparılır. Kimyəvi mislənmə məhlullarının stabilliyi temperatur artdıqca aşağı düşür, buna görə də yuxarı temperaturlarda işləyən məhlullarda həmişə stabilləşdirici əlavələr olur, bu əlavələr hətta 70°C-dən yuxarı temperaturlarda belə yaxşı keyfiyyətli çöküntü almağa imkan verir.

Metalların avtokatalitik reduksiya olunma prosesində əksər hallarda hidrogen (hidrazin halında azot da) ayrılır, hidrogenin ayrılma sürəti metalın çökmə sürətinə mütənəsb olur. Qazların ayrılması məhlulun qarışmasına səbəb olur.

Ədəbiyyatda metalın kimyəvi reduksiyasının sürətinə qarışdırmanın təsirinin xarakteri haqqında qısa və ziddiyyətli məlumatlar vardır. Belə ki, otaq temperaturunda kimyəvi nikelləmənin qələvi məhlullarının qarışması zamanı çökmə sürətinin aşağı düşməsi haqqında məlumatlar vardır. Kimyəvi nikelləmənin qaynar qələvi-sitrat məhlulları üçün qarışdırmanın prosesin kinetikasına nəzərə çarpan təsiri tapılmamışdır, lakin kimyəvi nikelləmənin turşu məhlullarında (yuxarı temperaturlarda) qarışdırma çökmənin sürətini artırır.

Kimyəvi misləmənin məhlullarında misin qatılığı az və çökmə sürəti aşağı olduqda reduksiya olunma prosesi kütlə köçür-

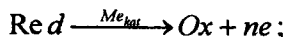
* Etilendiamintetra sirkə turşusu və ya trilon B.

məsələ baş verir. Bu halda məcburi konveksiyanın təsiri böyükdür. İonların qatılığı yüksək və çökmə sürəti böyük olduqda bu təsir nəzərə çarpmır. Məhlulun qarışdırılması zamanı çökmənin orta sürətinin aşağı düşməsi oksigenin əmələ gəlmiş örtüyün səthinə diffuziyasının artması və oksigenin cüzi passivləşməsi ilə baş verə bilər. Qeyd etmək vacibdir ki, kimyəvi misləmə məhlulun qarışdırılması onun stabilliyini artırır. Görünür bu, həll olunan oksigenin məhlulun həcmində əmələ gələn metal fazanın hissəciklərinə çatdırılmasına qoyulan diffuziya məhdudiyətlərinin aradan götürülməsi və mərkəzlərin səthi passivləşməsi ilə əlaqədardır; passivləşmə bu mərkəzlərin özünə böyümə prosesinin zəifləməsinə səbəb olur.

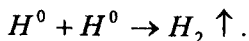
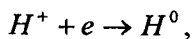
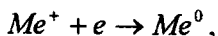
Hal-hazırda metalların avtokatalitik reduksiya olunma mexanizminin izahatında üç əsas istiqamət vardır. Onlardan birincisi belə bir fakta əsaslanır ki, metalın ionları atomar hidrogenlə və ya hidrid ionla reduksiya olunur, hidrid ionlar reduksiyaediciyin metal-katalizatorla qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlir. İkinci istiqamətə əsasən reduksiya olunan metalın kompleks birləşməsinin molekul daxili oksidləşmə-reduksiya prosesinin mümkünlüyü fərz olunur. Üçüncü istiqamət metalların avtokatalitik reduksiya olunmasının çoxsaylı elektrokimyəvi şərtlərini birləşdirir. Bugünkü dövrdə tədqiqatçıların əksəriyyəti üçüncü istiqaməti müdafiə edirlər. Metalların avtokatalitik reduksiya olunma mexanizminin izahına daha sadə elektrokimyəvi yanaşma parsial elektrod reaksiyalarının tam müqavimət modelinin istifadəsindən ibarətdir, belə model ilk dəfə elektrokimyəvi korroziya halı üçün hazırlanmışdır. Metalların kimyəvi reduksiya olunma proseslərinə belə yanaşma ilk dəfə kimyəvi misləmənin təmsalında göstərilmişdir. Sonralar Van Den Meeraker metalların avtokatalitik reduksiya olunmasının vahid mexanizmini təklif etmişdir, o, bunu aşağıdakı iki prosesin müqavimətinin nəticəsi kimi vermişdir:

anod – elektronların əmələ gəlməsi və onların katalitik sət-

hinin ötürülməsi ilə reduksiya edicinin oksidləşməsi



katod – metal və hidrogenin katalitik səth üzərində reduksiya olunması



Beləliklə, metalın avtokatalitik reduksiya olunma prosesinin elektrokimyəvi mexanizmi haqqında olan hipotez bir-birindən asılı olmayan, eyni səth üzərində gedən iki elektrod reaksiyasının müqavimətini fərz edir: reduksiya edicinin anod oksidləşməsi və metalın katod reduksiya olunması. Lakin sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, parsial elektrod reaksiyaların müqaviməti kifayət qədər çətin şəkildə baş verir və təkcə bir-biri ilə qarşılıqlı təsirlə deyil, həm də metal-katalizatorun xassələrinin bu reaksiyalara təsiri ilə xarakterizə olunur. Eyni zamanda katalitik səthin xassələri elektrod və kimyəvi reaksiyaların getmə xarakterinə qarşı həssasdır.

İşin məqsədi – kimyəvi reduksiya olunma yolu ilə nikelin çökmə prosesi ilə tanışlıq; örtülən metalın təbiətindən, məhlulun tərkibindən, pH-dan və temperaturdan asılı olaraq kimyəvi nikeləmə prosesinin sürətini tədqiq etmək; eksperimentin aparılmasının müxtəlif şəraitlərində məhlulun stabilliyinin təyini.

Kimyəvi reduksiya olunma yolu ilə misin çökmə prosesi ilə tanışlıq; liqandın tipinin və məhlulun pH-nın misin çökmə sürətinə və örtüyün keyfiyyətinə təsirini araşdırmaq.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Təcrübələrin aparılması üçün 250 sm³ həcmə malik, istiliyə davamlı stəkanlar tətbiq edilir. Məhlulun temperaturu qliserin hamamının (kimyəvi nikeləmənin öyrənilməsi prosesində) və

termostatın (kimyəvi misləmənin öyrənilməsi prosesində) köməkliyi ilə sabit saxlanılır. 2×5 sm ölçülü örtükləri çəkmək üçün lazım olan nümunələr poladdan, misdən və sinkdən hazırlanır. Məhlulun həcmi 200 sm^3 -dur. Əlavə II-yə uyğun olaraq hazırlanmış nümunələr şüşə qarmaqdan asılır. Tədqiq olunan məhlulların tərkibi cədvəl 14.1 və 14.3-də verilmişdir. Bütün təcrübələri və hesablanmış qiymətlər cədvəl 14.2 və 14.4-də yazılır. Kimyəvi nikelləmənin stabilliyi (S, %) nümunələr üzərindəki kompakt çöküntünün kütləsinin metalın ümumi kütləsinə nisbəti kimi ifadə edilir, belə metal (A, r) nümunələr üzərində və (B, r) məhlulun həcmində ayrılır:

$$S = \frac{A}{A+B} \cdot 100.$$

Örtüyün qalınlığı əlavə IV-də verilmiş (3) formuluna əsasən təyin edilir.

Cədvəl 14.1. Kimyəvi nikelləmə üçün lazım olan elektrolitlərin tərkibi

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, qr/dm ³			pH
	nikelin asetatı	natrimumun hipofosfiti	qlisin (qlikokol)	
1	15	30	-	4,7-5,5
2	30	30	15	4,7-5,5
3	15	30	15	4,7-5,5
4	15	30	15	2,7-4,3

Cədvəl 14.2. Təcrübələrin nəticələri

Elektrolitin nömrəsi	Nümunənin kütləsi, qr		Qabın dibindəki Çöküntünün kütləsi	Reduksiya olunan nikelin ümumi kütləsi, qr	Örtüyün qalınlığı, mikm	Məhlulun stabilliyi, %
	örtük çəkilənə kimi	örtük çəkildikdən sonra				

Cədvəl 14.3. Kimyəvi misləmə üçün lazım olan elektrolitlərin tərkibi. Qatılıq $HCOH$ (37 %-lik) – 10 qr/dm^3 , $NaOH$ – pH-ın lazımı qiymətinə qədər; temperatur – 30-25°C.

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, qr/dm^3				pH
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$KNaC_4H_4O_8 \cdot 4H_2O$	Na_2 (EDTA)	Na_2CO_3	
1	35	150	-	35	12,5
2	20	-	50	-	12,5
3	20	-	50	-	11,5
4	20	-	50	-	10,0

Cədvəl 14.4. Təcrübələrin nəticələri

Elektrolitin nömrəsi	Nümunənin kütləsi, qr		Örtüyün qalınlığı, mkm	Örtüyün keyfiyyəti	Qeyd
	örtük çəkilənə kimi	örtük çəkildikdən sonra			

I variant

Təcrübə 1. Örtülən metalın təbiətinin, məhlulun pH-nın və temperaturun prosesin sürətinə və nikel örtüklərin keyfiyyətinə təsirini müəyyən etmək.

Örtülən metalın təbiətinin təsirini təyin etmək üçün yağsızlaşdırılmış və çəkilmiş nümunələr özündə elektrolit №3-ü (bax: cədvəl 14.1) 97-98°C temperaturda saxlayan qablara salınır: polad nümunə – birinci qaba və mis və ya sink nümunə isə – ikinci qaba.

Məhlulun pH-nın və temperaturun prosesin sürətinə və çöküntünün keyfiyyətinə təsirini tədqiq edən zaman özündə, uyğun olaraq, məhlul №4 və məhlul №3-ü (60°C temperaturda) saxlayan qablara yağsızlaşdırılmış və çəkilmiş polad

nümunələr salınır. Yağsızlaşma sorucu şkafda aparılır. Örtüyün çəkilmə vaxtı 60 dəqiqədir. Kütlənin artmasına görə örtüyün qalınlığı və deməli, prosesin sürəti hesablanır. Çöküntülərin keyfiyyəti vizual olaraq təyin edilir.

Təcrübə 2. Kimyəvi nikelləmə məhlulunun stabilliyini pH-dan, liqandın olmasından, məhluldakı nikel duzunun və natrium hipofosfitin qatılıqlarının nisbətindən asılı olaraq təyin etmək.

Bütün tədqiqatlar 97-98°C temperaturda, dörd elektrolitdə (bax: cədvəl 14.1) poladdan hazırlanmış nümunələr üzərində aparılır. Təcrübənin müddəti 60 dəqiqədir. Yuyulmuş və qurudulmuş nümunələr çəkilir. Qabın dibindəki çöküntü Byuxner qıfından keçirilir, yuyulur, qurudulur və çəkilir. Məhlulun stabilliyi yuxarıda verilmiş formula əsasən hesablanır.

II variant

Təcrübə 1. Liqandın tipinin misin çökmə sürətinə və örtüklərin keyfiyyətinə təsirini təyin etmək.

Yağsızlaşdırılmış və aşılانmış polad nümunələr 2 saat müddətində №№1 və 2 məhlullarında (bax: cədvəl 14.3) mislə örtülür. Nümunələr örtük çəkilməzdən əvvəl və sonra çəkilir. Örtüklərin keyfiyyəti vizual olaraq təyin edilir. I variant, təcrübə 1-də olduğu kimi kütlənin artmasına görə örtüyün qalınlığı və prosesin sürəti hesablanır.

Təcrübə 2. Mis məhlulunun pH-nın misin çökmə sürətinə və örtüklərin keyfiyyətinə təsirini təyin etmək.

Təcrübə 1-də olduğu kimi, polad nümunələr hazırlanır, bunun üçün №№2-4 məhlulları (bax: cədvəl 14.3) tətbiq edilir. Təcrübələr 2 saat ərzində aparılır.

İŞ №15. DIELEKTRİKLƏRİN KİMYƏVİ VƏ ELEKTROKİMYƏVİ METALLAŞDIRILMASI

Metallaşdırılmış dielektriklər sənayenin bir çox sahələri üçün böyük maraq kəsb edir, belə ki, onlar metal və dielektrikin müsbət keyfiyyətlərini özündə birləşdirir. Dielektriklərin metallaşdırılması metala qənaət etməyə, konstruksiyanın çəkisini aşağı salmağa, məmulatlara gözəl xarici görünüş verməyə, dəqiq metalkəsən alət hazırlamaq üçün qalvanoplastik üsulla press-qəlib almaq və incəsənət əsərlərinin sürətini çıxarmağa imkan verir. Burada, elektron sənayesinin məmulatları üçün, xüsusilə də, çap platalarının istehsalı üçün dielektriklər üzərinə funksional örtüklərin çəkilməsi üsulu əsas yer tutur.

Dielektrik vasitəsilə metallaşdırılma üsullarını dörd yerə bölmək olar: mexaniki, fiziki, kimyəvi və elektrokimyəvi. Sadalanan üsullar həm ayrıca, həm də müxtəlif birləşmələrlə birlikdə tətbiq edilir. Bunlardan ən çox kimyəvi – qalvanik metallaşdırılmadan istifadə edilir, bu halda dielektriklərin səthi üzərinə, metalı əvvəlcə, məhluldan kimyəvi reduksiya olunma yolu ilə, sonra isə elektrokimyəvi üsulla çəkilir. Dielektriklər üzərinə bilavasitə metal örtüklərin çəkilməsinin yeni elektrokimyəvi üsulları böyük maraq kəsb edir. Bu zaman metalların kimyəvi reduksiya olunma mərhələsi baş vermir.

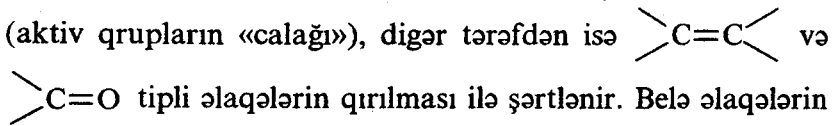
Metalların kimyəvi reduksiya olunma yolu ilə dielektriklərin metallaşdırılması. Dielektriklərin metallaşdırılması üç əsas əməliyyatı özündə birləşdirir:

- 1) ilkin emalı – səthə hidrofil xassələrin verilməsi və metalın əsasən adgeziya olunmasının artması məqsədilə səthin formasının dəyişdirilməsi;
- 2) səthin sensibilizasiyası və aktivləşdirilməsi – dielektrikin səthi üzərində aktiv mərkəzlərin yaradılması;
- 3) örtüyün çəkilməsi.

Dielektrikin səthinin ilkin emalı bir sıra əməliyyatların ye-

rinə yetirilməsini tələb edir: mexaniki emalı, yağsızlaşdırılmanı, təmizlənməni, aşındırma – oksidləşməni və bəzi digər əməliyyatlar, bu əməliyyatların vacibliyi konkret texniki məsələ ilə müəyyən olunur.

Dielektriklərin çoxlu formaları, xüsusilə plastik kütlələr, az və ya çox dərəcədə hidrofobdurlar, yəni su ilə islanmırlar. Buna görə də əksər dielektriklərin səthinin hidrofillaşdırılması səthin birinci emalı mərhələsində həll olunan əsas məsələdir. Dielektrikin səthinə hidrofil xassələrin verilməsinin ən çox effektiv üsulları üzvi həlledicilərdə aşındırma və oksidləşdiricilərin məhlulda emalıdır. Üzvi həlledici dielektrikin səth layını yumşaldır, onun qabarmasına səbəb olur ki, bu da səthyanı layda polimer zəncirlər arasındakı əlaqələri zəiflədir. Qabarma mərhələsindən sonra aparılan oksid emalı dielektrikin səthinin sorbsiya qabiliyyətini kəskin sürətdə artırır. Bu, əsasən, hemosorbsiyalı səthi aktivliyin artması hesabına baş verir, səthi aktivlik, bir tərəfdən səthin hidrofiliyinin artması ilə (aktiv qrupların «calağı»), digər tərəfdən isə



qırılması monomerlərin molekullarına güclü oksidləşdiricinin təsiri nəticəsində baş verir. Deməli, tərkibində kalium permanqanat və fosfat turşusu olan məhlulda şüşə tekstolitinin emalı palladiumun səthi üzərində onun adsorbsiyasının dörd dəfə artmasına səbəb olur, tərkibində xrom anhidridi və sulfat turşusu olan məhlulda isə emal şüşə tekstolitinin səthinin sorbsiya qabiliyyətini 10 dəfədən də çox artırır.

Aktivləşmənin gedişində dielektrikin səthində katalitik mərkəzlər yaranır, onlar metalın avtokatalitik reduksiya olunma prosesinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Daha universal və əlverişli üsullar maye fazasında aktivləşmənin kimyəvi üsullarıdır. Onlar istənilən səthlər üçün tətbiq oluna bilərlər. Belə üsulların mənası ondan ibarətdir ki, aktivləşən səth üzə-

rinə az miqdarda metal-katalizatorlar (aktivatorlar) çəkilir və ya səth layları güclü reduksiyaediciylə doydurulur, bu reduksiyaedici kimyəvi metallaşma məhlulunda çökdürülən metalın ionlarını asanlıqla reduksiya etməyə qadirdir. Dielektrikin aktivləşmə üsullarından daha çox geniş yayılanı universal və ya «klassik» adlandırılan üsuldür, bu üsul sensibilizasiyanı, yəni duz məhlulunda qalayın (II) səthinin emalını, hidroliz yuyulma prosesində səth üzərində axırncının hidrolizini və duz məhlulunda qiymətli metalın (gümüş, qızıl, platin, ən çox da palladium) emalını özündə birləşdirir.

Elə məhlullar da tətbiq edilir ki, onlar sensibilizasiya və aktivləşməni bir texnoloji əməliyyatda birləşdirməyə imkan verir. Belə məhlullar «birləşdirilmiş» aktivatorlar adlandırılır. Onları adətən, palladium xloridinin məhlulunu qalay (II) xlorid *HCl* ilə turşulaşdırılmış duzlu-turşulu məhluluna tökmək yolu ilə hazırlanır. Birləşdirilmiş aktivatorun təsiri təbiəti haqqında məsələlər indiyə kimi birqiymətli həll olunmamışdır. Aydın olmuşdur ki, dielektrikin səthinin müstəqil aktivləşməsi zamanı olduğu kimi, birləşdirilmiş aktivatorun tətbiqi zamanı da dielektrikin səthi üzərində kristallik palladiumun və ya onun qalayla qarışığının aktiv mərkəzləri əmələ gəlir, belə mərkəzlər metalların kimyəvi reduksiya olunmasına səbəb olur. Əgər aktivləşmədən sonra səth kifayət qədər katalitik aktivliyə malik deyilsə, onda «akselerator» (metalın reduksiya olunma reaksiyasının sürətləndiricisi) kimi aktivləşmə məhlulu və ya güclü reduksiyaedici (ən çox da kimyəvi metallaşma zamanı istifadə olunan) təkrar olaraq tətbiq edilir. Dielektriklərin metallaşması üçün daha çox mis və nikel örtüklər istifadə edilir.

Mis, adətən, qələvi mühitdə formaldehidin, nikel isə həm turşu, həm də qələvi mühitdə natrium hipofosfitin köməyi ilə reduksiya olunur (bax: iş №14).

Çap platalarının istehsalında kimyəvi-qalvanik metallaş-

madan istifadə edilir: kimyəvi reduksiya olunmuş mis layı boyunca elektrolitik olaraq sulfat, flüorborat, difosfat və bir neçə başqa elektrolitlərdən çökdürülür. Başqa sənaye məqsədləri üçün, məsələn, konstruksiyanın çəkisini azaltmaq, metala qənaət etmək, məmulatın səthinə verilmiş xassələri vermək lazımdırsa, həmçinin xalq tələbatını ödəyən malların istehsalı üçün dielektriklərin elektrokimyəvi metallaşdırılması tətbiq edilir, bu zaman metalların kimyəvi reduksiya olunma mərhələsi nəzərə alınmır.

Dielektriklərin elektrokimyəvi metallaşdırılması. Cərəyan keçirən lay çəkilməzdən qabaq dielektrikin səthinin ilkin hazırlanmasının xüsusiyyətləri (yağsızlaşdırma, aşındırma), kimyəvi metallaşdırılma halında olduğu kimi, örtülən məmulatların təbiətindən asılıdır. Elektrokimyəvi metallaşmadan qabaq elektrik keçirən layın yaradılmasını, bir qayda olaraq, qiymətli metallar tətbiq olunmadan həyata keçirilir. Bunun üçün dielektrik üzərinə batırmaqla və ya pulverizatordan üzvi həlledici və ya epoksid qatran üfürməklə çəkilir, onların tərkibində aşqar əvəzinə metalların yüksək parçalanmış tozları vardır, yəni cərəyan keçirən polimer kompozisiyalar (CPK) tətbiq edilir. Belə qatışıq qurudulduqdan sonra metal dielektrikin səthinə bilavasitə elektrolitik olaraq çökdürmək olar. Metalların nadir tapılan tozları əvəzinə hissən istifadə etmək olar. Hissin kauçuka, rezinə, termoplastlara 30-35 % miqdarda əlavə edilməsi xüsusi elektrik keçiriciliyini, yəni misləmə və ya nikelləmə elektrolitində onların metallaşdırılması üçün kifayət edən elektrik keçiriciliyini təmin edir.

Həmçinin yarı keçiricilik xassələrinə malik olan xalkogenidlərin – kükürd və fosforun birləşmələrinin cərəyan keçirən layları çəkilir. Son zamanlar metalların sulfidləri əsasında cərəyan keçirən laylar (CKL) tətbiq olunmağa başlanmışdır.

CKL-ın alınması üsullarını iki əsas qrupa bölmək olar: tərkibində çökdürülən metalın ionları və sulfidləşdirilmiş agent

olan məhluldan kimyəvi çökdürmə reaksiyası nəticəsində CKL-ın əmələ gəlməsi; az həll olunan maddələrin, məsələn, elektromənfı metalların hidrokksidlərinin, dielektrikin səthi layla sorbsiyaya əsaslanan sorbsiya üsulları və dielektrikin səthində az həll olunan maddələrin metalların sulfidlərinə çevrilməsinə əsaslanan sorbsiya üsulları.

Baxılan işdə CKL-ın alınması üçün sorbsiya üsullarının tətbiqi təklif olunur. Sorbsiya üsulları vasitəsilə mis və sink sulfidlərinin qarışığı (variant 2, təcrübə 1) və ya misin sulfidi (variant 2, təcrübə 2) alınır.

İşin məqsədi: 1. Müstəqil (universal və ya «klassik») aktivləşmə və sensibilizasiyadan istifadə etməklə, həmçinin «birləşdirilmiş» aktivatorun köməyi ilə metalın kimyəvi reduksiya olunması yolu ilə ABS-plastik kütlə (akril butadienstirol kompozisiyalar) üzərində misin çökmə prosesi ilə tanışlıq. Kimyəvi-qalvanik metallaşdırılma üsulu ilə alınmış örtüyün əsas metala birləşməsinə dielektrikin aktivləşməsinin müxtəlif üsullarının təsirini qiymətləndirmək.

2. Dielektrikin səthi üzərində metalların sulfidlərinin CKL-ı əmələ gəldikdən sonra ABS-plastik kütlə nikelləməsinin elektrolitik üsulu ilə tanışlıq. Nikelli örtüyün əsasla birləşməsinə müxtəlif faktorların təsirinin qiymətləndirilməsi.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Qurğu əlavə I-də verilmiş sxem üzrə yığılır. Elektrolizerlər əvəzinə 250 sm^3 həcmli istiliyə davamlı stəkanlar tətbiq edilir. Aktivləşmə və sensibilizasiya üçün 100 sm^3 -luq stəkanlardan istifadə olunur. Örtük çəkmək üçün 2×5 sm ölçülü nümunələr ABS-plastik kütlədən hazırlanır. Aktivləşmə və sensibilizasiya üçün, həmçinin birləşdirilmiş aktivatorada nümunələrin emalı üçün lazım olan məhlulun həcmi 50 sm^3 təşkil edir, kimyəvi misləmə üçün lazım olan məhlulun həcmi isə 200 sm^3 -dur.

Yüklənmənin dərəcəsi (sıxlığı) $100-250 \text{ sm}^2/\text{dm}^3$ -dur.

Metal sulfidlərin CKL-nın əmələ gəlməsi 200 sm^3 həcmə malik stəkanlarda aparılır. Məhlulların həcmi 150 sm^3 -dur. Nümunələrin kimyəvi yolla təmizlənməsi üçün lazım olan məhlullar çini stəkanlarda *sorucu şkafl altında saxlanılır. Kimyəvi yolla təmizlənmə yalnız təzyiqlə həyata keçirilir və məhlulun sıçrayıb əl və ya üzün dərisinə düşməsinə ciddi nəzarət olunmalıdır.* Təmizlənmə qurtardıqdan sonra nümunələr, əvvəlcə su ilə doldurulmuş stəkanda, sonra isə su şırnağının altında yuyulur. Dielektriklərin səthinin hazırlanması və onların üzərinə örtüklərin çəkilməsi üçün lazım olan məhlulların tərkibi, uyğun olaraq, cədvəl 15.1 və 15.2-də verilmişdir.

Cədvəl 15.1. Dielektriklərin səthinin hazırlanması üçün lazım olan məhlulların tərkibi

Məhlulun nömrəsi	Əməliyyat, emal üçün məhlul	Qatılıq, qr/dm ³									
		H ₂ SO ₄	HCl	K ₂ Cr ₂ O ₇	SnCl ₂ ·2H ₂ O	PdCl ₂ ·6H ₂ O	CuSO ₄ ·5H ₂ O	ZnCl ₂ ·6H ₂ O	NH ₄ OH (25%), ml/l	Na ₂ S	Na ₂ (EDTA)
1	Kimyəvi üsulla təmizlənmə	1400	-	40-50	-	-	-	-	-	-	-
2	Sensibilizasiya	-	40-50	-	20-25	-	-	-	-	-	-
3	Aktivləşmə	-	12-18	-	-	0,25-0,5	-	-	-	-	-
4	"	-	-	-	-	4	-	-	350	-	12
5	"	-	40-50	-	-	1	-	-	150	-	20
6	Birləşdirilmiş aktivatorda emal	-	330	-	8	0,5	-	-	-	-	-
7	Sink və misin sulfid layının çəkilməsi üçün birləşdirilmiş məhlul	-	-	-	-	-	60	100	300	-	-
8	Sulfidləşdirilmiş agentin məhlulu	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
9	Sinkin ammoniyak məhlulu	-	-	-	-	-	-	100	pH-a qədər 7-10	-	-
10	Mis-sulfat məhlulu	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-

Cədvəl 15.2. Məhlulların tərkibi və dielektrik üzərinə metal örtüklərin çəkilməsi şərtləri

Məhlulun nömrəsi	Əməliyyat	Qatılıq, q _r /dm ²										pH	Temperatur, °C	Cərəyan sıxlığı, A/m ²	
		CuSO ₄ ·5H ₂ O	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	H ₃ BO ₃	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	NaOH	Na ₂ CO ₃	HCOH	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄				LTI əlavəsi «Avanqard», sm ² /dm ²
1	Kimyəvi misləmə	35	5	-	-	150	40	35	15	-	-	-	12,8	20-25	-
2	Elektrokimyəvi misləmə	200-250	-	-	-	-	-	-	-	50-70	-	-	-	20-25	150-200
3	Elektrokimyəvi misləmə	60-70	-	-	-	-	-	-	-	150-180	50-60	1-3	-	18-25	200-400
4	Nikelləmə	250-300	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-	5,5-5,2	20-60	50-400

I variant. ABS-plastik kütlənin kimyəvi və kimyəvi-qalvanik metallaşdırılması

Təcrübə 1. ABS-plastik kütlənin səthinə üzərinə kimyəvi və elektrokimyəvi misləmə yolu ilə örtüyün çəkilməsi (məhlullar №№1, 2, bax. cədvəl 15.2), bu zaman ayrıca olaraq sensibilizasiya və aktivləşmədən istifadə etmək (bax: cədvəl 15.1, müəllimin göstərişinə əsasən məhlullar №№2 və 3 və ya 2 və 4 və ya 2 və 5).

Adi tərkibə malik olan məhlullarda (bax: əlavə II, cədvəl 1) yağsızlaşdırılmış nümunələr kimyəvi üsulla təmizlənir (məhlul №1, cədvəl 15.1), sonra isə sensibilizator da və aktivator da emal edilir (hər bir əməliyyat təqribən 5 dəq). Hər bir əməliyyatdan sonra nümunələr soyuq, distillə olunmuş su ilə yuyulur. Sonra onların üzərinə aşağıdakı sxem üzrə örtük çəkilir: 1) kimyəvi misləmə 20-30 dəq; 2) soyuq su ilə yuyulma; 3) misin 15-20 mkm qalınlıqlı elektroçökdürülməsi (cərəyana görə çıxımı 100 %-ə bərabər qəbul etməklə, çökmə vaxtını hesablamaq); 4) soyuq, sonra isə qaynar su ilə yuyulma; 5) qurudulma. Paralel olaraq 2-3 nümunə hazırlanır.

Təcrübə 2. Əvvəlcədən nümunələri birləşdirilmiş aktivator-da emal etməklə ABS-plastik kütlə üzərinə kimyəvi və elektrokimyəvi örtüyün çəkilməsi (bax: cədvəl 15.1, məhlul №6), emal müddəti – 5 dəq.

Qalan əməliyyatlar dəyişilmir və təcrübə 1-də verilmiş ardıcılıqla yerinə yetirilir. Paralel olaraq 2-3 nümunə hazırlanır.

Təcrübə 3. Mis örtüyün plastik kütlə ilə birləşməsinin möhkəmliyini təyin etmək.

İti cərrah bıçağının köməyi ilə xətkəş boyunca metallaşdırılmış düz səth üzərində uzunluğu 10 mm, bir-birindən 3 mm məsafədə yerləşən iki dərin kəsik açılır. Sonra nümunə ştativdə üfüqi vəziyyətdə quraşdırılır və metal zolağa lehimləmə və ya sıxac vasitəsilə balaca polietilen qab və ya başqa tutumlu qab bərkidilir, bu qaba metal zolaq qopmağa başlayan kimi xırda qum tökülür. Yükün kütləsinə əsasən zolağın 3 mm eninə uyğun gələn qopmanın gücü hesablanır. Təcrübələrin nəticəsi cədvəl 15.3-ə daxil edilir.

Cədvəl 15.3. Metal örtüyün ABS-plastik kütlə ilə birləşməsinin möhkəmliyinə aid təcrübə verilənlər (zolağın eni 3 mm)

Nümunənin nömrəsi	Səthin aktivləşmə üsulu	Yükün kütləsi, <i>qr</i>	Birləşmənin möhkəmliyi, <i>H</i>

II variant. Metal sulfidlərinin CKL-dan istifadə etməklə ABS-plastik kütlənin elektrokimyəvi nikellənməsi (metalın kimyəvi çökmə mərhələsini nəzərə almamaqla)

Təcrübə 1. Elektrokimyəvi yolla nikel örtüyü ABS-plastik kütlə üzərinə çəkmək, bu zaman qabaqcadan ABS-plastik kütlə üzərində sink və mis sulfidlərinin CKL-nı yaratmaq.

ABS-plastik kütlənin adi tərkibli məhlullarda (bax: əlavə II, cədvəl 1) yağısızlaşdırılmış nümunələri kimyəvi üsulla təmizləyin

(bax: cədvəl 15.1, məhlul №1), sonra isə birləşdirilmiş məhlulda (məhlul №7) və suda yuduqdan sonra məhlul №8-də emal edilir. Hər bir əməliyyat otaq temperaturunda 5 *dəq.* ərzində aparılır. Emal 2-3 dəfə təkrar edilir (emalın tərtibi n -dir). Bunun nəticəsində sink və mis sulfidlərinin CKL-ı yaranır. Nikelləmə məhlul №4-də aparılır (bax: cədvəl 15.2).

Sonra emalın tərtibinin ($n=1-5$) nikel örtüyün əsasla birləşməsinin möhkəmliyinə təsiri yoxlanılır (təcrübə 3, variant 1). Təcrübələrin nəticələri cədvəl 15.3-də yazılır, bu zaman «Səthin aktivləşmə üsulu» sütunu «Emalın tərtibi» sütunu ilə əvəz olunur.

Təcrübə 2. Elektrolitik yolla nikel örtüyü ABS-plastik kütlə üzərinə çəkmək, bu zaman qabaqcadan ABS-plastik kütlə üzərində misin sulfidinin CKL-nı yaratmaq.

II variantın təcrübə 1-də olduğu kimi, ABS-plastik kütləsinin yağsızlaşdırılmış və aşılانmış nümunələri sinkin ammoniyak məhlulunda emal edilir (bax: cədvəl 15.1, məhlul №9); suda yuduqdan sonra, sulfidləşdirilmiş agentin məhlulunda işlənir (məhlul №8). Hər bir əməliyyat otaq temperaturunda 5 *dəq.* ərzində aparılır. Emal 2-4 dəfə təkrar olunur (emalın tərtibi $n=2-3$ -dür). Bu proseslər nəticəsində ABS-plastik kütlənin səthində sink sulfidinin CKL-ı yaranır. Sonra nümunə otaq temperaturunda 5-10 *dəq.* ərzində mis-sulfid məhlulunda (məhlul №10) emal edilməklə, sink sulfid mis sulfidlə, praktiki olaraq, tamamilə əvəz edilir.

ABS-plastik kütlənin mis sulfid vasitəsilə nikellənməsi II variantın təcrübə 1-də verilmiş elektrolitdə (bax: cədvəl 15.2, məhlul №4) aparılır, sink sulfid yaranan zaman emalın tərtibinin ($n=1-5$) nikelin əsasla birləşməsinin möhkəmliyinə təsiri I variantın təcrübə 3-də olduğu kimi tədqiq edilir. Təcrübələrin nəticələri cədvəl 15.3-də yazılır, bu zaman «Səthin aktivləşmə üsulu» sütunu «Emalın tərtibi» sütunu ilə əvəz edilir.

İŞ №16. ÇAP PLATALARININ HAZIRLANMASI

Çap platası – izolyasiya olunmuş, bir və ya hər iki tərəfi üzərində verilmiş elektrik sxeminə uyğun olaraq cərəyan keçirən metaldan zolaqlar (naqillər) yerləşmiş detaldır.

Çap plataları elektro-radio elementlərinin (ERE) montajı üçün lazımdır, montaj prosesi yarımavtomatik və ya avtomatik qurğuların köməyi ilə bütün ERE-in eyni zamanda lehimləməsilə həyata keçirir. Montaj zamanı plata üzərindəki ERE çıxışları qoyulandeşiklərə *montajdeşikləri* deyilir. Platanın hər iki tərəfi üzərində yerləşən naqillərin birləşməsi üçün lazım olan metallaşdırılmışdeşiklər *keçiddeşiklər*, naqillər arasındakı aralıqlar isə *aralıq yerlər* adlanır.

Çap platalarının tətbiqi aparatın sazlanmasını təmin etməyə və aparatın montajı zamanı səhvlərin yaranmasını yox etməyə imkan verir. Belə ki, verilmiş sxemli bütün platalar üzərində naqillərin və montajdeşiklərinin yerləşməsi eynidir. Çap platalarından istifadə olunması aparatın qabarit ölçülərinin azalmasını, istiliyin ayrılma şəraitinin yaxşılaşmasını, aparatın metal tutumunun aşağı düşməsinə mümkün edir və böyük montajla müqayisədə digər konstruktiv-texnoloji üstünlükləri təmin edir.

Çap platalarının hazırlanması kimyəvi (subtraktiv), elektrokimyəvi (yarımadditiv) və ya kombinasiya edilmiş üsullarla həyata keçirilir. Son zamanlar hazırlanmanın yeni üsulları – additiv üsullar geniş yayılmışdır.

Çoxlaylı çap platalarının hazırlanmasının əsas üsulları şəkl. 16.1-də verilmişdir.

Kimyəvi üsul zamanı əsas material folqalanmış dielektrik ola bilər, yəni elə izolyasiya olunmuş material ki, onun bir və ya iki tərəfinin səthi üzərinə qalınlığı 35-50 mkm olan mis folqa yapışdırılmışdır. Mis folqanın səthi üzərinə, əvvəlcə, verilmiş elektrik sxeminə uyğun olan qoruyucu şəkil (relyef) çəki-

lir. Qorunmayan hissələr aralıq yerlər olur. Sxemin qoruyucu şəkli zəhərleyici məhlulların təsirinə qarşı möhkəm materiallarla (boyalarla və ya fotorezistlərlə) örtülür.

Qoruyucu şəkildən azad olunmuş mis folqanın səthinin sahəsi dielektrikin əsasına qədər kimyəvi yolla təmizlənir. Qoruyucu şəkli yox etdikdən sonra dielektrikin səthi üzərində cərəyan keçirən zolaqlar – elektrik sxeminin naqilləri qalır. İki-tərəfli plataların şəkillərini birləşdirmək üçün dəşiklərin kimyəvi-qalvanik metallaşdırılması tətbiq edilir.

Elektro-kimyəvi üsulla çap platalarını hazırlayan zaman əsas material kimi qeyri-folqalanmış dielektrik götürülə bilər, bu dielektrikin bütün səthi üzərinə kimyəvi reduksiya yolu ilə mis lay (qalınlığı 5 mkm) çəkilir. Mis layın üzərinə qoruyucu şəkli (turşuya davamlı rənglə) elə çəkilir ki, misin qorunmayan hissələrində şəkil verilmiş elektrik sxemə uyğun olsun. Sxemin naqilli elementlərini son dəfə yaratmaq üçün misin (kimyəvi) qorunmayan hissələri üzərinə elektro-kimyəvi yolla misin çöküntüsü və onun da üzərinə qalay-qurğuşun ərintili örtük çəkilir. Sonra turşuya davamlı rəng məhlulla yuyulur, kimyəvi reduksiya olunmuş misin layı isə kimyəvi yolla təmizlənir. Göründüyü kimi, kimyəvi üsuldan fərqli olaraq, elektro-kimyəvi üsulda çap platasının keçirici şəkli kimyəvi yolla təmizlənmə nəticəsində deyil, metalın çökməsi nəticəsində yaranır.

Kombinasiya olunmuş üsul özünü ilk iki üsulun birləşməsi kimi aparır. Burada əsas material hər iki tərəfdən folqalanmış dielektrikdir (folqanın qalınlığı 5 mkm-dir). Keçirici şəkli misin kimyəvi yolla təmizlənməsi ilə alınır, lakin dəşiklərin metallaşması mis layının elektro-kimyəvi yetişməsilə və kimyəvi misləmə vasitəsilə həyata keçirilir. Keçirici şəklın qorunma üsulundan asılı olaraq, misin kimyəvi yolla təmizlənməsi zamanı kombinasiya olunmuş üsul iki variantda baş verə bilər: *neqativ*, bu halda kimyəvi yolla təmizlənmədən müdafiə üçün

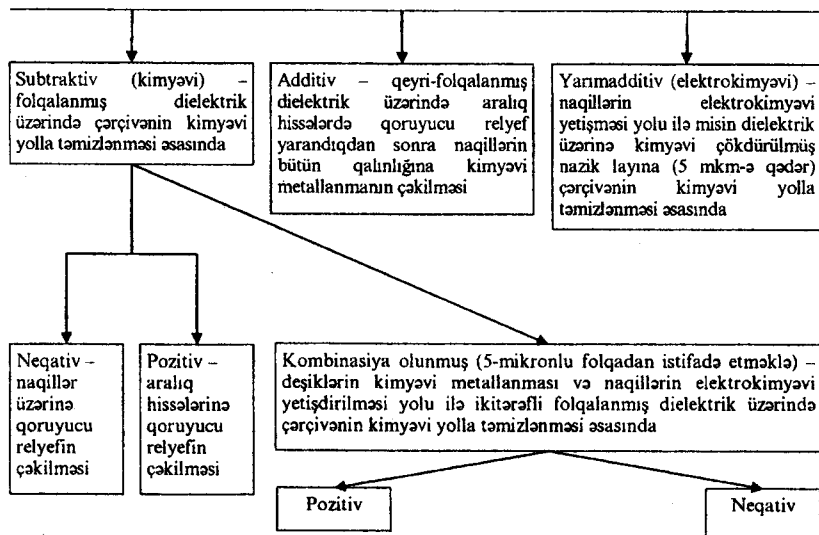
rənglərdən və ya fotorezistdən istifadə olunur, *pozitiv*, bu halda isə qoruyucu lay kimi metal örtük (metal-rezist) götürülə bilər. Neqativ üsul fotorezistin möhkəmliyinə qoyulmuş aşağı tələblərə və istənilən məhlullarla (eyni zamanda xlor dəmiri ilə) kimyəvi təmizlənməsinin mümkünlüyünə görə asanlıqla mənimsənilir, *pozitiv* üsul montajın daha yüksək sıxlığını və plataların daha yaxşı dielektrik xassələrini təmin edir, bu üsul, həmçinin, ayrı-ayrı əməliyyatların, məsələn qalvanik əməliyyatın avtomatlaşmasını həyata keçirməyə imkan verir. Daha perspektivli üsul *pozitiv* üsuldür, bu üsulun quruluşu yarım *additiv* üsula oxşardır. Proses naqillər arasında aralıq alınmasını və naqillərin eninin 0,2 mm-ə qədər olmasını təmin edir. Hər iki üsul əhəmiyyətli dərəcədə zəhmət tələb etməsilə xarakterizə olunur, belə ki, texnoloji proseslərdə əl ilə görülən əməliyyatlar çox olur.

Kombinasiya olunmuş üsul hal-hazırda ən müxtəlif məqsədli aparatlar üçün iki tərəfli və çoxlaylı çap platalarının istehsalında istifadə olunan əsas üsuldür.

Additiv üsul kimyəvi misin kifayət qədər qalın layı ilə (25-35 mkm) metallaşması vasitəsilə keçirici şəklın yaradılmasından ibarətdir, bu üsul qalvanik əməliyyatların və kimyəvi yolla təmizlənmə əməliyyatlarının tətbiqini aradan götürməyə imkan verir. Bu zaman əsas material kimi folqalaşmamış dielektrik götürülür. Yuxarıda göstərilmiş əməliyyatların aradan götürülməsi naqillərin enini və onlar arasındakı aralıqları əhəmiyyətli dərəcədə azaltmağa imkan verir, bu isə öz növbəsində platalar üzərində montajın sıxlığının artmasının mümkünlüyünü təmin edir. Bundan başqa, təcrübə göstərir ki, bu üsulun ABŞ-nın bir sıra firmalarında tətbiqi plataların qiymətinin 15-20 % aşağı düşməsinə səbəb olur, həmçinin kimyəvi reaktivlərin xərclərinin aşağı düşməsinə, istehsalat sahələrinin və təchizatın tərkibinin azalmasına səbəb olur. Avropada və ABŞ-da istehsal olunan plataların 10 %-ə qədəri

additiv üsulla hazırlanır. Bu üsul kimyəvi misləmənin işdə stabil olan sürətli məhlullarının tətbiq olunmasını tələb edir.

İşin məqsədi – çap platalarının əsas parametrlərinin hazırlanması və təcrübədən keçirilməsi prosesi ilə tanışlıq.



Şək. 16.1. Çap platalarının hazırlanma üsullarının klassifikasiyası

İşin yerinə yetirilmə metodikası

POS-60 ərintisinin çap platalarının hazırlanmasında lazımlı olan, kimyəvi və elektro-kimyəvi misləməsinin və çökməsinin aktivləşdiriciləri və məhlulları iş 14, 15 və 8-də verilmişdir.

80×40 mm ölçülü, yumru deşiklərə malik folqalanmış şüşə tekstolitdən düzəldilmiş plataların hazır olanları (2 ədəd) qələvi məhlulunda yağsızlaşdırılır (bax: *II əlavə*, cədvəl 1). Nümunələr isti və soyuq suda diqqətlə yuyulduqdan sonra sensibilizirə məhlullarında (bax: cədvəl 15.1, məhlul №2) və suda yuyulduqdan sonra aktivləşmiş məhlulda emal edilir

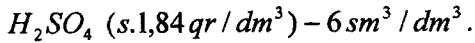
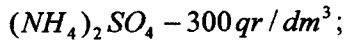
(cədvəl 15.1, məhlul №4).

Palladium təklif olunmuş məhlulda möhkəm kompleks birləşmə şəklində olur, buna görə də mis folqa üzərində ayrılır. Hazır olanlar suda yuyulduqdan sonra kimyəvi misləmə üçün lazım olan məhlulla keçirilir (bax: cədvəl 15.2, məhlul №1). Məftillərə bərkidilmiş nümunələr misləmə prosesində periodik olaraq yellədilir. Misləmə qurtardıqdan sonra (15-20 dəq.) nümunələr yuyulur və qalınlığı 3-5 mkm olan mis layı (deşiklərdə misin «gecikməsi») çəkmək üçün qalvanik misləmə vannasına (cədvəl 15.2, məhlul №2) keçirilir. Sonra yuyulmuş və qurudulmuş səth üzərinə şəbəkəli trafaret vasitəsilə qoruyucu şəkil çəkilir. Bunun üçün nümunə trafaret çərçivəsinin qeyd olunmuş mili üzərinə quraşdırılır və şəbəkəli trafaret qoyulur: bu zaman hazır platanun üstündəkideşiklər trafaret üzərindəki sahələrlə dəqiq üst-üstə düşməlidir, belə sahələrdeşikləri onlara rəng düşməsindən qoruyur. Hazır nümunədə qoruyucu şəkil rezin mala (rakelin) köməyi ilə qalvanik davamlı rəngi şəbəkəli trafaretdən keçirilməklə, CT-3-13 markalı trafaret çapı üçün alınır. Sonra isə rəngi 80-90°C temperaturda 1,0-1,5 saat ərzində qurudulur.

Hazır nümunənin digər tərəfi üzərində qoruyucu şəkli almaqdan ötrü əməliyyatı təkrar edilir. Rəngin qoruyucu layıdeşikləri və naqilləri bağlamamalıdır. Əgər iz qeyri-dəqiq və ya pozulmuş alınarsa, rəng məhlulda (aseton, xlorlaşmış karbohidrat) isladılmış pambıq tamponla təmizlənir, sonra isə əməliyyat təkrarlanır. Qoruyucu rəng çəkildikdən sonra məhlulda yağsızlaşdırma (bax: *II əlavə*, cədvəl 1), qaynar və soyuq suda yuma, 25-30 mkm qalınlıqlı misin (bax: cədvəl 15.2, məhlul №3) və 15-20 mkm qalınlıqlı POS ərintisinin (bax: cədvəl 8.2, məhlul №4) qalvanik çökməsi olmalıdır.

Yaxşı yuyulmuş platalar 100-120°C temperaturda 30-60 dəq. ərzində qurudulur. Rəngin qoruyucu layı məhlullarda (aseton, xlorlaşmış karbohidrat) isladılmış pambıq tamponla

və ya köpüklü süngərlə sürtülərək təmizlənir. Bundan sonra mis aralıq yerlərdən tərkibi aşağıda verilmiş təmizləyici məhulla təmizlənir:



Əməliyyat küvet yellədilməklə və misin tam əriməsinə qədər platanı dövrü olaraq çevirməklə aparılır. Axar su altında diqqətlə yuyulduqdan və termostatda $100-120^\circ\text{C}$ temperaturda $45-60$ dəq. ərzində qurudulduqdan sonra çap platalarının aşağıdakı əsas parametrləri təyin edilir:

1. *Həndəsi parametrlər.* Mikroskopun köməyi ilə hər bir plata üzərində üç-dörd yerdə hesab şkalası ilə naqillərin eni və onlar arasındakı aralıqlar ölçülür, aralıqların ölçüləri ilə neqativdəki uyğun ölçülərin fərqi $0,1$ mm-dən çox olmamalıdır.

2. *İzolyasiya müqaviməti.* Ommetrin köməyi ilə naqillər arasındakı izolyasiya müqaviməti ölçülür, bunun üçün şupun ucluqlarını platalar üzərindəki naqillərə möhkəm sıxılır. İzolyasiya müqaviməti 10^3 MOm-dan kiçik olmamalıdır.

3. *Naqillərin əsasla birləşməsi.* Bu təcrübə 3-də olduğu kimi təyin edilir (iş №15, variant 1).

4. *Naqilin cərəyan keçiricilik qabiliyyəti.* Platanın tədqiq olunan hissəsi iki kontakt sıxaqla sabit cərəyan mənbəyinə birləşdirilir və 30 san ərzində 8 A cərəyan buraxılır. Plata soyulduqdan sonra ($3-5$ dəq.) cərəyan 10 A-ya qədər artırılır və sonra cərəyan ötürülməsinin və soyumasının belə intervalları ilə $12, 16, 18$ və 20 A və s. miqdarında cərəyan buraxılır. Dövrənin istənilən hissəsində metalın «yanması» baş verdikdə və dövrə qapandıqda yaranan cərəyanın qiyməti qeyd edilir. Cərəyan keçiricilik qabiliyyəti naqilin kəsiyindən asılıdır və eni $1,0$ mm olan naqil üçün 10 A-dan kiçik olmamalıdır. Təcrübədən alınmış məlumatları cədvəl 16.1-də yazılır.

İş 2 məşğələ üçün nəzərdə tutulmuşdur.

Cədvəl 16.1. Çap platalarının sınaqdan keçirilməsinin nəticələri

Nümunənin nömrəsi	Naqilin eni, <i>mm</i>	Naqillər arasındakı aralıq, <i>mm</i>	Yükün çəkisi, <i>qr</i> *	Birləşmənin möhkəmliyi, <i>H</i> *	Cərəyan keçiricilik qabiliyyəti, <i>A</i>	İzolyasiya müqaviməti, <i>Om</i>

İŞ №17. ÜZVİ ELEKTROLİTDƏN ELEKTROKİMYƏVİ ALÜMİNİUMLAŞDIRILMA

Susuz məhlullardan alüminiumun elektroçökdürülməsi qalvanotexnikanın perspektivli istiqamətlərindən biri hesab olunur. Elektrokimyəvi xassələri istifadə olunan həlledicinin təbiəti və qarışığın tərkibi ilə müəyyən olunan üzvi elektrolit qarışıqlardan, demək olar ki, bütün məlum metallar alına bilər. Sulu məhlulların elektrolizi yolu ilə alınması mümkün olmayan metalların çökdürülməsi daha böyük maraq kəsb edir. Əgər metalların çökdürülməsi OH_3^+ (hidroksinium) ionlarının və ya su molekulunun parçalanma potensialından daha mənfi potensialda baş verirsə, onda onun ayrılması prosesi paralel olaraq hidrogen ayrılması reaksiyası ilə müşayiət olunur. Bu səbəbdən yüksək (kifayət qədər mənfi) standart potensiala malik metallar sulu məhlullardan ayrılı bilmir. Yeganə elektrod proses hidrogenin ayrılması hesab olunur ki, bu zaman, adətən, elektrodətrafi qatın qələviləşməsi və katodun səthinə metal hidroksidin, ya da metal oksidlərinin çökməsi baş verir.

Analoji proseslər hidrogen ionlarının dissosiasiyası nəticəsində əmələ gələn üzvi proton həlledicilərdə də gedə bilər. Bu-

*Zolağın eni – 3 *mm*.

na görə də həlledici qisminə tərkibində mütəhərrik hidrogen atomları olmayan üzvi aproton həlledicilərdən istifadə etmək daha arzu olunandır. Üzvi aproton həlledicilər ifrat yüksək elektrokimyəvi dayanıqlığa malikdir və $-3,0 \div -3,5$ V-a qədər potensialda reduksiya olunmur, onların anod oksidləşmə potensialı isə $1,0 \div 1,5$ V-a yaxındır. Elektrokimyəvi davamlılıq oblastı elektrodların materialları ilə müəyyən edilir.

Müasir texnika üçün elektrokimyəvi çökdürülməsi böyük maraq kəsb edən metallardan biri də alüminium hesab edilir. Alüminiumun standart potensialı ($-1,66$ V) hidrogenin ayrılma potensialından xeyli mənfidir, buna görə də metal sulu məhlulların elektrolizi ilə alınma bilmir ki, bu da alüminiumun qalvanik örtük kimi istifadəsinə mane olur.

Alüminiumun elektroçökdürülməsi müxtəlif elektrolitlərdən həyata keçirilə bilər.

Etilbromid elektrolit. Elektrolit alüminium bromidi [40%-ə (mol) qədər $AlBr$] etilbromiddə həll etmək yolu ilə hazırlanır. Qələvi metalların bromidlərini (KBr , $NaBr$) əlavə etmək parlaq iynəşəkilli çöküntülər almağa imkan verir. Elektroliti həmçinin alüminium folqanı etilbromiddə sonradan benzol əlavə edərək həll etməklə də almaq olar. Təxminən $200 A/m^2$ cərəyan sıxlığında alüminium anodları olan vannada gərginlik 3V, cərəyana görə katod çıxımı – 60-70%, cərəyana görə anod çıxımı – 80% təşkil edir. Etilbromiddə benzol və ksilolun əlavə edilməsi ilə həll edilən $AlCl_3$ və $AlBr_3$ (1:1) tərkibli qarışıq elektrolitin istifadəsi də mümkündür. Elektrolit nazik, sıx birləşmiş çöküntülər almağa imkan verir. Etilbromid elektrolitlərin çatışmayan cəhəti duzların və həlledicilərin tam susuzlaşdırılmasının tələb olunması hesab edilir.

Anilin elektrolitlər. Anilin və onun törəmələri (N-metilanilin, N,N-dimetilanilin, N,N-dimetil-n-toluidin) alüminium bromidi həll edir və alüminiumun çökdürülməsi üçün istifadə oluna bilər. Alüminium bromidi həll edərkən N,N-

dimetilanilində $AlBr_3 \cdot C_6H_5N(CH_3)_2$ və $AlBr_3 \cdot 2C_6H_5N(CH_3)_2$ tərkibi olan həlledicili komplekslər əmələ gəlir. N,N-dimetilanilində $AlBr_3$ [55% (mol)] susuz məhlulu sənaye tezliyinin dəyişən cərəyanının sabit cərəyanına 2-3 nisbətində kimi qoyulması hamar, parlaq və plastik çöküntülər almağa imkan verir. Cərəyanı görə katod çıxımı 95% təşkil edir.

Ammoniumun dördlü duzları əsasında elektrolitlər. Tərkibində tetraetilammonium bromiddə həll edilmiş alüminium bromid, tetraetilammonium xloriddə həll edilmiş alüminium xlorid, etilpiridin bromiddə (*EtPyBr*) həll edilmiş alüminium xlorid tərkibli bir neçə elektrolit təklif olunmuşdur. Etilpiridin bromiddə həll edilmiş alüminium xlorid əsasında otaq temperaturunda işləməyə imkan verən elektrolit məsləhət görülmüşdür (kütlə üzrə %): 1 mol *EtPyBr* + 2 mol $AlCl_3$ – 32; toluol – 67; metil-1/3-butyl efiri – 1.

Cərəyan sıxlığı 120-220 A/m^2 , $t=30^\circ C$, elektrolitin azot axını ilə qarışdırılması, çöküntünün qalınlığı – 1 mm-ə qədər. Elektrolit yüksək cərəyan sıxlığı ilə parçalanmaya uğradılır. Etilpiridin bromidi natrium qvanidin ilə əvəz etmək mümkündür.

Kompleks alümoüzvi elektrolitlər. Trietilalüminiumun natrium flüoridlə qarşılıqlı əlaqəsi zamanı $72^\circ C$ -də əriyən və elektrik cərəyanı keçirən $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ birləşməsi əmələ gəlir. $100^\circ C$ -də və aşağı cərəyan sıxlığında (70 A/m^2) ərintinin elektrolizindən katodda alüminium çökdürülür. Ərintidə trietilalüminiumun artıqlığı arzu olunandır, çünki bu kompleksin parçalanmasının qarşısını alır. Cərəyanı görə çıxım 98-100%, çöküntünün qalınlığı isə 0,5 mm-ə qədərdir. Dibutil efinin əlavə edilməsi ilə çöküntülərin keyfiyyəti yaxşılaşdırıla bilər.

Kompleks elektrolitlərin digər növü aromatik karbohidrogenlərdə alüminium halogenidlərin və alümoüzvi birləşmələrin məhlulu hesab edilir. Məsələn, 100 sm^3 10%-li ksilolda alüminiumtrietilefirat məhluluna azot axını ilə 80 q $AlCl_3$ tozu

əlavə edilir, qarışıq qaynadılır və ağır tünd-qəhvəyi maye ayrılır və elektrolizə uğradılır. 120-130 A/m^2 cərəyan sıxlığında mis katodda parlaq, sıx birləşmiş alüminium çöküntüləri çökdürülür. Cərəyana görə katod çıxımı 65%-dir. Analoji üsulla alüminium xlorid, trifenilalüminium və ksiloldan elektrolit alınabilir.

Efir-hidrid elektrolitlər. Elektrolit aşağıdakı kimi hazırlanır: 1 mol litium hidrid və ya 0,4 mol litiumalüminiumhidridi 3 M alüminium xlorid məhlulunda susuz dietil efirində həll edilir. Otaq temperaturunda və 500 A/m^2 cərəyan sıxlığında qalınlığı 0,5 mm-ə qədər sıx çöküntülər alınabilir, bu zaman metilborat əlavə edilməklə çöküntülərin qalınlığı 2 mm-ə qədər çatdırmaq olar. Cərəyana görə katod və anod çıxımı 100%-ə yaxındır.

Tetrahidrofuran məhlulunda və ya tetrahidrofuranın benzol, toluol, etilfenol, o-dixlorbenzolla qarışığında tərkibində $AlCl_3$ və ya $AlBr_3$ və $LiAlH_4$ olan (3:1 nisbətdə) elektrolitlər təklif olunmuşdur ki, bunlar cərəyana görə çıxımı 100%-ə yaxın olan alüminiumun çökdürülməsinə imkan verir.

Alkilbenzol elektrolitlər. Bu qrup elektrolitlər aromatik karbohidrogenlərdə alüminium halogenidlərin məhlullarını özlərində birləşdirir. Adətən, elektrolitin hazırlanması həll etməkdən ibarətdir, məsələn, alüminium bromidin ksilolda həll edilməsi. Həll etmə zamanı 2 qat əmələ gəlir: aşağı – $AlBr_3 \cdot 3C_8H_{10}$ tərkibli tünd-qəhvəyi yağlı maye (Qustavson kompleksi), yuxarı – demək olar ki, təmiz ksilol. Aşağı qatın 200 A/m^2 cərəyan sıxlığında elektrolizindən alüminium əldə edilir. Cərəyana görə çıxım cərəyan sıxlığından və elektroliz müddətindən asılıdır.

Örtüyün strukturunun yaxşılaşdırılması və cərəyana görə çıxımı artırmaq məqsədilə elektrolitə aşağıdakı əlavələrin daxil edilməsi məsləhət görülür: tiosidik cövhəri, naftalin, α - və β -naftol, antrasen, salisil turşusu, furfurool, parafin, tetraetilammium yodid və s. Elektrolitin hazırlanması üçün aşağı-

dakı aromatik karbohidrogen qarışıqlar istifadə oluna bilər: ksilola və ya $AlBr_3$ əsas komponentli toluola (50%-li məhlul) etilbenzol.

Alkilbenzol elektrolitlərdə cərəyana görə katod çıxımının 50-80%, anod çıxımının isə 100%-ə yaxın olması ilə əlaqədar, elektrolitdə alüminium ionlarının toplanması baş verir. Məhlulə qazşəkilli HBr buraxılaraq artıq alüminium brom ionlarına birləşdirilir. Elektrolitə suyun düşməsi alüminium bromidin hidrolizinə səbəb olur, lakin onun çox cüzi miqdarı (taraz rütubət) elektrolitin işini yaxşılaşdırır.

Ədəbiyyatlarda alüminiumun formamid və aminoefir elektrolitlərdən (butilamin ilə dietil efirə qarışığında alüminium xloridin məhlulu) alınması haqqında fikirlər mövcuddur. Bu məhlullardan alüminiumun çökdürülməsi üzrə nəticələr ziddiyyətlidir.

Demək olar ki, bütün elektrolitlər, alkilbenzol elektrolitlər istisna olmaqla, maksimum quru şəraitdə işlənməlidir. Elektroliz zamanı bütün məhlullar kifayət qədər davamlı olmur, buna görə də məhlulun işinin davamlılıq müddəti prosesin sənaye miqyasında istifadəsinə mövcud məhdudiyyətlər qoyur. Alüminiumun kompleks alümoüzvi, efir-hidrid və alkilbenzol elektrolitlərdən çökdürülməsi zamanı daha yaxşı nəticələr əldə edilir. Alkilbenzol elektrolitlər atmosfer rütubəti ilə tarazlıqda işləyə bilər.

İşin məqsədi – stasionar elektrolizdə alüminiumlaşdırma prosesi və susuz elektrolitlərdən metalların çökdürülməsi prosesinin texnologiyası ilə tanışlıq; cərəyan sıxlığının cərəyana görə anod və katod çıxımına, alüminium çöküntülərinin keyfiyyət və strukturuna təsirinin öyrənilməsi.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Alüminiumun elektroçökdürülməsi tərkibində $500-600 \text{ qr/dm}^3$

susuz alüminium bromid olan ksilolda aparılır ki, bu da aşağıdakı kimi hazırlanır:

Ampulalara qoyulmuş alüminium bromid (susuz) əvvəlcədən ölçülmüş 100 sm^3 həcmində bükse yerləşdirilir. Bağlı bükse ölçülür və $50\text{-}70\text{ sm}^3$ elektrolitin hazırlanması üçün lazım olan $AlBr_3$ kütləsi müəyyən edilir. $AlBr_3$ məlum miqdarına az miqdarda «ç» markalı ksilol əlavə edilir və maqnit çubuqla qarışdıraraq bağlı byüksdə $AlBr_3$ -i həll edilir. Çöküntünün həll edilməsindən sonra elektrolitin həcmi ksilolla tələb olunan həcmə çatdırırlar. Bu işlər mümkün qədər tez və sorucu şkaft altında yerinə yetirilməlidir, belə ki, atmosfer rütubətinin iştirakı ilə $AlBr_3$ hidrolizə uğraya bilər.

Hazırlanmış elektrolit elektrolizərə tökülür və bütün təcrübə ərzində maqnit çubuqla qarışdırılır. Elektrolizərin cilalanmış qapağını bütün vaxt ərzində bağlı saxlamaq lazımdır, elektrodların çıxarılması zamanı isə şliflər tıxacla bağlanır. Hazırlanmış elektrolitlə işi laboratoriyaya stolunda aparmaq olar. Əgər elektrolit laylanırsa və laylanmanın qarşısını almaq olmur, onda məhlul bölgü qfında bölünür. İş zamanı elektrolitin qalınlığı $2\text{-}3\text{ mm}$ olan üst qatında laylanmanın olması yol veriləndir. Alüminiumun ayrıldığı aşağı qat qırmızı-qəhvəyi yağlı mayedən ibarətdir. Yeni hazırlanmış elektrolit zəif elektrikkeçiriciliyə və alüminiumun cərəyana görə zəif çıxımına malik ola bilər. Buna görə də optimal elektrikeçiriciliyi və cərəyana görə çıxım əldə etmək üçün elektrolitin sabit cərəyanla işlənməsi lazımdır.

Alüminiumun cərəyana görə çıxımı hesablanarkən nəzərə almaq lazımdır ki, uzunmüddətli elektroliz və yüksək cərəyan sıxlığı olduqda katod çöküntülər dendritlər və «bıgıçlar» uzana bilər ki, bunlar da tökülərək alüminiumun cərəyana görə çıxımını aşağı salar.

Çöküntü əvvəlcədən vyana əhəngi ilə yağsızlaşdırılmış mis folqaya köçürülür, su ilə yuyulur, $0,5\%$ -li HCl ilə bərabər

həcmdə azot, fosfor və sirkə turşusu qarışdırılmış qarışıqda kimyəvi təmizlənməyə uğradılır ki, bu da parlaq səthin alınmasını təmin edir. Əvvəlcə asetonla işləndikdən sonra su ilə yuyulur və havada qurudulur. Elektrolizdən sonra elektrolitdən təmizləmək üçün çöküntü aseton, sonra isə su ilə yuyulur.

Üzvi elektrolitlərlə işləyərkən aşağıdakıları yadda saxlamaq vacibdir:

- *təcrübəni mümkün qədər quru boksda, o olmadıqda isə mütləq sorucu şkaf altında yerinə yetirmək;*
- *alüminium bromidin su ilə təmasına imkan yaratmamaq;*
- *dəriyə ksilol və ya elektrolit düşdükdə dərini sabun və çoxlu su ilə yumaq;*
- *elektrolitin hazırlanması və elektroliz prosesini şliflənmiş qapaqlarla təchiz olunmuş kip qablarda yerinə yetirmək.*

Təcrübə 1. Cərəyana görə katod çıxımının və elektrolizerdəki gərginliyin mis elektroddakı cərəyan sıxlığından asılılığını tədqiq etmək.

Çökdürülmə 2-4 sm^2 sahəli katodda, 50-600 A/m^2 cərəyan sıxlığı intervalında, alüminium anodda aparılır. Qalvanostat olmadıqda zəncirə kulonometr, elektrolizərə paralel olaraq isə voltmetr qoşulur. Elektrolizerdəki gərginliyin zamandan asılılığı qeyd edilir. Verilmiş cərəyan sıxlıqlarında metalın çökdürülməsindən sonra cərəyan üzrə çıxımı və örtüyün qalınlığı hesablanır. Çöküntülərin keyfiyyətinin müqayisəli xarakteristikası verilir.

Təcrübə 2. Cərəyana görə anod çıxımının və elektrolizerdəki gərginliyin cərəyan sıxlığından asılılığını öyrənmək.

Əsas işçi elektrod qismində alüminium lövhədən istifadə edilir. 50 A/m^2 -dən 600 A/m^2 -ə qədər cərəyan sıxlıqlarında cərəyana görə anod çıxımı müəyyən edilir və elektrolizerdəki gərginlik qeyd edilir. Köməkçi mis katodlarda çöküntülərin keyfiyyəti müəyyən edilir.

Təcrübə 3. Elektrolitin işinin davam etmə müddətinin cə-

rəyana görə çıxıma və elektrolizərdəki gərginliyə təsirini öyrənmək.

500-600 A/m^2 sabit cərəyan sıxlığında gərginlik qeyd edilərək elektrolizərə mümkün qədər böyük səthə malik katod yerləşdirilir. Katod vaxtaşırı çıxarılır, cərəyana görə çıxım və alüminium çöküntüsünün keyfiyyəti müəyyən edilir.

Təcrübə 4. Parafinin əlavə edilməsinin cərəyana görə katod və anod çıxımına, elektrolizərdəki gərginliyə və çöküntünün keyfiyyətinə təsirini tədqiq etmək.

Təcrübə 1-3 təcrübələrinə analogi qaydada aparılır. Parafin az miqdarda ksilolda həll edilir və 5 qr/dm^3 qatılıqda elektrolitə daxil edilir. İş əlavənin bir qatılığında və müxtəlif cərəyan sıxlıqlarında yerinə yetirilir.

Təcrübə 5. Parafinin qatılığının cərəyana görə katod və anod çıxımına, elektrolizərdəki gərginliyə və çöküntünün keyfiyyətinə təsirini tədqiq etmək.

İş 1-4 təcrübələrinə analogi qaydada aparılır. Elektrolitə parafinin ksilolda məhlulu qatılığı 1-dən 10 qr/dm^3 -ə qədər dəyişdirilərək əlavə edilir. Təcrübə 200 A/m^2 sabit cərəyan sıxlığında aparılır.

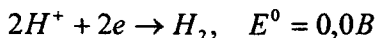
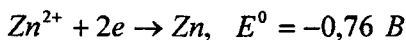
HİDROELEKTROMETALLURGIYA

İŞ №18. SİNKİN ELEKTROKİMYƏVİ
ÜSULLA ALINMASI

Yüksək təmizliyə malik sink polimetal kükürd filizlərindən elektroekstraksiya üsulu ilə alınır. Filiz ilk əvvəl zənginləşdirilir (flotasiya) və sonra alınmış sink konsentratı oksidləşdirici yanmaya məruz edilir. Alınmış sink-oksidi $120-160 \text{ qr/dm}^3$ sulfat turşusu olan turşu elektrolitlə emal edilir.

Elektrolitin tərkibindəki turşu sink-oksidlə $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$ reaksiyası üzrə qarşılıqlı təsirdə olaraq sinki və eləcə də oksiddəki aşqarı məhlula çevirir. Proses o hesabla aparılır ki, məhlul neytral olsun. Sonra məhlul aşqarlardan təmizlənir və elektrolizərə daxil edilir. Təmizlənmiş elektrolitin tərkibi adətən $120-170 \text{ qr/dm}^3$ Zn və 5 qr/dm^3 -ə qədər H_2SO_4 turşusundan ibarət olur.

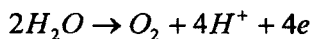
Sink-sulfat məhlulunun katodda elektrolizi zamanı



reaksiyaları üzrə sinkin və hidrogenin ayrılması baş verir.

Sink və hidrogen ionlarının reduksiya olunma reaksiyalarının tarazlıq potensiallarına uyğun olaraq katodda yalnız hidrogenin ayrılmasını gözləmək olardı. Ancaq hidrogenin ayrılma ifrat gərginliyinin böyük olması hesabına katodda cərəyana görə 80-90% çıxımla sink də ayrılır.

1% gümüşlə lehimlənmiş qurğuşun anodda



reaksiyası üzrə oksigenin ayrılması baş verir. Bu zaman elektrolitdə sulfat turşusu ayrılır. Elektrolitin turşuluğunun sabitliyi onun elektrolizədən müəyyən sürətlə fasiləsiz axması hesabına əldə olunur.

Metalın təmizlik dərəcəsi və elektrik enerjisinin xüsusi itkisi sinkin elektrokimyəvi alınması prosesinin mühüm göstəricilərindən hesab olunur. Sinkin potensialına nisbətən daha elektromüsbət potensiala malik metal ionlar katodda yüksüzləşir və bunun hesabına nəinki alınan metalın təmizlik dərəcəsinə, həm də sinkin cərəyana görə çıxımını aşağı salır. Bunun səbəbi bəzi metallarda hidrogenin ayrılma ifrat gərginliyinin sinkə görə aşağı olmasıdır.

Elektrolitdə sinkə nisbətən elektromənfı potensialı ionların kifayət qədər çox olması metalın çirklənməsinə səbəb olmur, ancaq müəyyən qədər elektrolitin elektrik keçiriciliyini aşağı salır. Buna görə də müəyyən təmizliyə malik sinkin alınması və yüksək texnoloji göstəricilərə malik elektroliz prosesini həyata keçirmək üçün bütün qarışıqlar üçün mümkün qatılıq müəyyən olunmuşdur. Elektrik enerjisinin xüsusi itkisi $W_{xüs.}$ ($kVt \cdot s/t$) elektrolitin tərkibi (sinkin turşuluğu və qatılığı) və elektroliz şərtləri ilə müəyyən olunur. Bu itki aşağıdakı ifadə üzrə hesablanır:

$$W_{xüs.} = \frac{1000U}{gC\check{C}} \quad (18.1)$$

Burada U – elektrolizdəki gərginlik, V ; g – elektrokimyəvi ekvivalent, $q(A \cdot saat)$; $C\check{C}$ – sinkin cərəyana görə çıxımıdır.

(18.1) düsturundan görünür ki, U gərginliyi nə qədər kiçik və $C\check{C}$ nə qədər yüksək olarsa, $W_{xüs.}$ o qədər aşağı olar. Prosesin bu iki xarakteristikası elektroliz şərtləri ilə kifayət qədər

mürəkkəb şəkildə əlaqəlidir.

Məlumdur ki,

$$C\zeta = \frac{i_1}{\sum_{j=1}^n i_j} \quad (18.2)$$

Burada i_1 – sinkin ayrılma cərəyanı, i_j – hidrogenin ayrılma ($j=2$ olduqda) və qarışıqların yüksüzləşməsi ($j \geq 3$ olduqda) cərəyanıdır.

Adətən $i_2 \gg \sum_{j=3}^n i_j$, belə ki, (18.2) düsturunu təhlilin sadəliyi

üçün aşağıdakı şəkildə yazmaq olar:

$$C\zeta = \frac{i_1}{i_1 + i_2} \quad (18.3)$$

Sink ionlarının və hidrogenin yüksüzləşməsinin parsial cərəyanları ləngidilmiş yüksüzləşmə nəzəriyyəsinə görə aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunur:

$$i_1 = k_1 [Zn^{2+}] \exp \left[-\frac{\alpha_1^* FE}{RT} \right], \quad (18.4)$$

$$i_2 = k_2 [H^+] \exp \left[-\frac{\alpha_2^* FE}{RT} \right], \quad (18.5)$$

burada k_1 və k_2 – sabitlər ($k_1 > k_2$); $[H^+]$ və $[Zn^{2+}]$ – hidrogen və sink ionlarının qatılığı; α_1^* və α_2^* – güman edilən və 0,5-ə bərabər olan köçürmə əmsalları; E – katodun potensialıdır.

(18.1)-(18.3) tənliklərindən belə nəticə alınır ki, cərəyanı görə çıxım sinkin qatılığının artması və turşuluğun azalması ilə əlaqədar artmalıdır. Ancaq turşuluğun azalması qarışıqda omik itkilərin artmasına və bu da elektrolizərdə gərginliyin artmasına səbəb ola bilər. Digər tərəfdən, sinkin qatılığının artması onun parsial ayrılma cərəyanını artırır, ancaq bu za-

man ümumi cərəyan da artar ki, bu da yenə omik itkilərin artması ilə nəticələnər. Buradan aydın olur ki, elektrik enerjisi sərfinin optimallaşdırılması yalnız təcrübi yolla reallaşdırıla bilər, belə ki, bu proses həm də seçilmiş elektrorlizerin konstruksiyasından da asılı olacaqdır.

Optimallaşdırmanı eksperimentin planlaşdırılması meto-
dundan istifadə etməklə aparmaq daha sərfəlidir.

Eksperimental tədqiqatlarda *faktor* – tam və kəsr – *eksperimentlər* daha çox tətbiq olunur.

Bəzi anlayışları daxil edək.

Optimallaşdırıcı kəmiyyəti *iz (əks cavab) funksiyası* adlandırılır. Riyazi nöqtəyi-nəzərdən optimallaşdırma məsələsi iz funksiyasının ekstremumunun tapılmasından ibarətdir. Verilən kəmiyyətləri – *faktorlar*, onların qiymətlərini isə *faktorun səviyyələri* adlandırır.

Aydındır ki, məsələ həmişə birbaşa axtarma metodu ilə, yəni bütün faktorların az və ya çox dərəcədə artıq seçilmiş səviyyələrinə uyğun nöqtələrinə görə funksiyanın qurulması ilə həll oluna bilər.

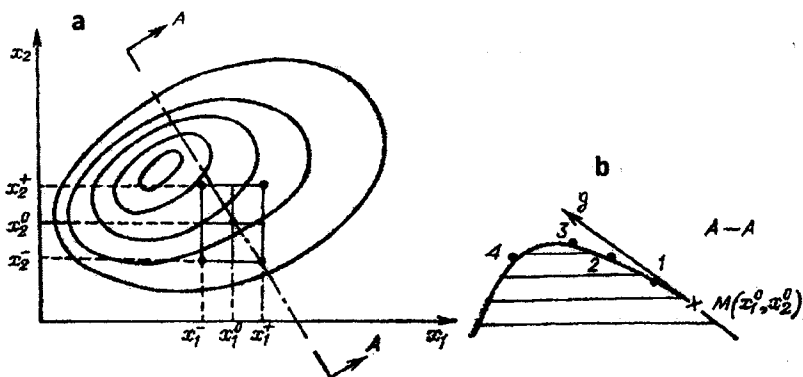
Elə eksperimentlər var ki, hər bir faktorun səviyyəsi digər faktorların bütün səviyyələri ilə birləşə (kombinə oluna) bilir-sə, belə eksperimentlər *tam faktorlu eksperimentlər* (TFE) adlanılır. TFE-də təcrübələrin sayını $r_1 r_2 \dots r_k$ hasili ilə təyin etmək olar. Burada k – faktorların sayı, r_i – hər bir faktorun səviyyələrinin sayıdır. Əgər bütün r_i -lər eynidirsə, onda TFE-lər *simmetrik* adlanır və r^k ilə işarə olunur.

Başla düşmək çətin deyil ki, (bir və ya iki faktorlu eksperiment misalında), funksiyanın ekstremuma görə tədqiqi üçün onun qiymətlərini hər faktorun üç səviyyəsindən etibarən bölüşdürmək lazımdır.

Beləliklə, üç faktor üçün təcrübələrin sayı 27-dən az olmayacaqdır; faktorların və onların səviyyələrinin sayının artması

təcrübələrin sayını sürətlə artırır. Bu baxımdan bu qayda ən yaxşı hesab oluna bilməz.

Rasionallıq baxımından mümkün üsullardan biri izin sətri üzrə antiqradient (qradient) istiqamətində enişdən (yoxuşdan) ibarət olan – *Boks-Uilsonun ən tez enmə (qalxma) metodu* hesab olunur. Bunun üçün iz funksiyasının seçilmiş oblastı tədqiq olunur, bu oblastın daxilində hər hansı nöqtədə qradient qiymətləndirilir, sonra isə qradient istiqamətində və onun əksinə istiqamətdə hərəkətə baxılır. Enmə zamanı (qalxma zamanı) funksiyanın minimumu (maksimumu) tapılır və bu nöqtələrdə prosedür təkrar olunur. Əgər tapılmış nöqtə stasionar olarsa (bu nöqtədə qradient sıfırdır), axtarış dayandırılır. Axtarış strategiyası iki faktor halı üçün şəkil 18.1-də təsvir olunmuşdur; əvvəlcə (x_1^-, x_2^-) , (x_1^-, x_2^+) , (x_1^+, x_2^-) , (x_1^+, x_2^+) nöqtələrində 4 təcrübə aparılır və bunun əsasında qradient hesablanır (şəkil 18.1a), sonra g qradienti istiqamətində (x_1^0, x_2^0) nöqtəsindən başlayaraq dörd addım icra olunur (18.1b, qradientə görə kəsik).



Şək. 18.1. Kəskin artma metodu ilə ekstremumun axtarılması: a – cavab funksiyasının x_1 və x_2 faktorlarının dəyişmə oblastına proyeksiyası; b – cavab səthinin g qradient xətti üzrə kəsiyi. Rəqəmlər – addımların nömrələridir

Qrادیentin qiymətləndirilməsi üçün adətən faktor eksperiment aparmaq kifayətdir. Belə ki, iz funksiyası tədqiq olunan nöqtədə

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i$$

tənliyi ilə aproksimasiya edir.

Bu halda faktor eksperiment *kəsir faktor eksperiment* (KFE) adlanır. Burada təcrübələr bütün kombinasiyalar üçün aparılmır. Bu haqda əlavə məlumat xüsusi ədəbiyyatlarda verilib. Üç faktor üçün 2^{3-1} (dörd təcrübə) şəklində plan qurmaq olar. Bu onunla bağlıdır ki, lazımi təcrübələrin sayı iz funksiyasını aproksimasiya edən tənliklərin parametrlərinin (əmsallarının) sayından asılıdır. Belə ki, əgər faktor (x) – yeganədirsə və iz funksiyası xətti:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x,$$

və ya üstlüdürsə

$$y = \beta_0 e^{\beta_1 x},$$

onda eksperimentlərin minimal sayı üçdür.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2$$

parabolik funksiyası üçün və ya daha mürəkkəb, məsələn

$$y = \beta_0 + \beta_1 \lg x + \beta_2 \cos(1 + x)$$

funksiyası üçün dörd təcrübə aparılmalıdır. Ümumi halda, iz funksiyasının şəklindən (çoxhədli, üstlü, loqarifmik və s.) asılı olmayaraq, təyin olunan parametrlərin β_i sayından heç olmasa bir təcrübə artıq aparılmalıdır. Aydın ki, təcrübələrin sayının artması, bir tərəfdən nəticələrin etibarlılığını artırır, digər tərəfdən də tədqiqata qoyulan vəsaitin həcmi çoxaldır.

Nəzərdə tutulan laboratoriya işində axtarış sxemi belədir: müəllimin verdiyi oblastda cərəyan sıxlığının dəyişməsi, turşunun qatılığı və sink duzu* üçün qradiyent qiymətləndirilir. Bunun üçün isə üç ölçmə tələb olunur ($KFE\ 2^{3-1}$), sonra isə antiqradiyent istiqamətində (burada optimallaşdırma elə minimumallaşdırma deməkdir) daha dörd addım icra edilir. Laboratoriya işləri kursunun sonunda antiqradiyent boyunca hərəkət edərək eksperimental nöqtələrə görə hər bir laboratoriya işi üçün hipersəthlər qurulur:

$$W = W(i[H_2SO_4], [ZnSO_4 \cdot 7H_2O])$$

(burada i – cərəyanın sıxlığı; $[H_2SO_4]$, $[ZnSO_4 \cdot 7H_2O]$ – turşunun və duzun qatılığıdır); məhz bunun üçün minimumun koordinatları hesablanır:

$$i_0 (A/m^2), [H_2SO_4]_0 (qr/dm^3), [ZnSO_4 \cdot 7H_2O]_0 (qr/dm^3).$$

Bütün hesablamalar EHM-də aparılır**.

İşin məqsədi – elektroliz şərtlərinin (cərəyan sıxlığı, sink sulfatın və sulfat turşusunun qatılığı) optimallaşdırılmasıdır.

İşin yerinə yetirilmə metodikası.

Elektrolizer olaraq ardıcıl birləşdirilmiş hidrosürgülü (H_2SO_4 damcılarını tutmaq üçün) dörd şüşə qab götürülür. Bu məqsədlə açıq qablardan da istifadə oluna bilər, ancaq bu halda qablar sorucu şkaft altında olmalıdırlar. Hər bir elektrolizerdə alüminium katod və qurğuşun anod yerləşdirilmişdir. Hər bir katodun ölçüsü cərəyanın sıxlığı ilə müəyyən olunur. Katodların hazırlanması Əlavə 2-də verilmiş metodika üzrə

*Hər bir laboratoriya işinin fərdi tapşırıqları var.

**Laboratoriya praktikumlarında mikroEHM-lərin olması nəzərdə tutulur.

aparılır.

Təcrübələr tərkibində 10-120 qr/dm^3 H_2SO_4 , 10-100 qr/dm^3 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ olan məhlulda aparılır, sistemə verilən cərəyana sıklığı isə 100-600 A/m^2 intervalında dəyişir. Müəllim bu intervalların daxilində faktorların yuxarı və aşağı səviyyələrini müəyyən edir. Səviyyələrin kombinasiyası 18.1 sayılı cədvəl A-Ç sütunlarındakı variantlardan birinə uyğun gəlir. Burada «+» simvolu ilə yuxarı və «-» simvolu ilə aşağı səviyyələr işarə olunmuş, x_1 , x_2 , x_3 isə – uyğun olaraq i , A/m^2 ; $[H_2SO_4]$, qr/dm^3 və $[ZnSO_4 \cdot 7H_2O]$, qr/dm^3 deməkdir.

18.1 sayılı cədvəl *plan matrisi* adlanır. Aydındır ki, 2^{3-1} planının başqa matrisləri də mövcuddur.

Cədvəl 18.1. Plan matrisləri

Elektrolizerin nömrəsi	A			B			C			Ç		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
1	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	+
2	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	+	-
3	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	-
4	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+

Elektroliz prosesi otaq temperaturunda aparılır və məhlul maqnit qarışdırıcı ilə 1,5-2 saat qarışdırılır. Bütün təcrübə boyu bərabər zaman intervalları ilə hər bir elektrolizdəki gərginlik 5-7 dəfə ölçülür. Təcrübə başa çatdıqdan sonra hər bir katodun m kütləsinin dəyişməsi təyin olunur və hər bir elektrolizer üçün gərginliyin orta qiyməti üçün

$$\bar{U} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n U_j, \quad n = 5, \dots, 7$$

düsturundan istifadə etməklə

$$W = \frac{\bar{U}ir}{m}$$

ifadəsinə əsasən elektrik enerjisinin xüsusi sərfi hesablanır. Beləliklə, təcrübi məlumatları əks etdirən 18.2 cədvəli alınır.

Bu nəticələrdən istifadə etməklə ən tez enməni həyata keçirmək üçün EHM-nın köməyilə qradiyent hesablanır və faktor səviyyələrinin kombinasiyaları hesablanır. Təcrübənin metodikası əvvəlkinin eynidir, fərq yalnız faktor səviyyələrinin olmasındadır. Təcrübələrin nəticələri eyni formalı cədvəli verir (cədv. 18.2).

Cədvəl 18.2. Təcrübələrin nəticələri

Təcrübənin nömrəsi	x_1	x_2	x_3	Katodun kütləsi, q			5-7 ölçmə üçün elektrolizərdəki gərginlik				W, C/kq	
				təcrübəyə qədər	təcrübədən sonra	artıq çəki	1	2	3	...		orta qiymət
1												
2												
3												
4												

Elektrolizin optimal sayılan parametri enerjinin xüsusi sərfi üçün alınmış dörd qiymətdən ən kiçik hesab olunur.

Daha dəqiq hesabat isə bir neçə laboratoriya işlərinin nəticələrinə əsasən aparılır. Bunun üçün EHM aproksimasiyae-dici əyrinin parametrlərini hesablayır:

$$W = a_{00} + a_{01}x_1 + a_{02}x_2 + a_{03}x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2, \quad (18.6)$$

bunun üçün isə ən azı on bir təcrübənin, yəni üç laboratoriya işinin nəticələri əldə etmək lazımdır.

(18.6) tənliyindən x_i -lərə görə xüsusi törəmələr almaqla üç xətti tənlikdən ibarət aşağıdakı şəkildə sistem alınır:

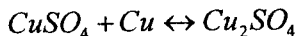
$$\frac{\partial W}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3.$$

Bu sistemi EHM-nın köməylə həll etməklə elektroliz üçün ilkin optimal parametrlər tapılır.

İŞ №19. MİSİN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA SAFLAŞDIRILMASI

Sulfat filizlərindən pirometal üsulla alınan misin tərkibində təxminən 1% nikel, stibium, qurğuşun, tellur, selen, bismut, arsen, kükürd, qızıl, gümüş qarışığı, bəzi hallarda isə platin qrupu metalları olur. Misin tərkibində hətta cüzi miqdarda qarışıqların olması belə onun fiziki xüsusiyyətlərini (məsələn, elektrik keçiriciliyi, plastiklik və s.) xeyli aşağı salır. Bu cür pirometal qarışıqdan yüksək saflığa malik mis almaq və sonrakı emal üçün əlverişli məhsula çevirmək üçün o nəcib metallardan təmizlənmək məqsədilə elektrokimyəvi saflaşdırılmaya uğradılır. Hal-hazırda alınan misin təxminən 90%-i məhz bu üsulla emal edilir.

Elektrolit kimi istifadə olunan sulfat məhlullarında mis əsasən ikivalentli ionlar şəklində iştirak edir. Buna görə də mis-məhlul sərhədində standart potensialı 0,34 V-a bərabər olan $Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$ elektrokimyəvi reaksiyası getməlidir. Lakin metal və məhlul arasında tarazlıq da yaranmış olur:



Bunun nəticəsində məhlulda birvalentli mis ionları əmələ gəlir. Bu ona gətirib çıxarır ki, mis elektrodda aşağıdakı elektrokimyəvi reaksiyalar da gedə bilər:



Bu reaksiyaların standart potensialları uyğun olaraq 0,51 və 0,17 V-a bərabərdir. Sənaye elektrolizi şəraitində bu və ya digər reaksiyanın baş verməsinin mümkünlüyünü qiymətləndirmək üçün tarazlıq potensiallarının qiymətlərini müqayisə et-

mək lazımdır. Sonuncuların hesablanması üçün sənaye elektrolitində ikivalentli mis ionlarının qatılığının təqribən 1 mol/dm^3 , H_2SO_4 qatılığının təxminən 2 mol/dm^3 olduğunu nəzərə alaraq, birvalentli mis ionlarının tarazlıq qatılığını müəyyən edək. Birvalentli mis ionlarının yaranma reaksiyasının tarazlıq sabiti 25 və 55°C -də müvafiq olaraq $1,5 \cdot 10^{-6}$ və $0,25 \cdot 10^{-4}$ olur. Onda hesablamalara görə Cu(I) qatılığı 25°C -də $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ və 55°C -də $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ -ə bərabərdir.

55°C -də göstərilən reaksiyaların tarazlıq potensialları bərabərdir:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + 0,029 \lg(0,12 \cdot 1) = 0,310 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,51 + 0,059 \lg(5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12) = 0,320 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,17 + 0,059 \lg\left[0,12 \cdot 1 / (5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12)\right] = 0,310 \text{ V}$$

Sulfat turşusunun qatılığı mis sulfatın qatılığından xeyli çox oluğuna görə sulfat turşusu üçün aktivlik əmsalı daxil edilib və standart potensialların izotermik temperatur əmsalları nəzərə alınıb.

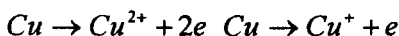
Beləliklə, hər üç reaksiyanın bu məhlulda tarazlıq potensialı bir-birinə yaxındır və təxminən $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$ reaksiyasının standart potensialına bərabərdir.

Sənaye məhlulunda hidrogen elektrodunun tarazlıq potensialı sifıra, oksigen elektrodunun tarazlıq potensialı isə təxminən 1,2 V-a bərabər olduğundan, mis elektrodun katod və anod polyarlaşmalarında sənaye elektrolitində müvafiq olaraq yalnız misin ayrılması və onun ionlaşması reaksiyaları baş verəcəkdir.

Birvalentli ionların tarazlıq qatılığının az olduğu nəzərə alınsa, onda katodda əsasən:

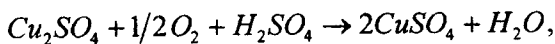


anodda isə

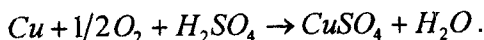


reaksiyaları baş verəcəkdir. Nəticədə anodboyu qatdakı tarazlıq vəziyyəti və onların həcmdəki qatılığı ilə müqayisədə birvalentli mis ionlarının üstünlüyü yaranacaqdır. Buna görə də birvalentli mis ionları diffuziya yolu ilə anod səthindən qismən ayrıla bilər. Anoddan uzaq məsafələrdə olan birvalentli mis ionlarının qatılığı tarazlıq qiymətindən yüksək ola bilər. Bu da disproportionalaşma reaksiyasının tarazlıq istiqamətinin Cu atomlarının və Cu^{2+} ionlarının yaranması istiqamətində dəyişməsinə gətirib çıxarır və nəticədə anodun yaxınlığında mis tozu əmələ gəlir. Bunun qarşısını almaq məqsədilə elektroliz prosesi elektrolit məhlulu sirkulyasiya etdirilməklə qarışdırma yolu ilə həyata keçirilir.

Elektrolitdə həll olmuş oksigenin iştirakı ilə birvalentli misin hissəciklərinin ikivalentli misə qədər oksidləşməsi baş verir:



Həmçinin Cu^{2+} əmələ gəlməsi ilə metallik misin oksidləşməsi:



Yuxarıda göstərilən reaksiyaların baş vermə mümkünlüyü ona gətirib çıxarır ki, əgər yalnız $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ reaksiyasının getdiyi nəzərə alınsa, onda cərəyana görə anod çıxımı 100%-dən çox, katod çıxımı isə bir qədər az olar. Və yalnız cərəyan sıxlığı $200 A/m^2$ -dən çox, oksigenin parsial təzyiqi $1 \cdot 10^{-6}$ at-dən (0,1 Pa) az və ya bərabər olarsa, cərəyana görə katod çıxımı 100%-ə çatır. Elektrolitin əvəz olunması və ya regenerasiyası olmadan elektrolizin uzun müddət davam etməsi nəticəsində onun mis kuporosla zənginləşməsi və sulfat turşusu ilə birləşməsi baş verir.

Misin katod çöküntüsünün saflığı və prosesin əsas iqtisadi və texnoloji göstəriciləri əsasən elektrolitin tərkibinin və elektrolizin aparılma şərtlərinin (cərəyan sıxlığı, elektrolitin döv-

retmə sürəti) düzgün seçilməsindən asılıdır.

Məhlulun əsas komponenti CuSO_4 hesab edilir. 18°C -də 1 m mis sulfat məhlulunun xüsusi elektrik keçiriciliyinin 4,2 sm/m bərabər olması ilə əlaqədar, elektrolitə elektrikötürücü əlavə qismində sulfat turşusu əlavə edilir. Mis sulfatın və sulfat turşusunun qatılıqlarının nisbəti bir çox hallarda prosesin əsas göstəricilərini müəyyən edir: vannadakı gərginlik, elektrik enerjisinin xüsusi sərfi, katod çöküntüsünün saflığı. Sulfat turşusunun qatılığının yüksəldilməsi məhlulun xüsusi müqavimətini xeyli aşağı salır ki, bu da elektrik enerjisi sərfinin azalmasına gətirib çıxarır və uyğun olaraq müsbət effekt göstərir. Lakin eyni zamanda mis sulfatın ərimə qabiliyyəti xeyli azalır, elektrolitdə iştirak edən katodda qarışıqların ayrılmasının mümkünlüyü artır, müvafiq olaraq, katod çöküntüsünün saflığı, həmçinin optimal cərəyan sıxlığı aşağı düşür. Həmçinin anodların duzlu passivləşməsi də mümkündür.

Çoxkomponentli ərintilər hesab edilən anodların həll olması zamanı metal-qarışıqların özünü aparması onların elektrokimyəvi aktivlik və onların birləşmələrinin kimyəvi xassələrindən asılı olaraq müxtəlif olur. Misin tarazlıq potensialından xeyli mənfi tarazlıq potensialına malik sink, dəmir, nikel, kobalt kimi metallar elektroliz şərtlərində məhlula keçir, lakin katodda çökmürlər. Bu metalların duzlarının elektrolitdə toplanması məhlulun elektrik keçiriciliyinin aşağı düşməsinə gətirib çıxarır və buna görə də elektrolitdə adı çəkilən metalların son miqdarı nizamlanmalıdır. Elektrolitdə bu metalların ionlarının son mümkün qatılığı, katod cərəyanının sıxlığı, elektrolitin dövretmə sürəti, həmçinin anodların tərkibi kimi texnoloji parametrlərlə müəyyən edilir.

Tarazlıq potensialları sənaye elektrolitində misin tarazlıq potensialına yaxın olan arsen, stibium və bismut məhlula keçərək anod oksidləşir və eyni zamanda katod boşalır.

Misin potensialından daha müsbət potensiala malik qızıl və

gümüş, həmçinin platin qrupu metalları, demək olar ki, tamamilə şlama tökülür.

Katod misin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq məqsədilə dendritlərin inkişafının qarşısını alaraq elektrolitə kolloid səthi aktiv maddələr (xarrat yapışqanı, jelatin, tiokarbamid) daxil edilir. Təcrübədə elektroliz şərtlərindən asılı olaraq elektrolitin tərkibi aşağıdakı hüdüdlərdə dəyişir (qr/dm^3): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (misdə saydıqda) – 35-50; H_2SO_4 – 125-230; HCl – 0,01-0,04.

Elektrolitdə aşağıdakı qarışıqların miqdarı yol veriləndir (qr/dm^3): Ni^{2+} – 40-a qədər; As^{3+} – 1,0-a qədər; Sb^{2+} – 0,7-ə qədər; Fe^{2+} – 3,0-a qədər.

Tərkibində 99,5% mis olan anodların istifadəsi zamanı katod cərəyanının sıxlığı 200-300 A/m^2 hüdudlarında dəyişir.

İşin məqsədi – elektrolitin tərkibinin, cərəyanın anod və katod sıxlığının, həmçinin elektrolitin qarışdırılma üsulunun elektrolizin əsas texnoloji göstəricilərinə; elektrolizdəki gərginliyə, katod misin keyfiyyətinə, cərəyanə görə çıxıma və elektrik enerjisinin xüsusi sərfinə təsirini öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Elektrolizlər qismində tutumu 0,2-0,5 dm^3 olan şüşə və ya viniplast qablardan istifadə edilir. Hər birinə iki mis anod və katod əsas: mis və ya titan folqa yerləşdirilir. Təcrübə başlamazdan əvvəl elektrolizlərin elektrodları və mis kulonometri *Əlavə II*-də göstərilmiş metodikaya müvafiq hazırlanır. Elektrodlar təcrübədən əvvəl və sonra ölçülür. Elektrolizdəki cərəyan və gərginlik 0,01 dəqiqliklə ölçülür. Elektrik sxem *Əlavə I*-də göstərilmişdir. Bundan başqa, işçi cərəyan sıxlıqlarında elektrodların potensialları və elektrolitdə gərginlik düşgüsü hesablanır. Ölçmə sxemi *Əlavə I*-də verilmişdir. Müqayisə elektrodu qismində işçi elektrolitdə olduğu qədər sulfat turşusunun qatılığı ilə civəsulfat elektroddan istifadə edilir (istifadə

olunan elektrodun potensialının qiymətini müəllim göstərir). Elektrodalara reaksiya verən maddənin, buraxılan elektrik və vannadakı gərginliyin miqdarına görə cərəyana görə katod və anod çıxımı (boşalmanı və ikivalentli mis ionlarının yaranmasını nəzərə alaraq) və elektrik enerjisinin xüsusi sərfi müəyyən edilir (bax: *Əlavə IV*). Körpü sxemi (P-510) tətbiq edilərək istifadə olunan elektrolitlərin elektrik keçiriciliyi ölçülür, sonra elektrolitdə gərginlik düşgüsü hesablanır. Təcrübələr müəllimin göstərdiyi nömrəli elektrolitlərlə həyata keçirilir. Tərkiblər 19.1 saylı cədvəldə göstərilib. Bütün təcrübələrdə elektroliz prosesinin müddəti 2 saatdan az olmur.

Cədvəl 19.1. Elektrolitlərin tərkibi

Elektrolitlərin nömrəsi	Komponentlərin qatılığı, qr/dm ³		Elektrolitlərin nömrəsi	Komponentlərin qatılığı, qr/dm ³	
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	H ₂ SO ₄		CuSO ₄ ·5H ₂ O	H ₂ SO ₄
1	150	50	5	175	100
2	150	100	6	175	150
3	150	150	7	175	200
4	150	200	8	175	250

Təcrübə 1. Sulfat turşusunun qatılığının və katod cərəyanının sıxlığının texnoloji parametrlərə: elektrolizdəki gərginliyə, cərəyana görə çıxıma və elektrik enerjisinin xüsusi sərfinə təsirini öyrənmək.

Sxemə ardıcıl olaraq altı elektrolizer və kulonometr qoşulur. Təcrübələri cərəyan sıxlığının iki qiymətində aparılır – №№1-4 elektrolitləri tətbiq edərkən 100 və 200 A/m² və ya №№5-8 elektrolitləri tətbiq edərkən 150 və 200 A/m². Elektrolizlərə tapşırığa uyğun olaraq, tərkibində sulfat turşusunun miqdarına asılı olaraq üç fərqli məhlul tökülür və elektroliz cərəyan sıxlığının iki qiymətində aparılır. Elektroliz 55 ± 1 °C temperaturda, qarışdırmadan və ya elektrolitin axını ilə aparılır. Elektroliz prosesində E_k katod potensialı və E_a anod po-

tensialı, elektrolitdə gərginlik düşgüsü və vannadakı gərginlik ölçülür. Başlanğıc məhlulun və elektrolizdən sonrakı məhlulun elektrik keçiriciliyini ölçülür və xüsusi elektrik keçiriciliyini təyin edilir. Sonra elektrolitdə gərginlik düşgüsü, vannadakı gərginlik hesablanır; alınan qiymətlər ölçülənlərlə müqayisə edilir və fərq faizi müəyyən edilir.

Təcrübə 2. Elektrolitin müxtəlif üsullarla qarışdırılması zamanı cərəyan sıxlığının cərəyana görə katod və anod çıxımına təsirini öyrənmək.

Ardıcıl olaraq altı elektrolizerin və kulonometrin qoşulduğu sxem yığılır. Elektrolizerlərə №4 elektrolit tökülür, 55°C-yə qədər qızdırılır və sonra temperatur $\pm 1^\circ\text{C}$ dəqiqliklə qorunub saxlanır. Birinci üç elektrolizerdə elektrolit maqnit çubuqla və ya elektrolitin dövretməsi yolu ilə, digərlərində isə sıxılmış hava ilə qarışdırırlar. Müxtəlif səth sahələrinə malik elektrodlardan istifadə edərək, cərəyanın katod və anod sıxlıqları – 100, 200, 300 A/m^2 təyin edilir. Elektrolizerdəki cərəyanın və elektrodların işçi səthlərinin qiymətlərinə əsasən cərəyan sıxlığının dəqiq qiyməti müəyyən edilir.

Bu təcrübədə anodlar qismində eyni ilə katodlar kimi hazırlanmış nazik mis folqadan istifadə edilir.

Təcrübə ərzində E_k katod potensialını, E_a anod potensialını, elektrolitdə gərginlik düşgüsü ölçülür, vannadakı gərginlik hesablanır və ölçülənlərlə müqayisə edilir. Cərəyana görə katod və anod çıxımı, elektrik enerjisinin xüsusi sərfi müəyyən edilir.

Təcrübə 3. Mis elektrolitdə əsas qarışıqların – nikel ionlarının misin elektrokimyəvi saflaşdırılmasının texnoloji göstəricilərinə: elektrolizerdəki gərginliyə, cərəyana görə çıxıma və elektrik enerjisinin xüsusi sərfinə təsirini öyrənmək.

Altı elektrolizerin və kulonometrin ardıcıl qoşulduğu sxem yığılır. Elektrolizerlərə №4 və ya №8 elektrolit tökülür: ikinciyə və ondan sonra gələn elektrolizerlərə müvafiq olaraq 25,

50, 100, 125 və 150 $qr/dm^3 NiSO_4 \cdot 7H_2O$ əlavə edilir və 200 A/m^2 (№4 elektrolit olduqda) və ya 250 A/m^2 (№8 elektrolit olduqda) cərəyan sıxlığında elektroliz həyata keçirilir. Elektrolitin temperaturu $55^\circ C$ -də saxlanır. Elektroliz prosesində E_k katod potensialı və E_a anod potensialı, elektrolitdə gərginlik düşgüsü və elektrolizdəki gərginlik ölçülür. Başlangıç məhlulların keçiriciliyini ölçülür və onların xüsusi elektrik keçiriciliyi müəyyən edilir. Alınan nəticələrə görə elektrolitdə gərginlik düşgüsü və elektrolizdəki gərginlik hesablanır və alınan nəticələr ölçmə nəticələri ilə müqayisə edilir. Ziddiyyət faizi müəyyən edilir.

Cədvəl 19.2. Təcrübələrin nəticələri

Elektrolitin nömrəsi (təcrübə 1, 3); qarışdırma üsulu (təcrübə 2)	Cərəyan sıxlığı, A/m^2	Kulonmetrdə çökmüş misin kütləsi, q		Katod	Anod	Elektrolitdə gərginlik düşgüsü, V		Elektrolizdəki gərginlik, V		Elektrik enerjisinin xüsusi sərfi, $Vt \cdot s/kg$		Cərəyana görə çıxım, %	
		Çökmüş metalın kütləsi, q	E_k , V			Həll olmuş metalın kütləsi, q	E_a , V	Ölçülmüş	Hesablanmış	Ölçülmüş	Hesablanmış	Katod	Anod

Təcrübədən alınan nəticələr və hesablanmış qiymətlər 19.2-ci cədvələ yazılır və təhlili aparılır.

İŞ №20. NİKELİN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA SAFLAŞDIRILMASI

Qara nikeldən yüksək saflığa malik metalın alınmasının daha geniş yayılmış üsullarından biri elektrokimyəvi saflaşdırılma hesab edilir. Qara nikelin saflaşdırılması prosesində sonrakı emal üçün əlverişli olan məhsulların, onun tərkibində olan digər qiymətli komponentlərin də ayrılması baş verir.

Metal anodların tərkibində, adətən, 90% nikel, dəmir, mis və kobalt qarışığı və 1%-ə qədər kükürd, həmçinin cüzi miqdarda mikroqarışıqlar (sink, qurğuşun, stibium, arsen və s.) olur. Bundan başqa, onların tərkibində platin metallar, selen, tellur da iştirak edir.

Saflaşdırma üçün elektrolit qismində tərkibində müxtəlif konsentrasiyalarda nikelin sulfat və xloridləri olan qarışıq sulfat xloridin sulu məhlullarından, həmçinin bufer və elektrik ötürücü əlavələrdən geniş istifadə olunur. Xlorid elektrolitlərin istifadəsi də mümkündür.

Tələb olunan keyfiyyəti, həmçinin prosesin iqtisadi göstəricilərini təmin edən nikelin elektrokimyəvi saflaşdırılması prosesinin düzgün idarə edilməsi üçün elektrolitdə olan ionların birgə boşalmasının əsas qanunauyğunluqlarını bilmək lazımdır.

Əvvəlcə nikelin cərəyana görə çıxımını müəyyən edən qanunauyğunluqlara baxaq. Bütün birgə boşalma prosesləri üçün əsas və ikinci dərəcəli proseslərin katodun eyni potensial qiymətində baş verməsi ümumi cəhət hesab edilir. Məlumdur ki, çox yüksək olmayan cərəyan sıxlıqlarında nikeldə və hidrogen ionlarının boşalma sürətləri elektrokimyəvi hadisə ilə məhdudlaşdırılır. Uyğun olaraq, hidrogen və nikelin ayrılma sürəti aşağıdakı tənliklə müəyyən edilir:

$$i_{H^+} = k_1 a_{H^+} \exp \left[-a_1^* \frac{FE}{RT} \right],$$

və

$$i_{Ni^{2+}} = k_2 a_{Ni^{2+}} \exp \left[-a_2^* \frac{FE}{RT} \right].$$

Burada a – ionların aktivlikləridir.

$a_1^* = a_2^* = 0,5$ olduğunu qəbul edərək, cərəyana görə çıxım üçün aşağıdakı ifadəni yazmaq olar:

$$CC_k = \frac{k_2 a_{Ni^{2+}} \exp \left[-\frac{FE}{2RT} \right]}{k_1 a_{H^+} \exp \left[-\frac{FE}{2RT} \right] + k^- a_{Ni^{2+}} \exp \left[-\frac{FE}{2RT} \right]}.$$

Sürəti və məxrəci $k_2 a_{Ni^{2+}} \exp \left[-\frac{FE}{2RT} \right]$ -yə bölsək, alırıq:

$$CC_k = \frac{1}{1 + \left[\frac{k_1 a_{H^+}}{k_2 a_{Ni^{2+}}} \right] \exp \left[-\frac{FE}{2RT} \right]}.$$

Bu tənlidən görünür ki, nikelin cərəyana görə çıxımı hidrogen ionlarının aktivliyinin artması ilə aşağı düşür və məhlulda nikel ionlarının aktivliyinin artması, temperaturun artması və potensialın mənfi istiqamətə sürüşməsi ilə artır.

Nikel ionlarının qatılığı nə qədər çox olarsa, yol verilən cərəyan sıxlığı bir o qədər yüksək olur. Buna görə də nikel duzlarının qatılığı kifayət qədər yüksək saxlanır. Elektrolitin turşuluq dərəcəsi elə olmalıdır ki, kolloid fazanın – nikel duzlarının hidroksid və ya əsasının yaranması baş verməsin. Katodboyu qatda elektrolitin həcmindəkinə nisbətən hidroksid əmələgəlmənin pH qiymətinə daha əvvəl çatması ilə əlaqədar, nikelin saflaşdırılması bir çox hallarda 2,5-3,0 pH qiymətində aparılır ki, bu da hidroksid əmələgəlmənin pH qiymətindən təxminən 2 vahid aşağıdır. Nikel anodlarında əsas qarışıqların – mis, dəmir və kobaltın potensiallarının standart qiymətləri

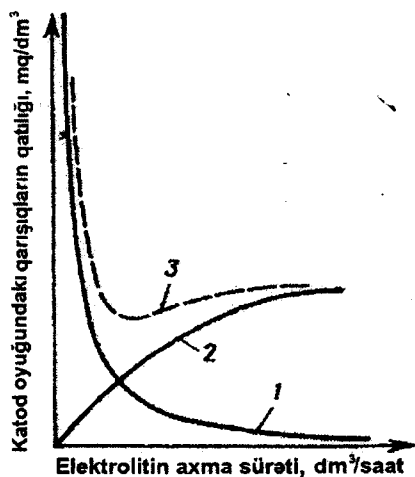
müvafiq olaraq 0,34; -0,44; -0,28 V-a bərabərdir. Nikelin standart potensialı -0,23 V-dur, onun ionlarının yüksüzləşməsi və atomlarının ionlaşması isə yüksək polyarizasiya ilə baş verir.

Buna görə də, qara nikelin anod həll olması zamanı yalnız platinoidlər həll olurlar – onlar şlama keçirlər. Qalan qarışıqlar anod həll olması zamanı oksidləşir və ionlar şəklində (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}) məhlula keçirlər, katod çökdürülməsi zamanı isə nikel ionları ilə sərbəst metala qədər reduksiya olunurlar. Onların katod çöküntüyə qoşulması əsas metal və qarışıqların ionlarının boşalma sürətlərinin nisbətindən asılı olacaq. Bu qarışıqların katod çöküntüyə qoşulmasının qarşısını almaq üçün nikelin elektrolizi zamanı hər bir katod üzərinə süzücü parça keçirilmiş karkasdan ibarət diafraqma oyuğuna yerləşdirilir. Oyuğa arasıkəsilmədən müəyyən sürətlə qarışıqlardan təmizlənmiş elektrolit daxil olur ki, bu da diafraqmanın məsələlərindən anod mühitinə tökülür.

Elektrolitin axma sürətinin katod oyuqda qarışıqların qatılığına təsirinə baxaq.

Tutaq ki, katod anod mühitin qarışıqları ilə çirklənmiş. Onda oyuqdakı qarışıqların qatılığının elektrolitin axma sürətindən asılılığı sxematik olaraq 2 əyrisi ilə ifadə olunacaq (şək. 20.1). Əgər qəbul etsək ki, oyuğa daxil olan elektrolit tamamilə təmizdir və qarışıqlar yalnız anod sahədən keçir, onda göstərilən asılılıq 1 əyrisi ilə xarakterizə olunur. Real vəziyyətdə, yəni qarışıqlar həm daxil olan elektrolitdə, həm də anod sahədə varsa, onda asılılıq 3 yekun əyrisi ilə ifadə olunur. Bu əyri oyuqda qarışıqların minimum qatılığının və beləliklə, katodun qarışıqla minimum çirklənməsinə uyğun gələn elektrolitin müəyyən axma sürətinin olmasını göstərir.

Elektroliz şərtlərində, axmanın optimal sürəti təxminən 70-80 $sm^3/(A \cdot s)$ təşkil edir.



Şək. 20.1. Katod oyuğundan axan elektrolitin sürətinin qarışıqların qatılığına təsiri: 1 – daxil olan elektrolitin tərkibində qarışıq yoxdur; 2 – Katolit anod fəzasında qarışıqlarla çirklənmir; 3 – həm daxil olan elektrolitin tərkibində, həm də katod fəzasında qarışıqlar vardır

Müəyyən olunmuşdur ki, nikelin elektrokimyəvi saflaşdırılması zamanı katod oyuğa daxil olan elektrolitdə iştirak edən əksər metallar qatılığının az olması səbəbindən limit cərəyanda boşalırlar. Elektrolitin axınının eyni sürətində nikelə bu metalların miqdarı $[A, \% \text{ (at)}]$ aşağıdakı tənliklə müəyyən edilir:

$$A_i = 100 \frac{c_i^n}{CC_k i_k^p}$$

Burada K – elektrolitin tərkibi və temperaturdan asılı olan sabit; c_i – daxil olan elektrolitdə qarışıqların qatılığı, mol/dm^3 ; i_k – katod cərəyanının sıxlığı, A/m^2 ; $p=0,5-0,7$; $n \approx 1$.

Beləliklə, katod oyuğa daxil olan elektrolitin sabit sürətində son cərəyanda boşalan metalda qarışıqların miqdarı katod oyuqdakı elektrolitdə sonuncuların qatılığı ilə düz mütənasibdir və cərəyan katod sıxlığının artması ilə azalır.

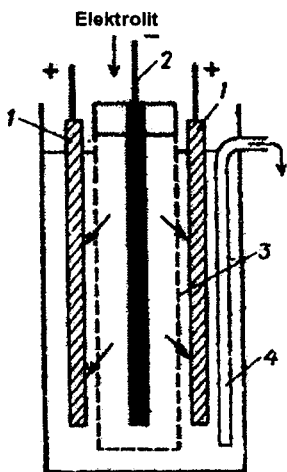
Əgər qarışıqların və əsas metalın ayrılma sürəti boşalma mərhələsi ilə limitlənsə, onda çirklənmə dərəcəsinin qarışıqla-

rın qatılığından və cərəyan sıxlığından asılılığı daha mürəkkəb şəkil alır. Bu halda metalların boşalan ionlarının hər 2 növünün fərdi elektrokimyəvi xassələrini nəzərə almaq lazımdır.

İşin məqsədi – katod nikelde qarışıqların miqdarının daxil olan elektrolitdə onların qatılığından, cərəyan sıxlığından və temperaturdan nəzəri asılılığının təcrübi yoxlanması. Təcrübi nəticələrə görə nikelin cərəyana görə çıxımı və elektrik enerjisinin xüsusi sərfini hesablamaq lazımdır.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Laborator elektrolizerlər qismində tutumu 0,2-0,5 dm^3 olan şüşə və viniplast qabdan istifadə edilir. Hər bir elektrolizerdə (şək. 20.2) 1 N-1 markalı nikelədən iki anod və polivinilxlorin parçadan olan diafraqmaya yerləşdirilmiş 2 titan katod yerləşir. Elektroliz anod sahədən axan elektrolitin miqdarına görə elektroliz prosesində elektrolitin verilmiş axma sürətinə nəzarət edərək elektrolit axını ilə yerinə yetirilir. Anod sahədə məhlulun səviyyəsi xüsusi qurğunun köməyi ilə qorunub saxlanır.



Şək. 20.2. Nikeli saflaşdırmaq üçün elektrolizer: 1 – anod; 2 – katod; 3 – diafraqma; 4 – anod fəzasında elektrolitin səviyyəsini tənzimləmək üçün qurğu

Qurğusunun sxemi əlavə I-də göstərilmişdir. Elektrolizlərin katodlarının və mis kulonometrin hazırlanması əlavə II-də göstərilmiş metodikaya əsasən aparılır.

Dəqiq kütləsi tərəzidə ölçməklə tapılan elektrokimyəvi yolla çökdürülmüş nikelde qarışıqların miqdarı təhlil metodu ilə müəyyən edilir. Alınan nəticələr metalla çirklənmə dərəcəsini müəyyən edən tənliyə uyğun emal edilir. Buraxılan elektrik yükünün miqdarına, elektroçökmüş nikelin kütləsinə, elektrolizdəki gərginliyə görə nikelin cərəyana görə çıxımı və elektrik enerjisinin xüsusi sərfi hesablanır. Təcrübə iki elektrolitlə aparılır (qr/dm^3):

Elektrolit №1 (pH 2,3-2,5); $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 280 ± 10 ; Na_2SO_4 – 40 ± 2 ; H_3BO_3 – 18 ± 2 ; $NaCl$ – 58 ± 2 .

Elektrolit №2 (pH 1,8-2,0); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 420.

Elektrolitdə qarışıqların (mis və kobalt) qatılığı 0,010-dan 0,1 qr/dm^3 -ə qədər intervalda dəyişir (qatılığın konkret qiymətini müəllim müəyyən edir).

Təcrübə və hesablama məlumatları cədvəl 20.1-də qeyd edilir.

Cədvəl 20.1. Təcrübə və hesablama məlumatları

Elektrolitdəki Qarışıqın (kobalt və ya mis) qatılığı, qr/dm^3	Katod cərəyanının sıxlığı, A/m^2	Nikeldə qarışıqların (mis və ya kobalt) kütlə payı, %	Çökmüş metalın kütləsi, q		Verilən elektrik cərəyanı, A·s	Nikelin cərəyana görə çıxımı, %	Vannada gərginlik, V	Elektrik enerjisinin xüsusi sərfi, $Vt \cdot s/kq$
			kulonometrə	elektrolizdə				

Təcrübə 1. Elektrolitdə kobalt və nikel ionlarının qatılığının onların elektrolit nikeldəki miqdarına təsirini öyrənmək.

Sxemə ardıcıl olaraq 4 və ya daha artıq elektrolizer və kulonometr qoşulur. Elektrolizərlərə və təzyiqliq tutumlarına tərkibində 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 qr/dm^3 miqdarında mis və ya kobalt ionları olan verilmiş tərkibdə elektrolit tökülür. Elektroliz 2 saat ərzində elektrolit axını ilə, məhlulun $55 \pm 2^\circ C$ temperaturda və cərəyanın sabit katod sıxlığında ($100-500 A/m^2$ intervalında) aparılır. Verilmiş cərəyan sıxlığı və katod ölçüsündən çıxış edərək, onların hər iki tərəfinin işlədiyini nəzərə alaraq cərəyanın qiyməti hesablanır. Bütün hallarda anodların ölçüsü diafraqmada yerləşən katodun ölçüsündən bir qədər azdır. Elektrolit göstərilən temperatura qədər qızdırılır, $70-80 sm^3/(A \cdot s)$ hesabından elektrolitin dövretmə sürəti müəyyən edilir və onun sabitliyindən və dəqiqliyindən əmin olduqdan sonra dövrə qapanır. Bütün təcrübə boyu məhlulun temperaturu, cərəyanı və vahid zaman ərzində axan elektrolitin həcminə görə təyin olunan dövretmə sürəti yoxlanılır. Hər 15-20 dəqiqədə elektrolizdəki gərginlik ölçülür və cədvələ orta qiymət yazılır. Təcrübə qurtardıqdan sonra katod nikel və kulonometrin katodu distillə olunmuş su ilə, su-spirit məhlulu ilə yuyulur, havada qurudulur və ölçülür. Katod nikelde qarışıqların miqdarı müəyyən edilir (bax təhlil metodikasına).

Təcrübə 2. Cərəyan sıxlığının katod nikeldəki kobalt və ya misin miqdarına təsirini öyrənmək, nikelin cərəyanıya görə çıxımını, elektrik enerjisinin xüsusi sərfini hesablamaq və onların katod cərəyanının sıxlığından asılılığını müəyyən etmək.

Təcrübə tərkibində müəllimin göstərdiyi qədər mis və ya kobalt miqdarı olan göstərilən tərkibli (№1 və ya №2) elektrolitlərlə aparılır. Sxemə ardıcıl olaraq dörd elektrolizer və mis kulonometr qoşulur. Elə cərəyan qiyməti seçilir ki, katod cərəyanının sıxlığı $100-500 A/m^2$ intervalında dəyişsin.

Katod cərəyanının sıxlığının dəqiq qiyməti katodların işçi səthinə əsasən hesablanır. Qalan hallarda təcrübənin aparılma

metodikası təcrübə 1-də göstərilənlərə oxşardır.

Təcrübə 3. Temperaturun və elektrolitin tərkibinin metalın keyfiyyətinə, ondakı qarışıqların miqdarına (mis və ya kobalt), nikelin cərəyana görə çıxımına və elektrik enerjisinin xüsusi sərfinə təsirini öyrənmək. Praktikada yüksəldilmiş temperaturların tətbiqini əsaslandırmaq.

Sxemə birinə №1 elektrolit, digərinə №2 elektrolit tökülmüş iki elektrolizer və mis kulonometr qoşulur. Katod oyuğa daxil olan elektrolitdə qarışıqların qatılıqları $0,06-0,1 \text{ qr/dm}^3$ intervalında, katod cərəyanının sıxlığı $200-400 \text{ A/m}^2$ intervalında seçilir (konkret qiyməti müəllim göstərir). Elektrolizerlər termostatlaşdırılır və təcrübə 25, 40, 50 və 60°C -də aparılır. Elektrolitin temperaturunun saxlanma dəqiqliyi ± 1 təşkil etməlidir. Elektroliz katod oyuqda elektrolitin $70-80 \text{ sm}^3/(\text{A}\cdot\text{s})$ dövretmə sürəti ilə aparılır. Elektroliz çökmüş nikelin kütləsinin $0,5 \text{ q}$ -dən az olmaması şərt ilə 1-2 saat davam etdirilir. Nikel və misin alınmış katod çöküntülərini su, su-spirt məhlulu ilə yuyulur, ölçülür və sonra nikelə mis və ya kobaltın miqdarı müəyyən edilir.

Bu təcrübənin eyni zamanda iki tələbənin yerinə yetirməsi və sonra nəticələrin ümumi emalının aparılması nəzərdə tutulmuşdur.

Katod nikelin analizi

Katod nikelin əridilməsi sirkə və azot turşularının $70-80^\circ\text{C}$ -yə qədər qızdırılmış $2:1$ nisbətində qarışığında aparılır. Məsələn, 100 sm^3 tutumu olan istiyədavamlı stəkana 20 sm^3 qatılmış sirkə turşusu və 10 sm^3 qatılmış sulfat turşusu tökülür və qızdırılmış qarışıqda çöküntüdən əldə olunmuş nikelin katod daxil edilir. Qaz qabarcıqlarının ayrılması bitdikdən sonra nikelin həll olmasının başa çatdığını söyləmək olar və əgər analiz kobaltla aparılırsa məhlulu 100 sm^3 ölçülü kolbaya, əgər mislə aparılırsa, $200-250 \text{ sm}^3$ ölçülü kolbaya keçirilir.

Kobaltın təyini. Bu zaman $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ qırmızı qan duzu məhlulunun diferensial potensiomtrik titrlənməsi metodundan istifadə edilir. $20-50 \text{ sm}^3$ tədqiq olunan məhlul götürülür, üzərinə 100 sm^3 su, 10 sm^3 10% -li NH_4Cl , 30 sm^3 25% -li ammonyak və 10 sm^3 30% -li limon turşusu əlavə edilir. Ha-

zırlanmış məhlulun olduğu stəkana birinin boruya açıq ucluqla bağlandığı iki platin elektrod yerləşdirilir. Elektrodlar minivoltmetrə, məsələn, pH-340 tipli voltmetrə qoşulur. Titrənmə məhlulu maqnit çubuqla qarışdıraraq aparılır. Titrənmənin sonu potensial sıçrayışına görə müəyyən edilir. Kobaltın qatılığı (qr/dm^3) aşağıdakı formulla hesablanır:

$$c_{Co} = \frac{V_1}{V_2} T_{Co} \cdot 1000.$$

Burada V_1 – titrənməyə sərf olunan $K_3Fe(CN)_6$ məhlulun həcmi, sm^3 ; T_{Co} – metal kobalta görə təyin olunmuş $K_3Fe(CN)_6$ məhlulunun titri; V_2 – analiz üçün götürülmüş tədqiq olunan məhlulun həcmi, sm^3 .

Müəyyən edilmiş titrli qırmızı qan duzunun titrənməmiş məhlulu lobarant tərəfindən göstərilir.

Misin müəyyən edilməsi. Bu zaman dəyişən cərəyanlı polyaroqrafiya metodundan istifadə edilir. 1-2 sm^3 tədqiq olunan məhlul 100 sm^3 ölçülü kolbaya tökülür və fon elektrolit əlavə olunmuş məhlulun həcmi işarələnməmiş yerə qədər çatdırılır. Fon elektrolit qismində NH_4Cl – 1,0; NH_4OH – 1,0 tərkibli (mol/dm^3) ammoniyaklı bufer məhlulundan istifadə edilir. Sonra 20-50 sm^3 məhlul pipetlə polyaroqrafik oyuğa ayrılır və oksigenin çıxarılması üçün 15-20 dəqiqə ərzində ona hidrogen, arqon və ya digər təsirsiz qaz buraxılır. Bundan sonra dəyişən cərəyanlı PU-1 polyaroqrafdan istifadə edərək polyaroqrama çəkilir. $Cu^+ + e \rightarrow Cu^0$ reaksiyası üzrə misin reduksiya olunma dalğasının hündürlüyü ölçülür, yarımdalğanın potensialı – 0,5 V-a bərabərdir. Sonra dərəcələnməmiş qrafikə əsasən axtarılan qatılıq hesablanır. İstifadə olunan kapillyar üçün misin standart məhluluna əsasən qurulmuş dərəcələnməmiş qrafiki lobarant tərəfindən göstərilir. Əgər ölçülmüş hündürlük qrafikin hüdudlarına yerləşmişsə, onda götürülən nümunənin həcmi dəyişdirmələr və ölçmələr təkrarlanır. Müəyyən etmənin dəqiqliyini artırmaq məqsədilə iki-üç polyaroqram çəkilir.

Nəticələrin işlənməsi. İşin məqsədi nikeldə olan qarışıqların miqdarının qatılıqdan, cərəyan sıxlığından və digər faktorlardan asılılığını göstərən tənliyin təcrübi yoxlanılmasından ibarətdir. Tənlik loqarifmik şəkildə belə yazılır:

$$\lg A_i = \lg K - \lg C C_k + n \lg c_i - p \lg i_k.$$

Belə ki, təcrübənin dəyişən hündürlüklə aparılması bu tənliyin sadə şəkil almasının səbəblərindən biri hesab edilir, məsələn:

$$\lg A_i = C C_k - p \lg i_k$$

Buna görə də, təcrübə 1 və 2-nin məlumatlarına əsasən loqarifmin qarşısındakı n və p vuruqlarını tapmaq üçün ən kiçik kvadratlar metodundan istifadə edilir. Alınan qiymətlər təcrübi qiymətlərlə müqayisə edilir. Təcrübə 3-ün nəticələrinə əsasən A_i , $C C_k$ -in temperaturdan asılılığı qurulur və temperaturun çöküntünün miqdarına təsiri təhlil edilir.

İŞ №21. MİS TOZUNUN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

Metal tozları sənayenin müxtəlif sahələrində, xüsusilə də toz metallurjiyasında metal-keramik məmulatların hazırlanması üçün tətbiq olunur. Mis tozları müxtəlif kompozisiyalarda, əsasən də mis-qrafit kompozisiyada kontaktların, antifriksiya məmulatlarının (məsələn, elektrik maşınları, məsaməli podşipniklər) hazırlanmasında geniş istifadə olunur.

Elektrokimyəvi üsulla metal tozlarının alınması metalların öz duzlarının məhlullarından, katod üzərində tez ovulan, məsaməli çöküntü şəklində reduksiya olunmasına əsaslanmışdır.

Çöküntünün qalınlığı artdıqca onun mikro kələ-kötürlüüyü kristallik kələ-kötürlüyün formalaşması hesabına arta bilər, kristallik kələ-kötürlüyə səbəb isə polikristallik səthin quruluşca qeyri-bircinslili olmasıdır. Bu prosesə antihamarlaşma (mikroçuxıntuların ən çox artımı) effekti güclü təsir göstərir. Katod cərəyanının sıxlığının limit sıxlığına (i_{lim}) yaxınlaşması nəticəsində antihamarlaşma güclənir və i_{lim} -ə çatdıqda böyüyən mikroçuxıntular dendrit formasını alır, yəni tez ovulan, məsaməli çöküntülər əmələ gəlir (bax: İş №2-nin girişinə). Beləliklə, dispers çöküntülər almaq üçün elektrolizin limit cərəyanı oblastına aid olan rejimi vacibdir.

Əgər $i = i_{lim}$ olarsa, onda diffuziya nəzarəti və təbii konveksiya zamanı metal ionlarının digər indifferent elektrolitləri özündə saxlayan məhluldan reduksiya olunma sürəti aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$i_{lim} = i_{dif} + i_{mqr} = \frac{nFDc_0}{\left[\delta_{ef} \left(1 - t_j \frac{\chi_j}{\sum \chi_j} \right) \right]}$$

Burada i_{dif} və i_{mqr} – cərəyanın diffuziya və miqrasiya sıxlığıdır, A/sm^2 ; n

– yüksüzləşən ionun oksidləşmə dərəcəsi; F – Faradey ədədi, Kl ; D – yüksüzləşən ionun diffuziya əmsalı, sm^2/s ; δ_{ef} – diffuziya layının effektiv qalınlığı, sm ; c_0 – məhlulun həcmində yüklü ionun qatılığı, mol/sm^3 ; t_j – məhlulda başqa duzlar olmadıqda yüksüzləşən ionun keçiricilik ədədi; χ_j və $\sum \chi_j$ – uyğun olaraq yüksüzləşən ionun və tədqiq olunan elektrolitin duz məhlulunun elektrik keçiriciliyi.

Əgər $\chi_j \ll \sum \chi_j$, onda $i_{lim} \rightarrow i_{dif}$.

Tənlikdən alınır ki, məsələli çöküntünün əmələ gəlməsi üçün lazım olan i_{lim} – cərəyan sıxlığı yüklənmiş metal ionlarının qatılığının azalması ilə aşağı düşəcəkdir, lakin temperatur və elektrolitin qarışma sürəti artdıqca böyüyəcəkdir. Cərəyanın limit sıxlığı katod polyarizasiya əyrisi çəkilməklə təyin edilir. i_{lim} -in oriyentasiya qiymətini almaq olar, bunun üçün nəzərə almaq lazımdır ki, 20-25°C temperaturda, su məhlullarında ionların diffuziya əmsalları, orta qiymətcə, $10^{-5} sm^2/s$ tərtibinə malikdir, diffuziya layının qalınlığı isə təbii konveksiya şərtləri daxilində 0,05-0,1 sm -ə bərabər qəbul oluna bilər.

i_{lim} -dən yuxarı cərəyan sıxlıqlarında metal ionlarının yükü ilə paralel olaraq hidrogen də ayrılır. Əgər qəbul etsək ki, bu proseslər bir-birindən asılı olmayaraq cərəyan edir, onda i_k – cərəyanın ümumi katod sıxlığının (əsasın – hamar katodun verilmiş səthinə uyğun hesablanmış) i_{lim} – limit cərəyanı və i_{H_2} – hidrogen ayrılma cərəyanının cəminə bərabər hesab etmək olardı, yəni $i_k = i_{lim} + i_{H_2}$. Onda katod polyarizasiya əyrisinə əsasən i_{lim} -in qiymətini təyin etməklə, metalın cərəyana görə çıxımını belə hesablamaq olar:

$$CC_{Me} = \frac{i_{lim}}{i_k}.$$

Lakin katodyanı layın hidrogenlə qarışdırılması i_{lim} -in

qiymətini artırır, tez ovulan çöküntünün yaranması isə cərəyanın həqiqi sıxlığının azalmasına səbəb olur. Buna görə də cərəyanı görə həqiqi çıxım yuxarıdakı qaydada hesablanmış qiymətdən həmişə böyük olacaqdır. Bunu cərəyanın optimal sıxlığını seçən zaman nəzərə almaq lazımdır: əsasın (hamar katodun) səthinə uyğun hesablanmış cərəyanın başlanğıc sıxlığı həmişə i_{lim} -dən əhəmiyyətli dərəcədə böyük olmalıdır.

Cərəyan sıxlığı artdıqca və elektrolitin temperaturu aşağı düşdükcə katod üzərindəki məsaməli çöküntü daha da xırda dənəli, həcmli və tez ovulan olur, lakin metalın cərəyanı görə çıxımı məhlulda metal duzunun qatılığı az olduğu halda azalır.

Məhlulun tərkibi və temperatur sabit olduqda məsaməli çöküntünün əmələ gəlmə şərtlərinin xarakteri üçün «sərf olunma dərəcəsi» göstəricisindən istifadə etmək olar (A.V. Pomosov): $K_s = i_k / i_{lim} > 1$. K_s -in bərabər qiymətlərində dispersə görə yaxın tozlar və cərəyanı görə çıxımlar alınmalıdır.

Laboratoriya şəraitində prosesə nəzarət üçün katod potensialını ölçmək məqsədə uyğundur, katod potensialı elektroliz zamanı azalaraq polyarizasiya əyrisinin oblastında qalmalıdır, burada i_k -nın qiyməti i_{lim} -dən böyükdür.

Metalın məsaməli çöküntüsü katodun səthi üzərində pis qalır və uzun müddətli artması zamanı səthdən elektroliz prosesi gedən vaxt ayrılır. Əsasla süngərin birləşməsi katodun materialından, çöküntünün quruluşundan, dispersliyindən və görünən qalınlığından və ya kütləsindən asılıdır.

Katod kimi nikel, paslanmayan polad və ya titan tətbiq olunur, bu metallarla çöküntünün birləşməsi onların səthləri üzərində oksid təbəqəsinin olmasına görə çətinidir. Səth üzrə cərəyanın müntəzəm paylanması və dispersiyə görə daha da bircins çöküntünün alınması üçün konsentrik yerləşdirilmiş anodlara malik, silindrik formalı katodlar tətbiq edilir.

Elektroliz müddətində məhlulun tərkibi sabit qalmalıdır. Buna görə də həll oluna bilən anodları tətbiq edən zaman $CC_k \ll CC_a$ olduqda, elektroliti düzəltmək (korrektə etmək) vacibdir. Kombinasiya – həll oluna bilən və həll oluna bilməyən anodlardakı cərəyan sıxlıqlarının individual idarə olunması ilə onların tətbiqi (şək. 21.1) məhlulda metalın tərkibini və məhlulun turşuluğunu sabit saxlamağa imkan verir.

Mis tozu sulfat turşusunun iştirakı ilə mis sulfat məhlulunun elektrolizi yolu ilə alınır. Belə məhlullarda misin yüksəlməsi-ionlaşması zamanı katod və anod proseslərinin xüsusiyyətlərinə iş №5 və 19-da baxılmışdır.

İstehsal şəraitində $50 \pm 5^\circ\text{C}$ temperaturda, cərəyan sıxlığı 1000-2000 A/m^2 və elektrolitin dövr etməsi 50-60 $\text{dm}^3/\text{dəq}$ olduqda, tərkibində 0,1-0,2 mol/dm^3 CuSO_4 , 0,5-1,0 mol/dm^3 H_2SO_4 olan məhlullar tətbiq edilir.

Mis sulfat məhluluna H_2SO_4 -ün daxil edilməsi onun elektrik keçiriciliyini əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Belə ki, $t=25^\circ\text{C}$ olduqda 0,2 M CuSO_4 məhlulu üçün $\chi \approx 1,5 \text{Cm} \cdot \text{m}^{-1}$, 0,2 M $\text{CuSO}_4 + 1,5 \text{M } \text{H}_2\text{SO}_4$ məhlulu üçün $\chi \approx 50,0 \text{Cm} \cdot \text{m}^{-1}$ olur.

İşin məqsədi – mis tozunun alınmasının elektrokimyəvi prosesi ilə tanışlıq və müxtəlif faktorların tozun dispersliyinə, cərəyanı görə çıxıma, həmçinin elektroliz prosesində katod potensialının dəyişməsinə təsirini araşdırmaq.

İşin yerinə yetirilməsi metodikası

Elektrolitlərin tərkibi və elektroliz rejimləri cədvəl 21.1-də verilmişdir.

Elektroliz zamanı katodun materialı titan, nikel və misdir. Həll oluna bilməyən anod platinləşmiş titan və ya qurğuşundur; həll oluna bilən anod misdir. Aşağıda verilmiş metodi-

kaya əsasən elektrolitdəki mis və sulfat turşusunun tərkibini yoxlamaq və buna uyğun olaraq elektroliti nizamlamaq (korrektə etmək) vacibdir. Mis süngər oksidləşməyə məruz qalmışdır. Buna görə də elektroliz qurtardıqdan sonra onu Bühner qığında distillə olunmuş su ilə (50-60°C) məhluldan diqqətlə təmizləyir, mis ionlarını filtratda $K_4Fe(CN)_6$ məhlulu ilə yoxlayır, sonra isə süngəri oksidləşmədən qorumaq üçün 60-70°C temperaturda 0,02-0,05 %-li sabun məhlulu ilə stabiləşdirirlər. Stabilizatorun qalıqları suyun bulanıqlığı qurtarana qədər qaynar su ilə yumaqla təmizlənir, süzgecdən keçirilir və vakuum quruducu şkafda qurudulur.

Cədvəl 21.1. Mis tozunun alınması üçün lazım olan elektrolitlərin tərkibi
Temperatur 20-25-dən 50°C-yə qədər; i_k – 500-dən 3000 A/m^2 -a qədər.

Elektrolitin nömrəsi	Qatılıq, mol/dm^3	
	$CuSO_4$	H_2SO_4
1	0,1	1-1,5
2	0,2	1-1,5
3	0,3	1-1,5

Kombinasiya olunmuş anodlara və onların fərdi qidalanmasına malik olan elektrolizin sxemi şəkl. 21.1-də verilmişdir.

Cərəyanın verilmiş i_k katod sıxlığına və katodun səthinin S_k sahəsinə əsasən cərəyan hesablanır: $I_{üm} = i_k S_k$.

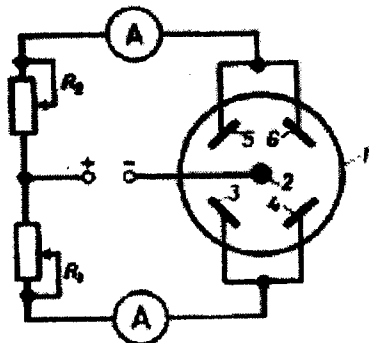
Anodlardakı I_{Me} və $I_{h/ob-m}$ cərəyanların nisbəti cərəyan üzrə metala – CC_{Me} və hidrogenə – CC_{H_2} katod çıxımının (burada vahidin hissələrində) nisbəti ilə təyin olunur, yəni

$$\frac{I_{Me}}{I_{h/ob-m}} = \frac{CC_{Me}}{CC_{H_2}}$$

CC_{Me} -nin orta qiyməti müəllimin göstərişinə əsasən götürülür (40-70 % intervalında elektrolizin şərtlərindən asılı ola-

raq). Bu qiymətə görə, R_1 və R_2 müqavimətlərinin köməyi ilə hər bir anodun dövrədəki cərəyanı hesablanır və müəyyən edilir:

$$I_{Me} = i_k S_k C C_{Me}; \quad I_{h/ob-m} = i_k S_k C C_{H_2}; \quad I_{üm} = I_{Me} + I_{H_2}.$$



Şək. 21.1. Tozun alınması üçün sxem: 1 – elektrolizer; 2 – çubuq şəklində katod; 3, 4 – həll ola bilən anodlar; 5, 6 – həll ola bilməyən anodlar; R_1 – həll ola bilən anodların dövrəsində reostat; R_2 – həll ola bilməyən anodların dövrəsində reostat.

Misin cərəyanına görə çıxımı aşağıda verilmiş metodla təyin edilir.

Təcrübə 1. Katod polyarizasiya əyrilərini çəkmək, tozun alınmasından ötrü istifadə olunan məhlullar üçün (bax: cədvəl 21.1) metal ionlarının limit cərəyanının qiymətini təyin etmək.

I əlavədə polyarizə olunmuş ölçülərin ümumi metodikası və oyuqların tipləri verilmişdir.

Süngərin əmələ gəlməsi nəticəsində səthin başlanğıc sahəsinin nəzərə çarpan dəyişməsinə göstərən sürətlə, qalvanik-dinamik rejimdə, elektrod fəzalarını bölmədən oyuqda katod polyarizasiya əyrisi çəkilir. Cərəyan sıxlığının 5-dən 500-700 A/m^2 -ə qədər intervalında, şüşəyə lehirlənmiş və ya teflona preslənmiş disk formasında olan, misdən hazırlanmış katod üzərində də katod polyarizasiya əyrisi çəkilir. Hər bir təcrübə-

dən qabaq katodun səthinin hazırlanmasını *II əlavəyə* uyğun olaraq aparılır, bu zaman əmələ gələn süngər təmizlənir. Müqayisə elektrodu rolunu məftilin elektrolitik açarına yüklənmiş formada olan mis elektrod oynayır: baxılan məhlullarda misin potensialı tərs qiymətə yaxındır. Polyarizasiya ölçmələri hidrogenin ayrılma potensiallarında qurtarır. 2-dən 0,3 mA/s-yə qədər intervalda olan çevirmə sürətinin əyrinin formasına və i_{lim} -in qiymətinə təsiri araşdırılır. Elektroliz zamanı cərəyan sıxlığını seçmək üçün i_{lim} -in stasionar diffuziya şərtlərinə uyğun olan minimal qiymətindən istifadə edilir.

Təcrübə 2. Təcrübə 1-də verilmiş tərkibə malik məhlulda cərəyan sıxlığı artan zaman misin kompakt çöküntüsünün dendrit formalı, məsaməli çöküntüyə çevrilmə prosesinə mikroskop altında baxmaq.

Diametri 1-2 mm olan mis məftildən hazırlanmış katodla üfqi yerləşdirilmiş mis anodlu və elektrolitik açarlı, çox da böyük olmayan ölçülü şüşə elektrolizeri MBS tipli uzun fokuslu mikroskop laboratoriya stolunun üzərində quraşdırılır və qalvanostatik polyarizasiya əyrisi çəkilir, eyni zamanda çöküntünün formasının müşahidə olunan dəyişməsi və dendritlərin artımı (təxminən $\times 20$ -yə qədər artım) vizual olaraq qeyd edilir. Süngərin yaranması nəzərə çarpan zaman əmələ gələn cərəyan sıxlığı təyin edilir.

Təcrübə 3. Müəllim tərəfindən təyin olunmuş temperaturda və cərəyan sıxlığında, verilmiş elektrolizlərdən birində elektrolizin müddətindən asılı olaraq metalın CÇ-nin dəyişilmə xarakterini araşdırmaq. Katod potensialının qiymətlərini polyarizasiya əyrisinin qiymətləri ilə müqayisə etmək.

Təcrübə 4. Cədvəl 21.1-də göstərilmiş şərtlərin intervalında metalın dispersliyinin və CÇ-nin aşağıda verilmiş faktorların birindən – elektrolitdə metalın qatılığından, cərəyan sıxlığından, temperaturdan asılılığını araşdırmaq.

Ayrılmış hidrogenin həcmnin ölçülməsi yolu ilə metalın cərəyana görə çıxımının təyini (qazometrik üsul)

Əgər elektroliz zamanı katodda iki proses – metalın elektroçökməsi və hidrogen ayrılması baş verərsə, onda üsul tətbiq oluna bilər, bu reaksiyalarda həmçinin sərf olunan elektrikin miqdarı ölçüləndir.

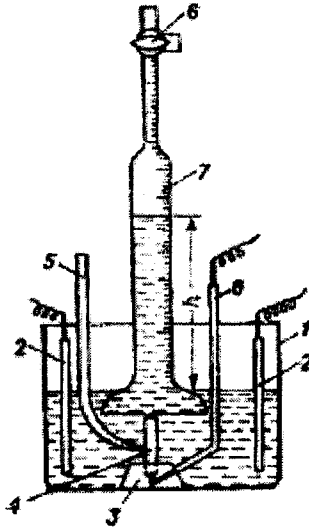
Üsul bir təcrübədə, zamanın ayrı-ayrı hissələrində cərəyana görə çıxımı təyin etməyə imkan verir və yüksək həssaslığına görə ($1 \text{ sm}^3 \text{ H}_2$ -nin ayrılması metalın ekvivalentinin $1/11200=0,892 \cdot 10^{-4}$ -ə uyğundur) metalın azacıq miqdarda ayrılması zamanı cərəyana görə çıxımı ölçmək mümkündür. Bu üsul məsələli çöküntülərin alınması zamanı xüsusilə əlverişlidir, çünki maddənin katoddan təmizlənməsi, yuyulması və qurudulması zamanı maddənin itirilməsi ilə bağlı olan səhvlər aradan qaldırılır. Lakin CÇ-ın bu cür təyin olunmasının çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, təkcə ayrılan süngərvari metalın kütləsi deyil, həm də elektrolizin başlanğıcında kompakt çöküntü şəklində olan kütlə də qiymətləndirilir.

Elektroliz otaq temperaturunda aparılır. Təcrübənin müddəti və katodun səthinin sahəsi elə seçilir ki, mikroskopik analiz aparmaq üçün (təxminən 0,50 qr) kifayət edən toz miqdarı alınsın və elektroliz prosesində CÇ-ın dəyişməsi müəyyən olunsun. Bu məqsədlə müxtəlif sahəli səthə malik çubuqlar tətbiq edilir. Deməli, əgər hidrogenin cərəyana görə çıxımı çox da böyük olmadıqda, cərəyanın aşağı sıxlığı seçilərsə, onda təxminən 5 mm diametrlili, 9-10 sm uzunluqlu çubuqlar tətbiq edilir və elektroliz təqribən 1 saat ərzində aparılır.

CÇ-ın təyin olunması üçün lazım olan qurğunun sxemi şəkl. 21.2-də verilmişdir. Şüşə elektrolizdə (1) anodlar (2) və katod (4) – xüsusi dayaqda (3) bərkidilmiş çubuq yerləşir. Cərəyanın katoda birləşdiricisi (8) məhluldan təcrid olunmuşdur. Hidrogenin yığılması üçün lazım olan şüşə büret (7) bilavasitə katod üzərində yerləşdirilmişdir.

Təcrübə başlamazdan əvvəl büret kranının (6) köməyi ilə elektrolitlə doldurulur; cərəyan olmadıqda P_{bar} təzyiqi və potensial ölçülür. Sonra isə nəzərdə tutulmuş I_{um} cərəyanını (bax: yuxarıya) qoşulur və dəqiq sabit saxlanılır. Müəyyən zaman aralıqlarında (τ , *dəq.*) katodun potensialı, ayrılmış hidrogenin həcmi (V , sm^3) və büretdəki elektrolit sütununun hündürlüyü (h , *mm*) ölçülür, bu zaman elektrolizdəki məhlulun səviyyəsi nəzərə alınır. Büretin həcmi (100 sm^3 və daha çox) və ölçmələrin miqdarı qaz ayrılmasının sürətindən asılıdır. Təcrübənin əvvəlində daha çox tez-tez V və E_k -ni ölçülür.

Təxminən 0,5 qr toz alındıqda, təcrübə yekunlaşır. Cərəyanı ayırıqdan sonra büretin yuxarı kranı açılır və büretdə qalan məhlul ehtiyatla ələ süzülür ki, süngərvari təbəqə katoddan ayrılmasın. Sonra isə büret qaldırılır, katodlu dayaq elektrolizərdən ehtiyatla düşürülür, süngər mala vasitəsi ilə stəkana keçirilir və yuxarıda göstəriləyi kimi emal edilir.



Şək. 21.2. Ayrılmış hidrogenin həcmi ölçmək yolu ilə cərəyana görə çıxımı təyin etmək üçün lazım olan qurğunun sxemi: 1 – elektrolizer; 2 – anodlar; 3 – katod üçün dayaq; 4 – katod; 5 – kapilyarlı elektrolitik açaq; 6 – üç hərəkətli kran; 7 – hidrogenin yığılması üçün lazım olan büret; 8 – cərəyanın katoda birləşdirilməsi üçün lazım olan qurğu.

Cərəyana görə çıxım aşağıdakı şəkildə hesablanır. Təcrübənin əvvəlindən yaranan orta CÇ:

$$CC_{Me} = 100 - CC_{H_2} = 100 - \frac{V_0}{qg_{H_2}}.$$

Zamanın baxılan müddətində CÇ:

$$CC'_{Me} = 100 - \frac{V'_0}{q'g_{H_2}}.$$

Burada V_0 – təcrübənin başlanğıcında, normal şərtlər daxilində hidrogenin həcmi, sm^3 ; q – təcrübənin başlanğıcında keçən elektrik yükünün miqdarı, $A \cdot saat$ ($q = I_{im} \tau$); V'_0 , q' – zamanın baxılan müddətində hidrogenin həcmi və elektrik miqdarıdır; g_{H_2} – hidrogenin elektrokimyəvi ekvivalentidir, $sm^3/(A \cdot saat)$.

Ayrılmış hidrogenin V həcmi normal şərtlərə gətirmək üçün büretdəki temperaturu və qazın təzyiqini nəzərə almaq vacibdir. Büretdəki qaz və məhlulun temperaturu şərti olaraq ətrafdakı havanın temperaturuna

bərabər qəbul edilir. Qazın təzyiqi (*mm c.s.*) isə aşağıdakı formul üzrə təyin edilir:

$$P = P_{bar} - P_{H_2O} - P_h = P_{bar} - P_{H_2O} - h \frac{\gamma_p}{\gamma_{Hg}}$$

Burada P_{bar} – barometrik təzyiq; P_{H_2O} – məhlul üzərində yaranan temperaturda ($^{\circ}C$) doymuş su buxarının təzyiqi; bu təzyiqi tətbiq olunan qatılıqlar üçün su üzərindəki buxarın təzyiqinə bərabər qəbul etmək olar; P_h – büretdəki maye sütununun hidrostatik təzyiqinə düzəlişdir; γ_p – ətrafdakı havanın temperaturunda məhlulun sıxlığıdır; γ_{Hg} – cívənin sıxlığı ($20^{\circ}C$ temperaturda $\gamma_{Hg} = 13,6 \text{ qr / sm}^3$). Onda

$$V_0 = V \cdot \frac{273P}{760(273 + t)}$$

Göstərilmiş düzəlişlərdən hər birini nəzərə almadan cərəyana görə çıxımı təyin etdikdə əmələ gələn səhvi qiymətləndirmək vacibdir.

Alınmış metalın kütləsi aşağıdakı formulla hesablanır:

$$m_{Me} = g_{Me} I_{um} \tau C_{C_{Me}} = g_{Me} \left(I_{um} \tau - \frac{V_0}{g_{H_2O}} \right)$$

Burada g_{Me} – metalın elektrokimyəvi ekvivalenti, $\text{qr}/(A \cdot \text{saat})$; $C_{C_{Me}}$ – metalın cərəyana görə çıxımıdır.

Başlangıç verilənlər və alınmış nəticələr cədvəl 21.2 və 21.3-də yazılır. Metalın cərəyana görə çıxımı (orta və verilmiş zaman anında) və katodun potensialının q_1 ($A \cdot \text{saat}/m^2$) – keçən elektrik yükünün xüsusi miqdarından asılılıq qrafikləri qurulur.

Tozun dispersliyinin təyini

Tozun mikroskopik analizi üçün suspenziya hazırlanır, bu suspenziya təxminən $0,2 \text{ qr}$ tozdan və 20 sm^3 silikon mayesindən və ya qliserindən ibarət olur. Suspenziya damcısı örtük şüşələri arasında yerləşdirilir və ötüb keçən işıqda, əlverişli böyütmə ($\times 400$) seçilməklə mikroskop altında baxılır. Hissəciklərin şəkli fotoaparata köməyi ilə çəkilir. Hissəciklərin ölçülərini okulyar-mikrometrlə təyin edilir, okulyar-mikrometrin bölünmə qiyməti obyekt-mikrometrə əsasən ölçülür.

Təcrübə 4 üçün tozun dispersliyi və cərəyana görə çıxım K_p -in hesablanmış qiyməti ilə müqayisə edilir (bax: bu işə aid olan girişə).

Cədvəl 21.2. Qazometrik üsulla cərəyana görə çıxımın təyini üçün başlanğıc verilənlər

Elektrolitin nömrəsi və ya tərkibi	Elektrolitin temperaturu, °C	Katodun ölçüləri, m; səthin sahəsi, m ²	Cərəyan sıxlığı, A/m ²	Cərəyan, A

Cədvəl 21.3. Cərəyana görə çıxımın qazometrik üsulla təyininin nəticələri

$$P_{bar} = \dots; P_{H_2O} = \dots; t_{havama} = \dots$$

Təcürben başlanğıcından keçən vaxt, τ, saat	q, A·saat	q ₁ , A·saat/m ²	V, sm ³	h, sm	P, Pa	V ₀ , sm ³	CÇ _{H₂} , %	CÇ _{Me} , %	V ₀ , sm ³	q, A·saat/m ²	CÇ _{Me}	Katodun potensialı, V

Mis tozunun alınması üçün elektrolitin analizi

Misin təyin olunması. Üsul zəif turşulu mühidə kalium yodid vasitəsilə Cu(II)-nin Cu(I)-də reduksiya olunmasına əsaslanmışdır.



Reaksiya KI əhəmiyyətli dərəcədə artıq olduqda miqdarı gedir, KI-nin çox hissəsi kalium rodanid ilə əvəz oluna bilər: $Cu_2I_2 + 2KCNS \rightarrow Cu_2(CNS)_2 + 2KI$. Ayrılmış yodun miqdarı misin miqdarına ekvivalent olur. Analiz belə aparılır. 2-5 sm³ nümunə konus formalı kolbaya qoyulur, 25 sm³-a qədər su ilə durulaşdırılır, 10 sm³ sulfat turşusu, 0,2-0,4 qr kalium flüoridi (dəmir ionlarının əlaqələndirilməsi üçün), tərkibində 130 qr/dm³ KCNS + 20 qr/dm³ KI olan 10 sm³ məhlul əlavə edilir və nişastanın iştirakı ilə natrium tiosulfatın 0,1 N. məhlulu ilə titrlənir.

Misin qatılığını (qr/dm³) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$c_{Cu} = \frac{V_1}{V_2} \cdot 0,00317K \cdot 1000.$$

Burada V₁ – natrium tiosulfatın 0,1 N. məhlulunun həcmi, bu həcm V₂, sm³, həcmli elektrolitin titrlənməsinə sərf olunur; 0,00317 – natrium tiosul-

fatın 0,1 N. məhlulunun mis üzrə titridir, qr/sm^3 ; K – natrium tiosulfatın 0,1 N. məhlulunun normallıq əmsalidir.

Sərbəst sulfat turşusunun təyini. Üsul çəhrayı (metiloranj) metilin iştirakı ilə qələvi vasitəsilə titrlənməyə əsaslanmışdır. Analizin gedişatı belədir: verilmiş elektrolitin $5 sm^3$ həcmi ölçü kolbasında $100 sm^3$ -ə qədər açılır. 20 sm^3 nümunə (elektrolitin 1 sm^3 -i) metiloranjin iştirakı ilə $NaOH$ -ın 0,1 N. məhlulu ilə titrlənir. Sulfat turşusunun qatılığı (qr/dm^3) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$c_{H_2SO_4} = \frac{V_1}{V_2} \cdot 0,0049K \cdot 1000.$$

Burada V_1 – $NaOH$ -ın 0,1 N. məhlulunun həcmi, bu həcm V_2 , sm^3 , həcmli elektrolitin məhlulunun titrlənməsinə sərf olunur; 0,0049 – $NaOH$ -ın 0,1 N. məhlulunun sulfat turşusu üzrə titridir, qr/sm^3 ; K – $NaOH$ məhlulunun normallıq əmsalidir.

ƏRİDİLMİŞ DUZLARIN ELEKTROLİZİ

İŞ №22. QURĞUŞUN-NATRIUM-KALIUM ÜÇLÜ
ƏRİNTİSİNİN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

Hazırda metal natriumun sənaye üsulu ilə alınması $NaCl$ - $CaCl_2$ əridilmiş qarışığının elektrolizi ilə həyata keçirilir. Əridilmiş natrium hidroksidin elektrolizi çox nadir hallarda, sadəcə yüksək təmizlikli metalın alınması üçün tətbiq edilir. Natriumun yüksək aktivliyi sərt ətalətli katodda xlorlu duzların elektrolizi zamanı onun cərəyana görə yüksək çıxımını əldə etməyə imkan vermir. Sərt katodda kaliumu almaq, ümumiyyətlə, mümkün deyil və o əvəzetmə reaksiyası nəticəsində alınır: $KOH + Na \rightarrow K + NaOH$. Ona görə də natrium və kaliumun maye qurğuşun katodda onların distillə edilməsi və zəngin olmayan ərintinin elektrolizə qaytarılması ardıcılığı ilə alınması perspektivli hesab edilir.

Maye metallik katod duzların parçalanma gərginliyinə təsir göstərir ki, bu da aşağıdakı ifadə ilə hesablanır:

$$E = E_a - E_k + (\eta_a - \eta_k) + \left[\frac{-\Delta\bar{G}}{zF} \right].$$

Burada E_a, E_k – müvafiq olaraq anod və katod potensialı, V ; η_a, η_k – anod və katodda ifrat gərginlik, V ; $\Delta\bar{G}$ – katod metalı ilə qarşılıqlı təsiri zamanı ayrılan metal üçün parsial Gibbs enerjisi, C/mol .

Beləliklə, maye katodla əridilmiş duzların elektrolizi zamanı parçalanma gərginliyi aşağı düşməlidir, yəni ərinti əmələgəlməsi ilə şərtlənən yüksək depolyarlaşma meydana çıxır.

Gibbs enerjisi ərintidə metalın a aktivliyi ilə ifadə olunur: $\Delta G = RT \ln a$. Buradan görünür ki, ərintidə metalın qatı-

lığını və deməli onun aktivliyini artırmaqla elektrolizin gedişi dərəcəsindən asılı olaraq depolyarlaşma aşağı düşür. Nəzərə almaq lazımdır ki, ərintinin üst qatında elektrolitlə sərhəddəki konsentrasiyadan söhbət gedir. Əridilmiş duzların elektrolizi zamanı metal maye katodun səhində ayrılır və ərinti əmələ gətirərək onun dərinliyinə diffuziya edir. Bu zaman cərəyan sıxlığı aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər:

$$i = \frac{I}{s} = \frac{D\Delta c}{\delta g}$$

Burada D – ayrılan ionun diffuziya əmsalı; Δc – qatılıq qradienti; δ – elektrolitlə sərhədlənən metal qatının qalınlığıdır.

Maye katodda cərəyanın sıxlığı uyğun olaraq, diffuziyanın sürəti ilə, sonuncu isə – diffuziya əmsalı ilə yoxlanır. Bundan başqa, cərəyanın sıxlığının qiymətinə çökmüş metal ionlarının yüksək qatılığı və diffuzion qatın minimal qalınlığı da öz təsirini göstərir. Texniki elektrolizdə sonuncunun katod ərintisinin dərinliyinə köçürülmə prosesini sürətləndirmək üçün, adətən, ya xüsusi çubuqla, ya da ərintini vannadan axıtmaq yolu ilə qarışdırılır.

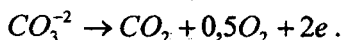
Qurğuşun-natrium-kalium üçlü ərintisi $NaCl-KCl-Na_2CO_3$ əridilmiş qarışığının elektrolizi ilə alınır. Bu cür elektrolitdə katod prosesi üçün elektrolizin yüksək temperatur zamanı keçidin ifrat gərginlik qiyməti, adətən, az olur. Elektrod potensialı sadəcə elektrolitin elektrod yanı qatında a_{Na^+} , a_{K^+} ionlarının aktivliyindən və ərintinin elektrod yanı qatında a_{Na^+} , a_{K^+} metal atomlarının aktivliyindən asılıdır:

$$E = E_{Na}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Na^+}}{a_{Na(Pb)}} = E_K^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{K^+}}{a_{K(Pb)}}$$

Təbii ki, Na və K potensialları bərabərdir, çünki, hər iki metal eyni zamanda eyni katodda ayrılır. Üçlü ərintinin alınması üçün elektrolitdə olan ionların aktivliklərində zamanı

ərintidə metalların aktivliklərinin qarşılıqlı nisbəti adətən bərabər olur: $a_{Na(Pb)} / a_{K(Pb)} = 10$. Katodda cərəyana görə mümkün çıxım (60-70%) ərintidə qələvi metalların kütlə payının 10%-ə qədər olduğu zamanı alınır.

Anod prosesi ionların oksidləşməsindən ibarətdir:

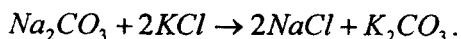


Lakin 630-660°C elektroliz temperaturunda karbonat anodunun oksidləşməsi hesabına CO və CO_2 əmələ gəlməsi mümkündür:



Sənaye elektrolizində bu reaksiyalar üzrə anodun hidrogen sərfi 1 t üçün 40 kq təşkil edir.

Xlor ionlarının oksidləşməsi yalnız kütlədə 1%-dən az olmayan Na_2CO_3 tərkibində mümkün olur. Beləliklə, Na_2CO_3 və K_2CO_3 parçalanmaya məruz qalır. Sonuncu əvəzetmə reaksiyası nəticəsində alınır:



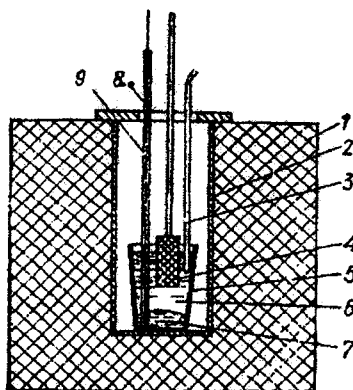
Elektrolitin adi tərkibi (kütlə üzrə %): Na_2CO_3 – 30; $NaCl$ – 35; KCl – 35. Verilmiş elektrolitin ərime temperaturu – 600°C.

İşin məqsədi – verilmiş elektrolit tərkibi, temperatur və katod cərəyanının sıxlığında natrium və kaliumun cərəyana görə çıxımını və katod ərintidə miqdarını müəyyən etmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Elektrolizin keçirilməsi üçün oyuq (1) elektrik sobasına qoyulmuş (2) paslanmayan poladdan olan qoruyucu stəkana yerləşdirilmiş (5) sinterkorund tigeldən ibarətdir. Tigelin dibində təxminən 100 q həcmində ərınmiş qurğuşun (7) yerləşir. Karbonat anodu (4) cərəyan ötürücüsü üzərində asılır. Elektroliz aparmazdan əvvəl anod ölçülür. Katoda cərəyan ötürülməsi (9) sinterkorund qoruyucu boruda yerləşən pas-

lanmayan poladdan hazırlanmış (8) məftili vasitəsilə həyata keçirilir. Ərintiyə qoruyucu örtükdə (3) termocüt yerləşdirilir. (6) elektrolitin miqdarı təxminən 130 q-dır.



Şək. 22.1. Üçqat ərintinin alınması üçün istifadə olunan qurğunun sxemi: 1 – elektrik sobası; 2 – stəkan; 3 – termocüt; 4 – anod; 5 – tiqel; 6 – elektrolit; 7 – qurğuşun; 8 – cərəyanötürücü; 9 – qoruyucu boru.

Verilmiş temperatur (620-660°C) əldə edildikdən sonra elektroliz başlayır. Təcrübə ərzində hər 15 dəqiqədə: əks EHQ, sobada və oyuqdakı gərginlik, dəyişkən və sabit cərəyan şiddəti qeyd olunur.

Təcrübə qurtardıqdan sonra anod çıxarılır, elektrolitdən təmizlənir və ölçülür. Metal və duzların ərintiləri polad qəlibə tökülür. Təcrübədən əvvəl və sonra anodun kütlə fərqinə görə hidrogen sərfi müəyyən edilir. Üçlü ərinti duz ərintisindən ayrılır, ölçülür və həvəngdəstədə əzilir. Nümunə götürülür və FPL-1 fitometrə parlaq fotometriya metodu ilə kalium və natrium tərkibi üçün analiz edilir.

Analiz nəticəsində üçlü ərintidə və cərəyana görə çıxımda natrium və kaliumun miqdarı müəyyən olunur. Əgər a – ərinti miqdarı, q ; b – kimyəvi analiz üçün dəqiq çəkilmiş maddə miqdarının tərkibində natriumun miqdarı, q ; c – kimyəvi analiz

üçün dəqiq çəkilməmiş maddə miqdarının tərkibində kaliumun miqdarı, q , olarsa, təcrübədən sonra ərintidə natriumun ümumi kütləsini (q) aşağıdakı ifadə ilə təyin etmək olar:

$$m_{Na} = \frac{m_{pb}b}{a - (c + b)}$$

Burada m_{pb} – qurğusunun başlanğıc kütləsidir, q .

Analoji olaraq kaliumun kütləsi:

$$m_K = \frac{m_{pb}c}{a - (c + b)}$$

Cərəyana görə çıxım (%) aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$BT_{Na} = \frac{m_{pb}b \cdot 100}{a - (c + b)}, \quad BT_K = \frac{m_{pb}c \cdot 100}{a - (c + b)}$$

$\tau_{g_{Na}} \qquad \qquad \qquad \tau_{g_K}$

Burada τ – elektrolizin müddəti, s; g_{Na} və g_K – natrium və kaliumun elektrokimyəvi ekvivalentləri, $q/(A \cdot s)$.

Təcrübi məlumatlar cədvəl 22.1-də, hesablama məlumatları isə – cədvəl 22.2-də qeyd edilir.

Cədvəl 22.1. Təcrübi məlumatlar

Elektrolizin başlanmasından keçən vaxt, s	Oyuqda cərəyan, A	Oyuqda gərginlik, V	Əks EQ, V	Sobada cərəyan, A	Sobada gərginlik, V	Yüklənmiş qurğusunun kütləsi, q	Anodun kütləsi, q		Elektrik miqdarı, A·s
							Təcrübədən əvvəl	təcrübədən sonra	

Hesablama cədvəli

Ərinti miqdarı, q	Tərkibdə natriumun miqdarı, q	Tərkibdə kaliumun miqdarı, q	Cərəyana görə çıxım, %		Qurğunun istilik FİƏ, %	Hidrogen sərfi, $q/(A \cdot s)$
			natrium	kalium		

Cədvəl 23.1. Təcrübi məlumatlar

Elektrolizin başlanmasından keçən vaxt, s	Oyuqda cərəyan, A	Oyuqda gərginlik, V	Əks EQ, V	Dəyişən cərəyan, A	Dəyişən gərginlik, V	Alınmış maqnezium kütləsi, q	Buraxılmış elektrik, A·s

Cədvəl 23.2. Hesablama məlumatları

Cərəyan üzrə maqnezium çıxımı	Xüsusi elektrik enerjisi sərfi, Vt·s/kq	Başlangıç elektrolitdə tərkibi, q		Elektrolizdən sonra elektrolitdə tərkibi, q		Başlangıç elektrolitdə maqneziumun kütləsi, q	Elektrolizdən sonra maqneziumun kütləsi, q	Maqnezium üzrə balans, %	Qurğunun istilik FİƏ, %
		MgO	MgCl ₂	MgO	MgCl ₂				

Təcrübə qurtardıqdan sonra ayrılmış maqneziumlu katod və diafraqmalı anod götürülür. Katoddan ayrılmış və ərintinin səthində qalan maqnezium dəşikli qaşıqla götürülür. Elektrolitdən nümunə götürülür. Ərinti qızdırılmış polad stəkana tökülür. Cərəyana görə çıxım, xüsusi elektrik enerjisi sərfi, qurğunun istilik FİƏ-si hesablanır və analizin nəticələrinə görə maqnezium üzrə balans tərtib edilir.

Cədvəl 23.1-də təcrübi nəticələr, cədvəl 23.2-də isə hesablamanın nəticələri qeyd olunur.

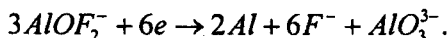
İŞ №24. ALÜMİNİUMUN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

Alüminium əsasən 960-970°C temperaturda əridilmiş kriolitlə qarışdırılmış giltorpağın (tərkibində alüminium-oksidi olan torpaq) elektrolizindən alınır. Müasir təsəvvürlərə görə, kriolit-giltorpaq ərintiləri Na^+ ionlarından və oksiflüorid anionlarından ibarətdir:



elektrikkeçiricilik demək olar ki, tamamilə (99%) kationlarla həyata keçirilir.

Elektrod prosesləri aşağıdakılardan ibarətdir. Fərz edək ki, 9 mol $NaAlO_2$ -nin əmələ gəlməsinə ekvivalent olan və elektrolitdə həll olunmuş 3 mol giltorpaqdan istifadə olunur. Katodda oksiflüorid ionlarının metal alüminiumun əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunan dağılması prosesi gedir:



Cərəyan köçürülməsi nəticəsində katoda yaxınlaşan $6Na^+$ ionu $3NaAlO_2$ molekulunun dissosiasiyasından qalan 3 Na^+ ionu ilə birlikdə katolitdə toplanır (9 Na^+ ionu).

Kömür anodda CO_2 -nin əmələ gəlməsi nəticəsində oksiflüorid ionları ilə əlaqəli olan O^{2-} anionları neytrallaşaraq (yüksüzləşərək) qopur:



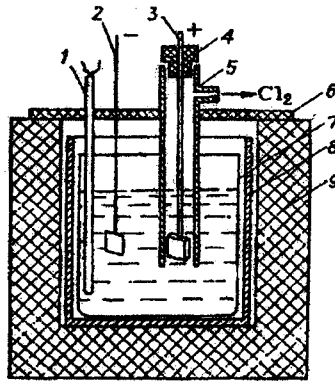
Az hərəkətli AlO_2^- anionları elektrikkeçiriciliyində praktik olaraq iştirak etmir və anodda qalınır. Əgər yüklərin daşınması zamanı anoliti 6 Na^+ ionu tərk etmişsə, deməli anodda 6 AlO_2^- ionu qalmışdır ki, bunlardan da 3-ü yüksüzləşdikdən sonra 3-ü anodda qalır. Anolit və katolit qarışdırılması nəticəsində tərkibin bərabərləşməsi yaranır:

metal külçələrin əmələ gəlməsini sürətləndirir. Maqnezium oksidlə örtülmüş külçələr anod zonaya keçirilir ki, burada tədricən xlorla oksidləşir. Kalsium və natrium flüoridlərinin əlavə edilməsi maqnezium oksidin kiçik metal hissəcikləri ilə desorbsiyası hesabına daha iri maqnezium damcılarının əmələ gəlməsini sürətləndirir. Passiv pərdə mexaniki üsulla və ya birləşmiş elektrolitlərin elektrolizi zamanı katodda qələvi metalların ayrılması yolu ilə təmizlənir. Katodu təmizlədikdən və yaxşı susuzlaşdırılmış təmiz elektrolit əlavə edildikdən sonra katodun səthi yenidən ayrılan maqneziumla isladılır.

İşin məqsədi – cərəyana görə çıxımı, elektrolizlə maqnezium alınması zamanı xüsusi elektrik enerjisi sərfi, qurğunun istilik FİƏ hesablanması və maqnezium üzrə maddi balansın tərtib olunması.

İşin yerinə yetirilməsi metodikası

Maqneziumun elektrokimyəvi alınması üçün istifadə olunan qurğunun əsas hissəsi şək. 23.1-də göstərilmişdir. Elektroliz oyuğu (8) polad stəkana yerləşdirilmiş (7) kvars stəkandan ibarətdir ki, bu da öz növbəsində (9) elektrik sobasına yerləşdirilmişdir. (2) Paslanmayan poladdan olan lövhəcik katod kimi çıxış edir. Anod qismində isə (5) kvars boruda yerləşən (3) yastı qrafit elektrod istifadə olunmuşdur. Boru diafraqma rolunu oynayır. Yuxarıdan boru üzərində anodun dayandığı (4) rezin tıxacla sıx bağlanmışdır. Tıxacı yanmadan və xlorla parçalanmaqdan qorumaq üçün flüorqatlı lay mövcuddur. Kvars borunun yuxarisında xlor üçün çıxıntı yerləşir. Xlorun udulması üçün qələvi məhlullu barbater sistemindən istifadə olunur. Oyuğa kvars örtüyə qoyulmuş (1) termocüt yerləşdirilir. Oyuğu (6) yuxarıdan odadavamlı gildən (şamot) və ya asbestdən hazırlanmış qapaqla bağlanır. Temperatur avtomatik olaraq elektron potensiometrlə tənzimlənir.



Şək. 23.1. Maqneziumun alınması üçün istifadə olunan qurğunun sxemi: 1 – termocüt; 2 – katod; 3 – anod; 4 – tıxac; 5 – kvarts boru; 6 – qapaq; 7 – kvarts stəkan; 8 – polad stəkan; 9 – elektrik sobası.

Əvvəlcə oyuğa tərkibində 50% (mol) kalium xlorid və 50% (mol) natrium xlorid olan qarışıq doldurulur. Soba istilənmək üçün yandırılır. Duzların əriməsi və 720°C temperaturu əldə etdikdən sonra ərintiyə susuzlaşdırılmış maqnezium xlorid əlavə edilir ki, elektrolitdə onun kütlə payı 15-20% təşkil etsin. Ərinti qarışdırılır və maqnezium xlorid və oksid tərkibi üçün elektrolit nümunəsi götürülür. Xlor ötürən boru birləşdirilir, anod məftil qoşulur və qurudulmuş anodla kvarts boru (diafraqma) elektrolitə salınır. Dərindən təmizlənmiş və ölçülmüş katod elektrolitə potensial altında daxil edilir, belə ki, əks halda polad katod əriyir. Bundan sonra lazım olan cərəyan müəyyənləşdirilir. Termocüt kvarts stəkana təcrübənin əvvəlində salınmalıdır. Elektrolizin əvvəlində və axırında əks EHQ ölçülür və onun qiymətinə görə elektrolizin normal gedışı haqqında mühakimə yürütmək olar. Təcrübə ərzində hər 15 dəqiqədə bir gərginlik, dəyişən və sabit cərəyan ölçülür. Elektrolizin qurtarmasına 10-15 dəqiqə qalmış elektrolitə 0,5% (kütlə üzrə) həcmində natrium flüorid daxil edilir.

İŞ №23. MAQNEZIUMUN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

Maqneziumun elektrokimyəvi alınması üçün əsas xammal kimi onun xloridlərindən istifadə edilir: bişofit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ və karnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Maqneziumun elektrokimyəvi alınması üçün tətbiq edilən elektrolit tərkibində [% (mol)]: $MgCl_2$ – 11; KCl – 50-79; $NaCl$ – 13-40 saxlayan $NaCl-KCl-MgCl_2$ üçlü sistem ərintisini özündə birləşdirir. Bəzən elektrolitdə $CaCl_2$ də iştirak edir.

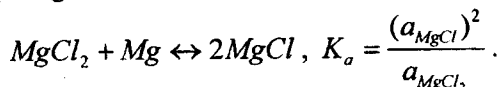
Elektrolizdə aşağıdakı reaksiya gedir:



Ərintidə qələvi metalların xloridləri ilə $MgCl_2$ -nin parçalanma gərginliyi maqnezium ionlarının aktivliyindən asılı olacaq. Elektroliz zamanı xlor elektrodu ilə nisbətdə katod potensial $-2,7 \div -2,9$ V-a bərabər olacaq. Bu potensialda katoda eyni zamanda aşağıdakı reaksiyaların getməsi də mümkündür:



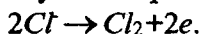
Bu reaksiyalar üçün potensialların qiyməti hesablama yolu ilə alınır. Prosesin sürəti elektrolitdə Mg^{2+} və Mg^+ ionlarının qatılığı ilə müəyyən edilir. Bir halda ki, katodda keçidin ifrat gərginliyi, demək olar ki, olmur, o vaxt elektrodboyu qatda Mg^+ ionlarının qatılığı əsasən dönər reaksiyalarla şərtlənir:



a_{MgCl} kiçik qiyməti və reaksiya tarazlığının sola hərəkəti

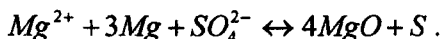
maqneziyum ərintilərinin elektrolizi zamanı katod cərəyanına görə çıxımın yüksək qiymətini təmin edir.

Qrafit anodda xlorun ayrılması prosesi baş verir:



Sənaye vannalarında anod cərəyanının sıxlığı 0,4-0,6 kA/m^2 təşkil edir.

Xammal olan elektrolitə düşən sulfatlar aşağıdakı reaksiyalar üzrə metallik maqneziyum ilə reaksiyaya girir:

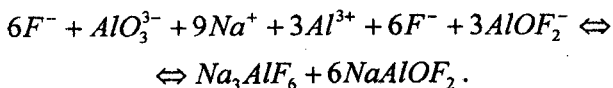


0,4-0,8% (kütlə üzrə) kükürd tərkibli katodda iri maqneziyum külçələrinin əmələ gəlməsinin və katodda artan ifrat gərginliyin qarşısını alan maqneziyum oksid və sulfiddən ibarət olan pərdə əmələ gəlir. Bu zaman cərəyana görə çıxım aşağı düşür. Elektrolitə düşən dəmir duzları da həmçinin cərəyana görə çıxımı aşağı salır. Dəmir ionlarının metallik maqneziyum və onun subxloridi ilə reduksiyası prosesi baş verir. Reduksiya olunmuş dəmir kristalları maqneziyum damcılarını şlama aparır və katodda maqneziyumla isladılmamış maqneziyum oksid və dəmir hissəciklərindən örtük əmələ gətirir ki, bu da özü ilə metal itkisinə gətirib çıxarır.

Elektrolitdə suyun miqdarı, adətən, 0,1%-i ötmür. Elektrolizə suyun daxil olması yaxşı susuzlaşdırılmamış ərintinin tökülməsi zamanı və ərintinin hava ilə təmas etməsi nəticəsində baş verir. Parçalanmış su metalla reaksiyaya girir:



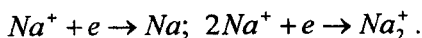
Əmələ gəlmiş maqneziyum oksid hissəcikləri metalın kiçik damcılarının səthində çökür və onları şlama çevirir. Katoda maqneziyum oksidin düşməsi onun passivləşməsinə səbəb olur. Katodun polad səthinin vəziyyəti çökmüş metalın miqdarına öz təsirini göstərir. Katodun təmiz səthi maqneziyumla yaxşı isladılır və onun üzərində çökmüş metalın iri damcıları əmələ gəlir. Əsasən maqneziyum oksid və parçalanmış dəmirdən ibarət olan katodda passivləşdirici pərdənin əmələ gəlməsi kiçik



Beləliklə, proses elektrolitdən 1 mol giltorpağın itirilməsi (kənarlaşdırılması) ilə nəticələnir.

Elektrod proseslərinin bəzi xüsusiyyətləri ilə tanış olaq.

Katod prosesi diffuziya gərginliyi ilə müşayiət olunur; cərəyan sıxlığının artması ilə katodətrafi təbəqədə kompleks əmələ gətirən Al^{3+} ionlarının qatılığı nəql olunmada yaranan çətinliklər hesabına aşağı düşür, Na^+ ionlarının qatılığı isə artır. Natrium ionlarının kifayət qədər böyük qatılığında və elektrolitin temperaturu kifayət qədər böyük olduqda metalın və yarıvalentli ionların əmələ gəlməsi ilə katodda natrium ionlarının (alüminiumla yanaşı) neytrallaşması baş verir:



Natrium ayrıca faza kimi ayrılı bilmir. O, alüminiumda qarışıq şəklində ayrılır, yəni aşağıdakı tarazlıq tənliyi doğrudur:



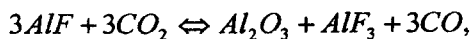
burada $Na(Al)$ – alüminiumda qarışıq kimi iştirak edən natriumdur.

Cərəyan sıxlığının və elektrolitdə kriolit nisbətinin artması ilə katod ətrafından natrium ionlarının qatılığı və bununla əlaqədar olaraq alüminium və elektrolitdə həll olunmuş natriumun aktivliyi artır.

Katodətrafi təbəqədə natriumla yanaşı aşağıdakı reaksiya üzrə alüminium da həll olur:



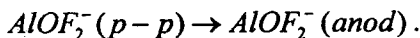
Elektrolitdə həll olmuş natrium və alüminium konvektiv diffuziya nəticəsində anoda daşınır və burada onların oksidləşməsi baş verir:



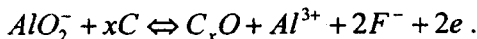
Katodda ifrat gərginliyin yaranması həm elektrolitin, həm də metalın qarışdırılması şəraitindən çox asılıdır. Bu baxımdan onun qiyməti kifayət qədər qeyri-müəyyəndir. Bəzi müəlliflər hesab edirlər ki, bu qiymətlər sənaye elektrolizerləri üçün 0,1 V-u aşmır.

Anod prosesi ifrat gərginliyin cüzi qiymətində müşayiət olunur; anod cərəyanı sıxlığının 10 kA/m^2 qiymətində anodun potensialı müsbət istiqamətdə 0,3-0,4 V sürüşür. Bu onunla izah olunur ki, oksigen ionunun neytrallaşması zamanı kömür anodda aralıq, doymamış və dayanıqsız C_xO birləşməsinə çevrilir. Bu birləşmələrin tədricən dağılması anod gərginliyinin qiymətinə mühüm təsir göstərir. Anod prosesini şərti olaraq aşağıdakı ardıcıl mərhələlərdən ibarət bir proses kimi təsvir etmək olar:

1. Oksiflüorid ionlarının elektrolitin dərinliklərindən anodun səthinə nəqli:



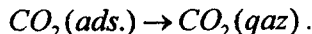
2. Bu ionların aralıq kompleksin əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunan oksidləşməsi:



3. Aralıq komplekslərin dağılması:



4. Dağılma məhsullarının desorbsiyası:



Aralıq komplekslərin qazaoxşar reaksiya məhsullarının ayrılması ilə müşayiət olunan heterogen dağılma reaksiyaları, yəni (3) və (4) mərhələləri ləng gedən və anodda gərginlik artımının qiymətini müəyyən edən proseslərdir. Anodun potensialı anodun xemosorbsiyalaşmış halında oksigenin aktivliyi-

nin (şərti olaraq C_xO) (a_1) və elektrolitdə anodun səthindəki $AlOF_2^-$ komplekslərinin oksigen ionlarının aktivliyinə (a_2) nisbəti ilə təyin olunur:

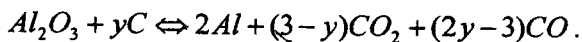
$$E - E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Bu nisbətdən görünür ki, həll olmuş giltorpağın qatılığının azalması ilə əlaqədar oksigen ionlarının aktivliyinin aşağı düşməsi anodun potensialının müsbət tərəfə sürüşməsinə gətirib çıxarır.

Anodda xemosorbsiya olunmuş oksigenin olması onunla izah olunur ki, oksigenin anodda parsial təzyiqi CO_2 -nin oksigenə və karbona dissosiasiya elastikliyindən yüksəkdir. Bu şərtlər daxilində anodda əmələ gələn ilk qaz ancaq CO_2 olacaqdır. Əgər CO qazı əmələ gəlmiş olsa idi, o xemosorbsiya olunmuş artıq oksigenlə CO_2 alınana qədər oksidləşərdi. Bununla yanaşı, elektrolizərdən ayrılan qazlar CO və CO_2 qazlarının qarışığından ibarətdir. Burada CO -nin miqdarı 30 və 50% arasında dəyişir. Kükürd-4 oksid ikinci reaksiyalar – elektrolitdə həll olmuş alüminium və natrium subflüoridlərinin CO_2 ilə qarşılıqlı təsiri və karbonun karbonatlarla oksidləşməsi reaksiyalarının nəticəsində əmələ gəlir: $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$. Bu zaman son reaksiya yalnız polyarlaşmamış karbonla (elektrolitdə kömür köpüyü; asılan anodun elektrolitdən çıxan yan tilləri) mümkündür.

Qazın tərkibinə əsas təsiri karbonat qazının alüminium və natrium subflüoridləri ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları göstərir. Məlumdur ki, temperatur artdıqca anod qazlarındakı CO_2 -nin miqdarı azalır, CO -nün miqdarı isə artır. Bu AlF subflüoridlərin və Na_2F -nin əmələgəlmə sürətinin artması və onların katoddan anoda köçürülməsi ilə bağlıdır.

Elektrolizərdə baş verən yekun reaksiya aşağıdakı tənliklə ifadə oluna bilər:



y əmsalı karbon sərfinin dəyişkən xarakterini təsvir edir. Bu əmsal bir çox faktorlardan, o cümlədən elektrolitin hidrodinamikasından, anodun halından və xassələrindən, elektrolitin tərkibindən və temperaturundan və s. asılıdır. Cəm reaksiyadan alınır ki, karbonun anod qazları ilə sərfi (hər kq alüminiuma $1 kq$ hesab ilə) aşağıdakı tənliklə hesablanma bilər:

$$m_c = \frac{2}{3(1 + x_{CO_2})}.$$

Burada x_{CO_2} - CO_2 -nin anod qazlarındakı molyar payıdır.

Ancaq bu son tənlik anod prosesini və anodun keyfiyyətini tam xarakterizə edə bilmir, belə ki, o köpük halında karbonun sərfini nəzərə almır. Anodun keyfiyyətinin ən düz xarakteristikası – hər $1 A \cdot saat$ üçün faktiki karbon sərfinin nəzəri hesablanmış miqdara nisbətini müəyyən edən karbonun cərəyanına görə sərfidir. Bu zaman CO_2 -nin ilkin qaz kimi əmələ gəlməsi qəbul olunur [$0,112 q/A \cdot saat$].

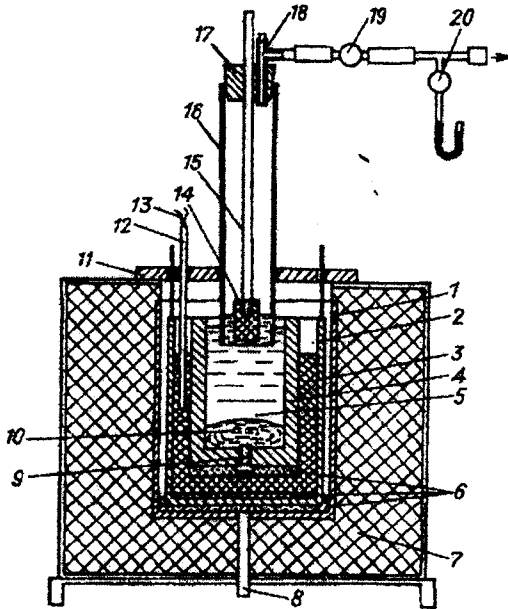
İşin məqsədi – cərəyanına görə alüminiumun katod çıxımının, elektrik enerjisinin xüsusi sərfinin, anod karbonunun sərfinin təyini və təcrübi qiymətlərlə nəzəri qiymətlərin müqayisəsidir.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Qurğu elektroliz oyuğundan (şəkil 24.1), qazayırma və qazların həcmi təyin etmə sistemindən və qaz analizatorundan ibarətdir.

Elektroliz oyuq elektrik sobasında (7) yerləşdirilmiş yüksək temperatura davamlı poladdan hazırlanmış stəkandır (1). Stəkanın aşağısına katod cərəyanına yaxınlaşdırmaq üçün borucuq (8) birləşdirilmişdir. (1) stəkanına istiyədavamlı polad-

dan olan və sobanın qapağında çıxan iki qola malik digər bir stəkan (2) da yerləşdirilmişdir. Stəkanlar arası boşluğa elektrik kontaktını artırmaq üçün qrafit və ya karbon tozu (6) tökülür. Daxili stəkana termocüt (13) üçün kanalı olan qrafit stəkan (3) kip yerləşdirilmişdir. Platin-platinradium termocüt sinterkorunddan (bərk metal) (12) hazırlanmış qlafa yerləşdirilmişdir. Qrafit stəkana bor-4 alüminiumnitritdən hazırlanmış və aşağısında qrafit vtulkası (sürtünməni azaltmaq üçün boru) (9) olan stəkan kip yerləşdirilmişdir. Bor-alüminiumnitrit stəkana elektrolit (5), dibinə isə katod funksiyasını yerinə yetirən alüminium (10) yerləşdirilmişdir.



Şək. 24.1. Alüminium almaq üçün istifadə olunan qurğunun sxemi: 1-4 – stəkanlar; 5 – elektrolit; 6 – qrafit və ya karbon tozu; 7 – elektrik sobası; 8 – katod cərəyanını çıxarmaq üçün boru; 9 – vtulka (sürtünməni azaltmaq üçün boru); 10 – alüminium; 11 – qapaq; 12 – qlaf; 13 – termocüt; 14 – anod; 15 – çubuq; 16 – boru; 17 – rezin tıxac; 18 – anod qazlarının çıxarılması üçün boru; 19 – filtr; 20 – manometr.

Silindrşəkili və diametri 10 *mm* olan qrafit və ya karbon anod (14) çəkilib və paslanmayan polad içliyə (10) bağlanır. Sonuncu rezin tıxac (17) vasitəsilə sinterkorund boruya (16) bərkidilir. Boruya sinterkorundun ara məsələlərindən kənara qaz sızmasının və onun elektrolitdə həll olmasının qarşısını almaq üçün xaricdən bor-alümonitrid pastası çəkilib. Anod qazlarının kənara çıxarılması üçün ştativə rezin tıxac borucuq (18) qoyulmuşdur. Qütblərarası məsafəni dəyişmək imkanı yaratmaq üçün sinterkorund borucuq bərkidilir. Soba odadavamlı gildən (şamot) hazırlanmış qapaqla (11) örtülmüş olur.

Qazın çıxarılması üçün olan sistem sublimasiya məhsullarının tutulması üçün pambıq yerləşdirilmiş filtdən (19), sistemdəki təzyiği ölçən manometrdən (20) ibarətdir. Qaz doyma halına yaxın natrium-xlorid məhlulu ilə doldurulmuş qazometrə sorulur.

Təcrübə boyu toplanmış qazın həcmnin ölçülməsi onun sıxışdırıb çıxardığı mayenin həcminə görə aparılır. Bu mayenin həcmi onun töküldüyü ölçülü menzurka vasitəsilə təyin edilir. Atmosfer təzyiği məlum olduqda, qaz nümunəsi çəkilib qurtaran anda manometrin göstərişinə görə əlavə təzyiği və qazometrdəki ətraf havanın temperaturunu normal şəraitə gətirmək olar. Təcrübə başa çatdıqdan sonra qazometrdəki qaz analiz üçün qaz analizatoruna yönəldilir.

Təcrübənin əvvəlində oyuğa kriolit nisbəti 2,6-3,0 olan və 10%-ni (kütləyə görə) giltorpaq təşkil edən kriolit-giltorpaq qarışığı doldurulur. Alüminiumun və elektrolitin miqdarı oyuğun tutumuna görə müəyyən olunur. Elektroliz temperaturunda alüminiumun və elektrolitin miqdarı uyğun olaraq 2,3 və 2,1 q/sm^3 təşkil edir. Dəqiq çəkilmiş alüminium nümunə əridilmiş elektrolitə salınır, qaztoplayıcı boru əvvəlcədən çəkilmiş anodla quraşdırılır və temperatur verilmiş qiymətə çatdıqda sabit cərəyana qoşulur. Sıxac vasitəsilə qazometrdən mayenin axma sürəti tənzimləməklə manometrin (20) göstərişinə əsasən qaz sistemində müəyyən təzyiği almaq olar.

Vacibdir ki, bu təzyiq 10-20 mm su süt. intervalında dəyişsin, belə ki, təzyiqin bu dəyişməsinə qaztoplayıcı borudakı elektrolitin səviyyəsinin müvafiq dəyişməsi müşahidə olunacaqdır. Təcrübə müddətində hər 15 dəqiqədən bir gərginliyi və qızdırıcı sobanın dəyişən cərəyanın qiymətini, temperaturu, oyuqdakı gərginliyi, tərs EQQ fiksə etmək və analiz üçün qaz nümunəsi götürmək lazımdır. Elektroliz oyuqdakı cərəyanın 15-20 V qiymətində 2-3 saat davam edir.

Təcrübənin sonunda aşağıdakı əməliyyatlar yerinə yetirilir: anod qaldırılır, sabit cərəyanı ayrılır, qazometrdən gələn maye axını kəsilir və manometrə görə onun içərisindəki təzyiq qeyd olunur.

Qaztoplayıcı boru anodla birlikdə oyuqdan çıxarılır, soyulmuş anod cərəyankeçirici içlikdən çıxarılır və çəkilir. Anodun təcrübədən əvvəlki və sonrakı kütlələrinin fərqinə görə anodun faktiki sərfi hesablanır. Daxili stəkan sobadan çıxarılır və elektrolit alüminiumla birlikdə çuqun qəlibə tökülür. Elektrolitin və metalın kristallaşmasından sonra xəlitə sındırılır, metal duzdan ayrılır və çəkilir. Alüminiumun çəki artımına görə cərəyana görə çıxım hesablanır. Qazometrdən sıxışdırılmış mayenin həcmi təyin olunur.

Tutucu maye tərəfindən ayrı-ayrı qazların udulması ilə bağlı xətalardan uzaqlaşmaq üçün qazometrdəki qaz qarışığının analizini təcrübə başa çatan kimi aparmaq lazımdır. Analiz VTİ əl qaz analizatoru və ya LXM-8MD xromatoqrafında aparılır. Nəticələrin təkrarlılığına inanmaq üçün analiz 3-4 dəfə təkrar edilir. Qazın tərkibini bilərək cərəyana görə katod çıxımını, anodun karbon sərfini tapmaq və alınan nəticələri nəzəri hesablamalarla müqayisə etmək olar. Hesablama aşağıdakı qaydada aparılır.

Elektrolizə gedən yekun reaksiyanın tənliyindən alınır:

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} = \frac{3-y}{2y-3}$$

Burada n_{CO_2} və $n_{CO} - CO_2$ və CO -nun anod qazlarındakı faizlə götürülmüş həcm paylarıdır.

Son tənlikdən y əmsalı təyin edilir. Qaz qarışığının ümumi V həcmi bilərək CO_2 və CO qazlarının parsial həcmi tapılır və onlar normal şəraitə gətirilir. Məsələn:

$$V_{0CO_2} = \frac{pT_0V_{CO_2}}{p_0T}$$

Burada p – qazometrdəki təzyiq, Pa; T – havanın temperaturu, K; $T_0 = 273 K$ -dir.

Qazometrdəki p təzyiqi p_1 – atmosfer təzyiqi, Pa; p_2 – manometrin göstərişi, Pa və p_3 – tutucu mayenin üzərindəki su buxarının təzyiqindən (natrium-xlorid doymuş məhlulu üçün 393 K temperaturda – 3564,4 Pa və 303 K-də 4548,6 Pa) ibarətdir:

$$p = p_1 + p_2 - p_3.$$

Alınmış həcmi 22,4 l-ə bölməklə yekun reaksiyada əmələ gələn $CO_2(N_{CO_2})$ və ya $CO(N_{CO})$ -nin mollarının sayını almaq olar.

Yekun reaksiyaya görə parçalanmış Al_2O_3 -nin mollarının sayı

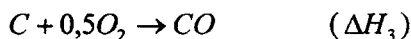
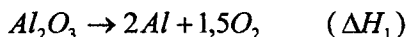
$$N_{Al_2O_3} = \frac{N_{CO_2}}{3-y} \text{ və ya } N_{Al_2O_3} = \frac{N_{CO}}{2y-3}$$

kimidir. $N_{Al_2O_3}$ -ni bilməklə reaksiyada neçə mol C və Al iştirak etdiyini hesablamaq olar. Sonra bu kəmiyyətləri karbonun faktiki sərfi və alüminiumun artıq çəkisi ilə müqayisə etmək və alınan kənarçıxmaları izah etmək lazımdır.

Bundan əlavə faydalı sərf olunmuş istiliyi təyin etmək üçün yekun reaksiyanın istilik effekti də hesablanır. Dəyişən və sabit elektrik cərəyanı hallarında tam enerji sərfi məlum olduqda faydalı sərf olunmuş istiliyə görə qurğunun istilik FİƏ-i

təyin edilir.

Yekun reaksiyanı hesablamaq üçün onun üç reaksiyadan ibarət olduğunu fərz etmək olar:



Aydın görünür ki, 1 mol Al_2O_3 -ün yekun reaksiyasının istilik effekti aşağıdakı kimi olacaq:

$$\Delta H = \Delta H_1 + (3 - y)\Delta H_2 + (2y - 3)\Delta H_3.$$

Elektrolizin 1223 K temperaturunda reaksiyanın istilik effekti aşağıdakı qiymətləri alır:

$$\Delta H_1 = 1684,5; \Delta H_2 = -395,4; \Delta H_3 = -113,0.$$

Cədvəl 24.1. Təcrübi məlumatlar

Elektroliz müddəti, saat	Anodun ilkin kütləsi, q	Alüminiumun ilkin kütləsi, q	Oyuqdakı cərəyan, A	Oyuqdakı gərginlik, V	Sobadakı cərəyan, A	Sobadakı gərginlik, V	Elektrik miqdarı, A·saat	Qaz qarışığındakı həcm payı, %	
								CO	CO ₂

Cədvəl 24.2. Hesablama məlumatları

Anodun sonrakı kütləsi, q	Karbonun faktiki sərfi, q/(A·saat)	Alüminiumun sonrakı kütləsi, q	Cərəyana görə faktiki çıxım, %	Qurğunun istilik FİƏ	Həcm payı (orta qiymət), %		Cərəyana görə Hesablanmış çıxım, %	Karbonun Hesablanmış sərfi, q/(A·saat)
					CO	CO ₂		

Təcrübə boyu parçalanmış giltorpağın mollarının sayını bilərək, asanlıqla faydalı enerji sərfini tapmaq olar. Təcrübə qiymətlər 24.1 sayılı hesablamanın nəticələri isə 24.2 sayılı cədvələ yazılır.

SULU MƏHLULLARIN METALSIZ ELEKTROLİZİ

İŞ №25. SUYUN ELEKTROLİZİNİN MONOPOLYAR VANNASININ GƏRGİNLİK BALANSI

Su elektrolizi vannasının gərginlik balansı aşağıdakı kimidir:

$$U = E_a^p - E_k^p + \eta_a - \eta_k + \Delta U_{el} + \Delta U_d + \Delta U_e + U_{kont} \quad (25.1)$$

Burada E_a^p və E_k^p – anod və katodun tarazlıq potensialları, V ; η_a və η_k – müvafiq olaraq oksigenin anodda və hidrogenin katodda ayrılması proseslərinin ifrat gərginliyi, V ; ΔU_{el} , ΔU_d , ΔU_e , ΔU_{kont} – müvafiq olaraq elektrolitdə, diafraqmada, elektrodlarda və kontaktlarda gərginlik düşgü-ləridir, V (qeyd edək ki, $\eta_k = E_k - E_k^p < 0$).

Gərginlik balansı nəzəri hesablanı bilər. Elektrodların tarazlıq potensialları Nernst tənliyinə əsasən hesablanır. η_a və η_k -nın qiymətləri məlumat cədvəllərindən götürülür. Elektrolitdə gərginlik düşgüsü aşağıdakı formula əsasən hesablanır:

$$\Delta U_{el} = \frac{K_q i l}{\alpha} \quad (25.2)$$

Burada K_q – qazladolma əmsalı; α – elektrolitin xüsusi elektrik keçiriciliyi, Cm/m ; i – cərəyan sıxlığı, A/m^2 ; l – elektrodlararası məsafədir, m .

K_q əmsalı aşağıdakı tənlikdən tapılır:

$$K_q = \frac{1}{1 - 1,78Q + Q^2} \quad (25.3)$$

Burada Q – elektrolitdəki qaz qabarcıqlarının həcmnin qazla birlikdə elektrolitin ümumi həcminə olan nisbəti olub, elektrolitin qazladolma əm-

sahidir.

Qazladolma bir çox parametrlərdən (cərəyan sıxlığı, elektrolitin özlülüyü, elektrodun materialı, elektrodun ölçüləri və konstruksiyası, təzyiq və s.) asılıdır və bəzi hallarda 40%-ə çatmaqla kifayət qədər geniş intervalda dəyişir.

KOH-ın 20-30%-li məhlulları üçün 20°C-də xüsusi elektrik keçiriciliyi α 20°C-nin qiymətləri aşağıdakı kimi olar:

KOH-ın kütlə payı, %	20	22	24	26	28	30
α 20°C, Cm/m	55,3	57,5	59,5	60,6	59,6	58,0

NaCl məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyi tərkibin 15-21% intervalında əhəmiyyətli dərəcədə dəyişmir:

NaCl-un kütlə payı, %	15	17	19	21
α 20°C, Cm/m	33,5	34,0	34,1	33,7

Diafraqmada ΔU_d gərginlik düşgüsü aşağıdakı formulla təyin olunur:

$$\Delta U_d = \frac{I\alpha\beta^2}{\alpha\Pi S} \quad (25.4)$$

Burada I – cərəyan, A; α – diafraqmanın qalınlığı, m; β – məsamələrin əyrilik əmsalı (məsamənin uzunluğunun diafraqmanın qalınlığına nisbəti); Π – həcmi məsaməlilik (məsamələrin həcmnin diafraqmanın ehtimal olunan həcminə nisbəti); S – diafraqmanın qabarit səthinin sahəsi, m².

Hesablama üçün $\beta = 1,5$; $\Pi = 0,5$ qəbul etmək olar.

ΔU_e -nin qiymətini nəzərə almamaq olar və ya metal elektrodlar kifayət qədər yüksək elektrik keçiriciliyə malikdir.

Kontaktlardakı ΔU_{kont} gərginlik itkilərini hesablamaq mümkün deyil, belə ki, bu itkilər şərti olaraq 0,1 V ilə qiymətləndirilir.

Elektrolizerin bu yolla hesablanmış gərginlik balansı həqiqi balansla tam uyğun gəlmir, belə ki, bu hesablamada real elektroliz vannası konstruksiyasının xüsusiyyətləri nəzərə alınmır. Buna görə də praktik maraq kəsb edən gərginlik balansının təcrübi yolla alınması və eləcə də K_q qazladolma əmsalının faktiki qiymətinin tapılmasıdır. Bunun üçün (25.1) tənliyini aşağıdakı şəkildə sadələşdirməklə onun şəklini dəyişmək lazımdır:

$$U = E_a - E_k + \Delta U_{el} + \Delta U_d + \Delta U_{kont}. \quad (25.5)$$

E_a və E_k -nin qiymətləri civə-oksüd müqayisə elektroduna nəzərən bilavasitə ölçmələr aparmaqla tapılır. Məhz bu yolla, amma iki müqayisə elektrodu istifadə etməklə elektrolitdə – ΔU_{el} və diafraqmada – ΔU_d gərginlik düşkünləri ölçülür (ölçmə metodikası aşağıda verilmişdir). Kontaktlardakı ΔU_{kont} gərginlik düşgüsünü ölçmək çətindir, ona görə də o elektrolizərdəki U gərginliyi ilə qalan komponentlərin cəminin fərqinə görə təyin edilir.

Elektrolitin qazla dolmasını (25.2) tənliyinə daxil olan K_r qazdolma əmsalına görə təyin etmək olar. Elektrolitdəki ΔU_{el} gərginlik düşgüsünün təcrübi ölçülmüş qiymətini bilərək və bu kəmiyyətin qiymətini qazdolmanı nəzərə almadan hesablamaqla (ΔU_{el}^*)

$$\Delta U_{el}^* = \frac{il}{\alpha}, \quad (25.6)$$

K_q -ni tapmaq olar:

$$K_r = \frac{\Delta U_{el}}{\Delta U_{el}^*}. \quad (25.7)$$

Cərəyan sıxlığının elektrolizerin gərginlik balansına təsirinin öyrənilməsi elektrik enerjisinin xüsusi sərfinin azaldılması

yollarını təyin etməyə imkan verir. Buna balansın cərəyan yükünə çox həssas olan və elektrolizdəki ümumi gərginliyə əhəmiyyətli təsir göstərə bilən komponentlərin tapılması ilə nail olmaq olar.

Suyun elektrolizi prosesində cərəyan sıxlığının artması ilə gərginlik əsasən elektrolitdə və diafraqmada gərginlik düşgüsünün artması ilə əhəmiyyətli dərəcədə və qismən – oksigen və hidrogen ayrılması zamanı yaranan ifrat gərginliyin hesabına artır. Bu, qazların ayrılmasından yaranan ifrat gərginliyin cərəyanın sıxlığından yarımloqarifmik Tafel qanuna görə asılı olması və eyni zamanda diafraqmada gərginlik itkilərinin cərəyanın sıxlığı ilə düz mütənəsb olması ilə də izah olunur. Gərginlik düşgüsünün artması elektrolitdə artan qazdoldurulma prosesinin artması ilə daha da intensivləşir.

Elektrolizdəki gərginliyin qiymətinə elektrodların materialının çox mürəkkəb təsiri vardır. Elektrodun səthinin vəziyyəti kimi metalın təbiəti də elektrod reaksiyasında ifrat gərginliyin yaranmasına birbaşa təsir göstərir. Digər tərəfdən, elektrod materialının təbiəti ilə «qaz-elektrolit-elektrod» sərhədində elektrod səthinin elektrolit tərəfindən isladılmasını təyin edən əyrilik bucağı arasında sıx əlaqə vardır. Elektrodun potensialı elektrod materialının sıfır yükünün potensialına nə qədər yaxın olarsa, əyrilik bucağı o qədər böyük və isladılma çox pis olar; qaz qabarcıqları böyük və onların ekranlaşdırıcı effekti isə az olar. Bütün bunların nəticəsində elektrolitin qazla dolması zəifləyir və elektrolizdəki gərginlik aşağı düşür.

İşin məqsədi – cərəyan sıxlığının və elektrodun materialının su elektrolizi vannasının gərginlik balansına və eləcə də elektrolitin qazladolma əmsalına təsirinin öyrənilməsi; cərəyan sıxlığının qiymətinin müəyyən intervalında elektrod materialının hidrogen və oksigen ayrılması potensialına təsiri üçün müqayisəli nəticələrin alınması.

KOH-ın 25-29%-li məhlulundan istifadə olunur (əsasən birinciyə üstünlük verilir).

Qələvi ilə işləyərkən təhlükəsizlik qaydalarına riayət olunması vacibdir. Təsadüf nəticəsində elektrolit dəriyə düşdükdə zədələnmiş hissəni dərhal su ilə yumaq, sonra 2%-li bor turşusu ilə isladılmış pambıqla silmək və sonra yenidən su ilə yumaq lazımdır. Elektrolizərdən elektroliti yalnız armudşəkilli rezin qabı olan sifonla çıxarmağa icazə verilir.

Qurğunun elektrik sxemi iki dövrədən ibarətdir: polyarlaşdırıcı və ölçmə. Qalvanometrik polyarlaşdırma dövrəsi Əlavə 1-ə uyğun yığılır. Voltmetr gərginliyin ikinci onluq rəqəm dəqiqliyinə qədər ölçülməsi təmin edilməlidir. Ölçmə dövrəsinin müqayisə elektrodu kimi (bax şəkil 25.1) elektrolizərdə olduğuna uyğun olaraq civə-oksüd yarıməlementinin həmin qalınlıqlı qələvi ilə məhlulundan istifadə olunur.

Elektrod potensialını ölçən zaman elektrolitik açarın kapillyarı elektrodun yüklənmiş hissəsinin mərkəzinə sıx tutulmalıdır; potensialın stasionar qiymətini təmin etmək üçün bu vəziyyət 1 dəq ərzində saxlanılmalıdır. Diafraqmada gərginlik düşgüsü birbaşa ölçmə ilə təyin olunur. Bunun üçün diafraqmanın mərkəzində müxtəlif tərəflərdən ciddi şəkildə qarşı-qarşıya iki elektrolitik açar yerləşdirilir. Açarların digər tərəfləri polyarlıq nəzərə alınmaqla elektron voltmetrə birləşdirilmiş müqayisə elektrodlarına bərkidilir. Əgər elektrolizərdə iki diafraqma olarsa (katod və anod), onların hər birində gərginlik düşgüsünü hesablamağa ehtiyac yoxdur; sadəcə alınmış nəticəni ikiqat götürmək kifayətdir.

Analoji qaydada elektrolitdəki gərginlik düşgüsünü o fərqlə tapmaq olar ki, açarların kapillyarları elektrodların mərkəzi simmetrik nöqtələrinə sıxılmış olsun; ölçmə sxeminin bu variantı şəkil 25.1-də göstərilmişdir. Elektrolitdəki yekun gərginlik düşgüsü bir və ya iki diafraqmada elektrolizərin konstruksiyasından asılı olaraq ölçülür. Diafraqmalarda gərginlik düşgüsü-

nü bilərək elektrolitdəki ilkin gərginlik düşgüsü tapılır.

Aparılan ölçmələrdən əldə olunan nəticələr 25.2-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 25.1. Gərginlik balansı komponentlərinin ölçmələrinin nəticələri

Elektrodun materialı	Cərəyanın sıxlığı, A/m^2	Cərəyan, A	Elektrolizərdəki gərginlik, V	Müqayisə elektroduna görə potensial, mV		Normal hidrogen elektroduna görə potensial, mV		Gərginlik düşgüsü, mV	
				katod	anod	katod	anod	diafraqma	elektrolit

25.1 sayılı cədvəldə verilmiş məlumatlar əsasında cərəyan sıxlığının tapşırıqda verilmiş müxtəlif qiymətləri üçün gərginlik balansı tərtib olunur və nəticələr 25.2 sayılı cədvəle daxil edilir.

Cədvəl 25.2. Cərəyan sıxlığının müxtəlif qiymətlərinə uyğun gərginlik balansı

Balansın komponentləri	$I_1 = \dots$ olduqda komponentin ədədi qiyməti		$I_2 = \dots$ olduqda komponentin ədədi qiyməti	
	V	$\%$	V	$\%$

Gərginlik balansının komponentlərindən biri ayrı-ayrılıqda katod və anod potensialları yox, məhz tarazlıq (əgər hesablanıbsa həm də elektrod gərginlik artımı) və ya işçi potensial hesab olunur. E_a və E_k kəmiyyətlərinin qiymətləri nisbidir və gərginlik balansına pay vermə baxımından real məna kəsb etmir.

Elektrod potensiallarını hidrogen şkalasına gətirmək üçün elektrolitin qatılığının verilmiş qiymətində cıvə-oksüd müqayisə elektrodunun potensialını hesablamaq lazımdır:

$$E_{c-o} = 0,098 - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{OH^-}.$$

Məsələn, elektrolit kimi aktivlik əmsalı 0,98 olan 4,7 M *NaOH* məhluluna uyğun gələn 16%-li natrium-hidroksid məhlulundan istifadə olunduqda 18-20°C temperaturda tarazlıq potensialının qiyməti 0,060 V-a bərabər olur.

Təcrübə 1. Cərəyan sıxlığının elektrolizerin gərginlik balansına və elektrolitin qazladolma əmsalına təsirini öyrənmək.

Təcrübə cərəyan sıxlığının üç, məsələn 100, 300 və 500 *A/m²* qiymətlərində aparılır. Əvvəlcə nikəllənmiş hamar polad elektrodlardan, sonra isə dəşikli elektrodlardan istifadə olunur. Hamar elektrodların dəşikli elektrodlarla əvəz olunması gərginlik balansının, xüsusilə də elektrolitin *K*, qazladolma əmsalının qiymətində öz əksini tapmalıdır.

Təcrübə 2. Elektrod materialının elektrolizerin gərginlik balansına təsirinin öyrənilməsi.

Təcrübədə hamar elektrodların aşağıdakı kombinasiyalarından istifadə olunur: nikel anod – polad katod; polad anod – nikel katod; nikel anod – kobaltlaşdırılmış polad katod.

Hər iki halda cərəyan sıxlığının 50, 100, 150 və s. 500 *A/m²*-ə qədər qiymətlərində elektrodun potensialı ölçülür. *K*, qazladolma əmsalı da daxil olmaqla gərginlik balansını cərəyan sıxlığının yuxarıda göstərilən bir və ya bir neçə qiymətində tapılır və nəticələr 25.2 sayılı cədvələ yazılır. Bundan əlavə, təcrübələrin nəticələrinə görə eyni bir koordinat sistemində «katod (anod) potensialı – cərəyan sıxlığı» polyarizasiya əyriləri qurulur.

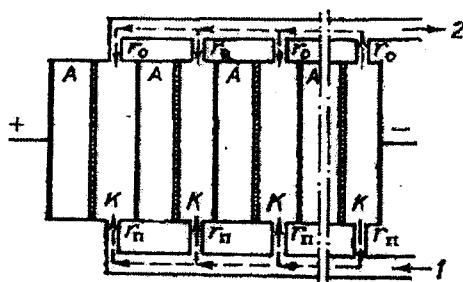
İŞ №26. BİPOLYAR SU ELEKTROLİZİ VANNASINDA CƏRƏYAN SIZMASI

Cərəyan sızması, yəni sistemdə *azmış cərəyanın* yaranması elektrokimyəvi istehsalatda kifayət qədər tez-tez rast gəlinən hadisədir. Mərkəzləşmiş elektrolit yaxınlaşdırma və ümumi kollektorlu monopolyar elektrolizerlərin seriyalı yerləşməsi paralel elektrik zəncirlərinin yaranmasının qarşısını alır. Lakin bipolyar elektrolizerlərdə cərəyan sızması xüsusilə çoxdur. Buna elektroliz oyuqların kiçik ölçüləri və onların son dərəcə yaxın qarşılıqlı yerləşməsi, həmçinin elektrolizerdə yüksək ümumi gərginlik səbəb olur. Elektroliz vannasının korpusunun yerdən izolyasiyasının pisləşməsi ilə azmış cərəyan güclənir.

Şək. 26.1-də bipolyar elektroliz vannasının katod oyuqları sistemi misalında I_1 cərəyan sızmasının yaranma səbəblərini aydınlaşdıran sxem göstərilmişdir. Bütün oyuqlar öz aralarında dövr edən elektrolit ötürücüsü sistemi ilə əlaqələndirilir. O elektroliz boyunca uzanan kanaldan ibarətdir ki, ondan hər oyuğa ştuser çıxır. Bundan başqa, oyuqlar bir-biri ilə qismən elektrolitlə doldurulmuş qaz kanalları ilə birləşir. Beləliklə, azmış cərəyanın yolu necə ki, elektroliti oyuqlara gətirən kanallardan, həm də oyuqlardan qaz-maye emulsiyanın (oksigen və hidrogen) çıxdığı kanallardan keçir.

Cərəyan sızması istənilən nisbətdə olan müxtəlif adlı elektrodlar arasında potensiallar fərqi ilə, həmçinin azmış cərəyanın keçdiyi kanal və ştuserləri dolduran elektrolitin elektrik müqaviməti ilə müəyyən edilir. Buna görə də bipolyar elektrolizə «gətirən» və «aparan» magistralların müxtəlif hissələrində cərəyan sızması eyni deyil. Ümumi halda elektrolizerdə oyuqlar nə qədər çoxdursa, cərəyan sızması bir o qədər yüksəkdir, hidrogenin cərəyana görə çıxımı müxtəlif oyuqlarda onu 3-8% aşağı salaraq gözlə görünəcək dərəcədə təsir gös-

tərir.



Şək. 26.1. Bipolyar elektrolizerin katod oyuqları sistemində cərəyan sızması yollarının sxemi: 1 – qidalandırıcı elektrolitin ştuserlər vasitəsilə ötürülmə magistralı; 2 – qaz-maye emulsiyanın ştuserlər vasitəsilə ötürülmə magistralı; A – anod oyuq; K – katod oyuq.

Cərəyan sızmasına təsir göstərən texnoloji və konstruktiv faktorlar arasında qaz-maye emulsiyanı xaric etmək üçün dövr edən kanal və kanal-kollektorların daxili kəsirləri və daha çox ştuserlərin kəsiyi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Məhz ştuserlərdə elektrolitin r_n və r_o elektrik müqaviməti (şək. 26.1) cərəyan sızmasını məhdudlaşdırır, nə qədər az olsa, ştuserin uzunluğu bir o qədər uzun və onun daxili diametri az olar.

Elektrolitin xüsusi elektrik keçiriciliyinin artması səbəbindən temperaturun yüksəlməsi cərəyan sızmasını gücləndirir. Qaz doldurulmasını aşağı salan təzyiq də analogi təsir göstərir ki, bu da elektrolitin elektrik keçiriciliyinin faktiki qiymətinin artmasına gətirib çıxarır.

Cərəyan sızmasının yalnız elektrolit vasitəsilə baş verməsi haqqında fərziyyələr təcrübədə çox nadir hallarda öz təsdiqini tapır. Çox vaxt azmış cərəyanın elektrik zəncirlərində elektrolizerin metallik detalları işə salınır (kanalların bölmələri, ştuserlər, diafraqma çərçivələr və s.). Bu halda cərəyan sızması güclənir. Elektroliz oyuqlarının sərhədlərində yerləşən detallar mono- və bipolyar işə salınmış elektrod kimi işləməyə baş-

layırlar. Nəticədə nəinki oksigen və hidrogenin cərəyana görə çıxımı aşağı düşür, həm də qazların qarşılıqlı çirkənməsi baş verir.

Monopolyar vannalarda işləyərkən cərəyan sızmasının yaranmasının laborator şəraitdə modelləşdirilməsi çətin problem kimi görünür. Lakin bipolyar vanna bu ehtimal üçün imkan yaradır. Təklif olunan laborator model nəinki cərəyan sızması faktını müşahidə etməyə, həmçinin onun qiymətini geniş miqyasda nizamlamağa imkan verir. Bu zaman süni olaraq cərəyan mənbəyi yaradılır; sadəcə elektrodun aşağısındakı tir ilə elektrolizerin dibi arasında çat yaratmaq kifayətdir.

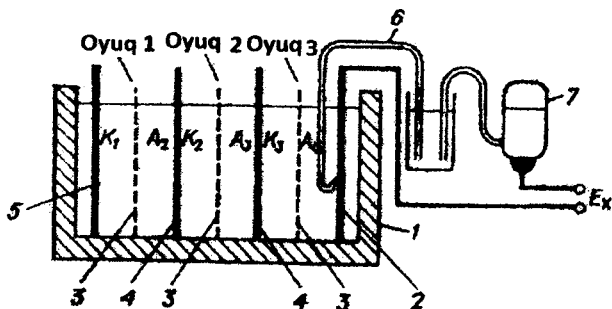
Bipolyar elektrodun elektrokimyəvi hərəkəti özünəməxsusluğu ilə fərqlənir. Cərəyanın qoşulması ilə elektrodun bir tərəfi katoda çevrilir və onun üzərində hidrogenə qədər su molekulunun reduksiya reaksiyası gedir, digər tərəf anoda çevrilir və onun üzərində oksigenin əmələ gəlməsi. Beləliklə, elektrolitin elektrodboyu qatları arasında potensialın yekun sıçrayışı anod və katodu potensial fərqi təşkil edir və 2,3 V və daha yüksək qiymət ala bilər. Bu zaman elektrodun özündə gərginliyin düşməsi son dərəcə kiçik qalır.

Filtr-press vannalarının iş xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi ilə əlaqədar suyun elektrolizi təcrübi yolla bipolyar elektrolizerin gərginlik balansının ölçülməsi ilə təmsil olunur. Gərginlik balansının müxtəlif faktorların təsiri qanunauyğunluqları əvvəlki işdə göstərilmişdir. Elə orada bu işin yerinə yetirilməsi zamanı faydalı olacaq mühüm metodik göstərişlər də verilmişdir.

İşin məqsədi – bipolyar elektrolizerdə cərəyan sızmasının yaranma şərtlərinin öyrənilməsi; cərəyan sızması və cərəyan sıxlığının qiymətləri arasında, həmçinin elektrodun kənarlarındakı aranın və vannanın dibinin ölçüləri arasındakı asılılığın tapılması; suyun elektrolizinin bipolyar vannasının gərginlik balansının təcrübi yolla müəyyən edilməsi.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Qurğunun elektrik sxemi əlavə I, elektrolizerin mexanizmi şək. 26.2-də göstərilmişdir. Bipolyar elektrodlu laborator elektrolizer 300×160×160 mm ölçüsündə üzvi şüşədən hazırlanmış (1) düzbucaqlı korpusa malikdir. Korpusun uzununa divarlarında 10 mm dərinliyində (2), (4), (5) dörd metallik elektrod və (3) üç hamar miplastik diafraqma ilə sıx dolanmış dar yarıqlar yerləşir. Cərəyan çəkildiyi iki kənar elektrod monopolyar işləyir, iki orta isə – bipolyar. Kənar elektrodlar işləməyən tərəfdən epoksid qatranla izolyasiya edilib.



Şək. 26.2. Bipolyar elektrolizer qurğusu: 1 – üzvi şüşədən korpus; 2 – nikel anod; 3 – miplast diafraqma; 4 – bipolyar elektrod; 5 – polad katod; 6 – kapilyarlı elektrolitik açar; 7 – müqayisə üçün civə-oksüd elektrod.

Elektrolizerin burtu boyunca «alliqator» tipli sıxaclar şəklində elektrolit açarların tutqaclarının sərbəst yer dəyişə bildiyi ştanqlar yerləşir. Dayandırıcı vint sayəsində hər bir tutqac ştanqın istənilən nöqtəsinə elektrolizerin istənilən oyuğunun qarşısında bərkidilə bilər. Potensialın ölçülməsi zamanı açar sıxacla asanlıqla elə toplanılır ki, açarın kapilyarı (borusu) elektrodun və ya diafraqmanın səthinə kip sıxılsın. Açarın digər ucu oksid-civə yarımelementli maye körpücükdə birləşdirilmiş aralıq stəkana salınmışdır.

Elektrod potensialların, həmçinin elektrolitdə və diafraqmada gərginlik düşgüsünün ölçülməsi 25-ci işdə olduğu kimi aparılır.

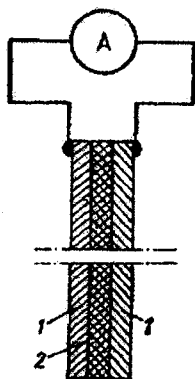
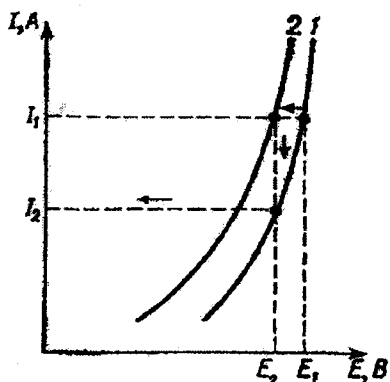
Cərəyan sızmasının tapılması və I_y hesablanması üçün 2 metod tətbiq edilir. Birinci metod – qrafikidir və cərəyan sızmasının olduğu və olmadığı vaxtlarda elektrodun polyarizasiya əyrilərinin müqayisəsinə əsaslanıb. İkinci metod – cütləşmiş bipolyar elektrodun istifadəsini nəzərdə tutur və ampermetrin köməyi ilə I_y tapmağa imkan verir.

Cərəyan sızmasının öyrənilməsi üçün işin gedişatı aşağıdakı kimidir. Elektrolizərdə elektrodlar elə vəziyyətdə yerləşdirilir ki, onlar arasında heç olmazsa eyni materialdan iki (biri – bipolyar, o biri – monopolyar) elektrod olsun və eyni təmizlənmiş səthə malik olsunlar. Elektrodların bu cür növbələnməsi məsləhət görülür: polad (katod) – nikel (bipolyar) – polad (bipolyar) – nikel (anod); bu halda 2 cüt eyni elektrod vardır ki, bu da 2 paralel təyin etməyə imkan verir.

İşin birinci mərhələsində elektrodlar elektrolizerin oyuqlarına kip itələnməlidir. Hər iki polad və nikel elektrodlarda eyni polyarlığın polyarizasiya əyriləri çəkilir. Hər bir elektrod cütündə «potensial – cərəyan» əyriləri kifayət qədər yaxın olmalıdır ki, bu cərəyan sızmasını yaradan elektrodlarla elektrolizer korpusu arasında boşluğun olmamasından xəbər verir.

Sonra bipolyar elektrodlardan birini elə hərəkət etdirirlər ki, elektrolizerin dibində verilmiş ölçüdə çat əmələ gəlsin və sonra təkrarən polyarizasiya əyrisi çəkilir. Bu zaman cərəyan bir hissəsi elektrodu mənfiləşdirərək elektrolitlə gedəcək və cərəyanın faktiki sıxlığı aşağı olacaq. Buna görə də təkrar polyarizasiya əyrisi katod tərəf üçün daha mənfə, anod tərəf üçün isə daha müsbət sahədə yerləşəcək. Qeyd edək ki, bu halda elektrodun səthinin işçi sahəsinin cüzi azalmasını nəzərə almamaq olar. Digər bipolyar elektrodla da eyni əməliyyat həyata keçirilir.

Cərəyan sızmasının qiyməti aşağıdakı kimi hesablanır. Fərz edək ki, bipolyar elektrodun hər iki katod əyrisi şək. 26.3-də göstərildiyi kimi yerləşib. Bu zaman potensial E_2 faktiki olaraq I_1 cərəyanına deyil, I_2 cərəyanına cavab verməlidir, çünki 1 əyrisinin 2 vəziyyətinə yer dəyişməsi sadəcə cərəyan gərginliyinin dəyişməsi ilə yaranır. Buna görə də cərəyan sızması $I_v = I_1 - I_2$ fərqinə bərabər olmalıdır.



Şək. 26.3. Cərəyan sızmasının hesablanmasına imkan yaradan bipolyar elektrodun polarizasiya əyriləri: 1 – cərəyan sızması olmayan hala uyğun; 2 – cərəyan sızması halına uyğun.

Şək. 26.4. Cərəyan sızmasını ölçmək üçün cütləşdirilmiş elektrod qurğusu: 1 – metallik lövhə; 2 – izolyasiyaedici ara qat.

Qrafik metod sadədir, lakin onun dəqiqliyi nisbətən aşağıdır. Cütləşdirilmiş elektrod metodu xeyli həssasdır, belə ki, bipolyar elektrodla keçən cərəyanı bilavasitə ölçməyə imkan verir. Bu məqsədlə elektrod şək. 26.4-də göstərildiyi kimi hazırlanır. O, bir-birindən polietilen və ya başqa nazik qələviyə qarşı dayanıqlı qatla (2) möhkəm izolyasiya edilmiş iki nazik metallik lövhədən (1) ibarətdir. Elektrod elektrolizerin korpusunun oyuğundan sərbəst çıxmalıdır, buna görə cütləşmiş (iki-qat) elektrodun ümumi qalınlığı adi bipolyar elektrodun qa-

lınlığını aşmamalıdır. Elektrodun tərkib hissələri arasında elektrik əlaqəsi ucları ilə hər bir lövhənin yuxarı qurtaracağına lehimlənmiş metallik ötürücülərlə həyata keçirilir. Ötürücü zəncirinə ampermetr qoşulub. Beləliklə, bipolyar elektrodla gedən cərəyan bilavasitə və fasiləsiz qeyd olunur.

Müxtəlif qalınlıqlı plastik içliklərin köməyi ilə oyuqdakı cütləşmiş elektrodu çıxararaq elektrodun aşağı qurtaracağı ilə elektrolizerin dibi arasındakı dəqiq qeyd olunmuş aralar müəyyən edilir. Əgər başlanğıc halda cütləşmiş elektrodla I_1 , çat yaratdıqdan sonra I_2 cərəyanına keçibsə, onda cərəyan sızması bu kəmiyyətlərin fərqinə bərabərdir.

İşdə elektrolit qismində 16%-li $NaOH$ məhlulu istifadə olunur, daha yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olan KOH məhlulunu tətbiq etmək arzuolunmazdır.

Qələvi ilə işləyərkən ehtiyatlı olmaq lazımdır. Elektrolit məhlulu dəriyə və ya gözə düşərsə zədələnmiş yer dərhal su ilə yuyulur, sonra 2% bor turşusu məhlulunda isladılmış pambıqla silinir və sonra yenidən su ilə yuyulur. Elektrolizərdən elektrolit rezinlə təchiz edilmiş xüsusi sifonla götürülür.

Variant I. Bipolyar elektrolizərdə elektrolizerin dibi ilə elektrod arasındakı məsafənin ölçüsünün və cərəyan sıxlığının cərəyan sızmasına təsiri.

Təcrübə 1. Qrafik metodla cərəyan sızmasını müəyyən etmək.

50-500 A/m^2 cərəyan sıxlığı intervalında nikel elektrodlarda «potensial – cərəyan» anod asılılığı və analogi olaraq polad elektrodlarda katod asılılığı ölçülür. Sonra bipolyar elektrodlar 10 mm irəli çəkilir (ara plastik və ya Q şəkilli oxla qeyd edilir) və polyarizasiya əyriləri təkrarən çəkilir. Ölçmə 25 mm arada təkrarlanır. Ölçmə məlumatları cədvəl 26.1-də qeyd edilir, burada K və A hər bir oyğun katod və anoduna, indekslər isə

elektrodun ardıcılıqla nömrəsinə uyğun gəlir (şək. 26.2).

Təcrübə 2. Cütləşmiş elektrod metodu ilə cərəyan sızmasını müəyyən etmək.

İş nikel və ya polad cütləşmiş elektrodlarla 5, 10 və 25 mm qeyd olunmuş aralarda yerinə yetirilir. Cərəyan cərəyan sıxlığının qiyməti 50 A/m^2 -dən 500 A/m^2 -ə qədər yüksələrkən hər 50 A/m^2 -dən bir ölçülür. Alınan məlumatlar cədvəl 26.2-də qeyd olunur.

Cədvəl 26.1

Elektrodun materialı və çatın ölçüsü	Cərəyan sıxlığı, A/m^2	Cərəyan, A	Müqayisə elektroda nisbətən elektrodların potensialları, mV						Oyuqlardakı gərginlik, V			Elektrolizdəki gərginlik (ümumi), V	
			K ₁	A ₂	K ₂	A ₃	K ₃	A ₄	1	2	3		

Cədvəl 26.2

Cərəyan sıxlığı, A/m^2	Cərəyan, A	Çatların ölçüləri üzrə bipolyar elektrodun cərəyanı (A), mm				Çatların ölçüləri üzrə cərəyan sızması (A), mm			
		0	5	10	25	0	5	10	25

Cədvəl 26.2-nin məlumatlarına görə müxtəlif məsafələr üçün «cərəyan sızması – cərəyan» və cərəyan sıxlığının bir sıra qiymətlər üçün «cərəyan sızması – məsafə ölçüsü» asılılığının qrafiki qurulur. Bu məlumatlar alınan nəticələri müzakirəyə etməyə imkan verir. Eyni elektroliz şərtləri daxilində müxtəlif metodlarla tapılmış cərəyan sızması qiymətlərini müqayisə etmək xüsusi maraq doğurur.

Variant 2. Bipolyar elektrolizerin gərginlik balansının təyini.

Gərginlik balansının müəyyən edilməsi metodikası 25-ci işdə göstərilmişdir. Elektrodların aşağıdakı kimi bölgüsü təklif olunur: polad (katod) – nikel (bipolyar) – kobaltlaşdırılmış polad (bipolyar) – nikel (anod). Elektrolizin tam gərginlik balansını 50, 100 və 200 A/m^2 cərəyan sıxlığında ölçürlər. Polyarizasiya ölçmələrinin başlanğıc məlumatları cədvəl 26.1-də göstərilmişdir. Gərginlik balansını təşkil edən ölçmə məlumatları cədvəl 26.3-də qeyd olunmuşdur.

Cədvəl 26.3

Cərəyan sıxlığı, A/m^2	Cərəyan, A	Oyuq 1			Oyuq 2			Oyuq 3			U_{hes}	U_{tac}
		E_k	$\Delta U_{el} + \Delta U_d$	E_a	E_k	$\Delta U_{el} + \Delta U_d$	E_a	E_k	$\Delta U_{el} + \Delta U_d$	E_a		

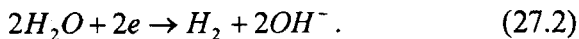
Qeydin qısa olması üçün elektrolitdə ΔU_{el} və diafraqmada ΔU_d gərginliyin düşməsi ümumi verilib. Son iki sütunda elektrolizerdə 1, 2 və 3 oyuqlarda olan gərginliklərin cəmlənməsi ilə hesablanan (U_{hes}) gərginlik və bilavasitə ölçülmüş gərginlik (U_{tac}) qeyd olunur.

İŞ №27. XLOR VƏ QƏLƏVİNİN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

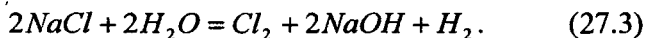
Qələvi metalların (natrium və ya kalium) xloridlərinin su məhlullarının elektrolizi zamanı anod üzərində xlorid-ionların xlor ayrılması ilə müşahidə olunan yüksüzləşməsi baş verir:



bərk katod üzərində isə hidrogen ayrılması baş verir:

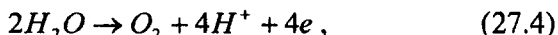


Xlor, qələvi və hidrogenin alınması zamanı yekun proses aşağıdakı stexiometrik tənliklə təsvir olunur:

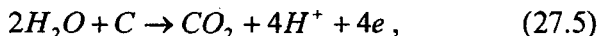


Anod üzərində əlavə reaksiyalar bunlardır:

anod əvəzinə RTOA (*Retinium titan oksid anodları*) istifadə edildikdə



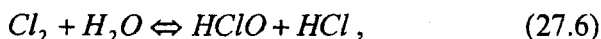
qrafit anod istifadə edildikdə isə



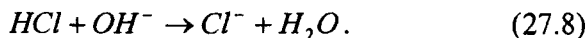
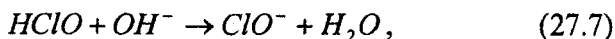
və bəzən (27.4) reaksiyası reallaşır.

Elektroliz maddələrinin ayrılması üçün məsaməli diafraqma istifadə olunur, belə diafraqma katolit və anolit, xlor-qaz və hidrogen qarışmasının qarşısını alır. Lakin katod fəzasında əmələ gələn hidrosil ionları diafraqmadan keçməklə anoda doğru köçəcək və belə köçmə arzuolunmaz proseslər yara-dacaqdır.

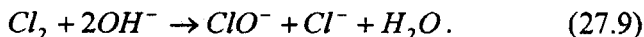
Anolitdə həll edilmiş xlor hipoxlorid və xlorid turşularının əmələ gəlməsi ilə müşahidə olunan hidrolizə məruz qalır:



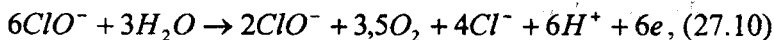
anolitə daxil olmuş OH^- ionları yaranan turşuları neytrallaşdırır və (27.6) reaksiyasının tarazlığı sağa doğru yerini dəyişir:



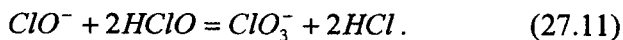
Bundan başqa, OH^- ionları xlorla birlikdə aşağıdakı reaksiya üzrə qarşılıqlı təsirdə olur:



Hipoxlorid-ionları anodda oksidləşə bilirlər:



həmçinin anolitin həcmində hipoxlorid turşusu ilə kimyəvi reaksiyaya daxil ola bilərlər:



Arzuolunmaz kənar proseslərin getməsi (27.4-27.11) müəyyən məqsədli maddələrin cərəyana görə çıxımının azalmasına səbəb olur.

Buna görə də müasir, filtrli diafraqmaya malik olan xlor elektrolizlərdə xlorid məhlulunun anod fəzasına kəsilməz keçməsi, onun diafraqmadan filtrasiyası və katod fəzasından xloridli qələvi qarışığı şəklində ayrılması baş verir. Beləliklə, elektrolit seli OH^- ionlarının yerdəyişməsinə doğru istiqamətlənmişdir, bu isə qələvinin anolitə daxil olmasını və kənar proseslərin axınını çətinləşdirir.

Xlorun cərəyana görə çıxımı (CÇ) anolitdəki NaCl -un qatılığından, cərəyan sıxlığından, anolitin temperaturundan və pH-dan, özündə oksigen saxlayan ionların olmasından (məsələn, SO_4^{2-}), cərəyanın əksinə axma sürətindən asılıdır. Cərəyanın əksinə axma sürəti cərəyan sıxlığını nəzərə almaqla seçilir və elə olmalıdır ki, ayrılma dərəcəsi 0,5-0,55 qiymətini aşmasın.

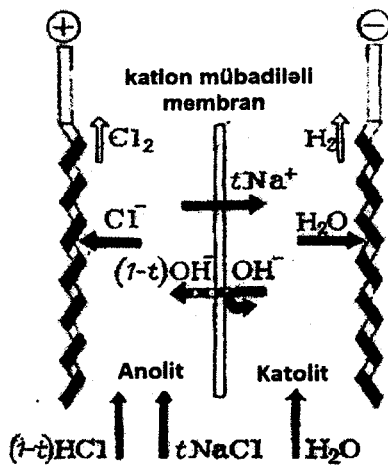
Diafraqma elektrolizdə alınmış qələvi çoxlu miqdarda natrium xloridi özündə saxlayır. Tərkibində az miqdar NaCl olan qələvinin istehsalı üçün civə katodlu üsuldən və membran üsulundan istifadə etmək olar.

Axırncı üsulun üstünlüyü onun ekoloji cəhətdən təmiz olmasındadır.

Şəkil 27.1-də NaCl -un kation mübadiləli membranlı elektrolizinin sxemi göstərilmişdir, kation mübadiləli membran Na^+ ionlarını keçirir, lakin anod fəzasından katod fəzasına Cl^- ionlarının keçməsinə maneçilik törədir.

1F-də elektrikin hesablanmasında anolitdən katolitə Na^+ -

un t ekvivalenti miqrasiya edir, burada t – natrium ionlarının keçməsinin sayıdır, katoliddən anolitə isə OH^- ionlarının $(1-t)$ ekvivalenti miqrasiya edir, onların neytrallaşması üçün anolitə HCl -un ekvivalent miqdarı daxil edilir. Tələb olunan qatılıqlı qələvinin alınması üçün katolitə daima su tökülür.



Şək. 27.1. İon mübadiləli membranlı elektrolizerin sxemi

İon mübadiləli membran Cl_2 kimi güclü oksidləşdiricinin təsirinə məruz qaldığından o, yüksək kimyəvi dayanıqlığa malik olmalıdır. Bu tələbi elə membranlar ödəyirlər ki, onlarda ionitin matrisi ionogen qruplar əvəzinə SO_3^- və COO^- fraqmentli perflüorlaşmış polimerdir.

Müasir xlorlu elektrolizerlərdə aktiv örtüklü titandan hazırlanmış anodlar geniş istifadə olunur, aktiv örtük rutenium və titanın oksidlərinin (RTO) qarışığından ibarətdir.

İşin məqsədi – xlor və qələvinin cərəyana görə çıxımının dəyişilməsini, xlorid və qələvinin qatılığını, həmçinin elektrolizin şəraitindən asılı olaraq qazların tərkibini öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Təcrübələr iki variantdan biri üzrə aparılır. Hər iki halda alınmış qiymətlər əsasında elektrik miqdarının balansını tərtib etmək vacibdir. Bu işə elektrikin səmərəli işə və itkiyə sərf olunmasını müəyyən etməyə imkan verir, itki kənar proseslərin getməsi ilə yaranır. Bundan başqa, xlor və qələvinin cərəyanına görə çıxımını, $NaCl$ -un ayrılma dərəcəsini, həmçinin elektrik enerjisinin ayrıca sərfini hesablamaq lazımdır.

Cərəyan balansının gəlir mənbəyi elektrolizərdən keçən elektrikin yükünün miqdarıdır. Elektrik yükünün miqdarı kulonometrin katodunun kütləsinə əsasən hesablama yolu ilə təyin olunur.

Balansın itki mənbəyi aşağıdakı proseslərdir:

1) *əsas proses* – reaksiya əsasında – Cl_2 , $NaOH$ və H_2 -nin alınması (27.3);

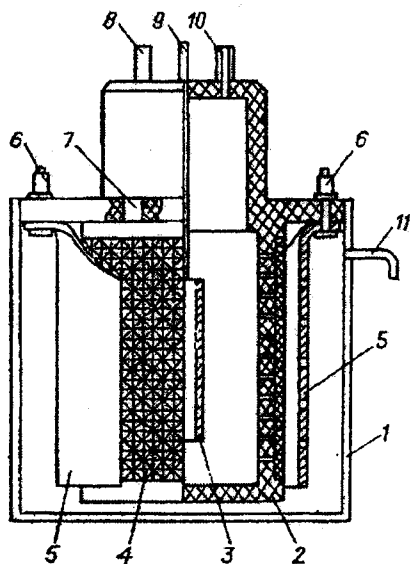
2) *kənar proseslər* – $NaClO$, $NaClO_3$, O_2 -in yaranması, qrafitvari anodlardan istifadə edən zaman yuxarıda verilmiş kənar maddələrdən başqa CO_2 -də əmələ gəlir. Balansı tərtib edərkən yalnız qaza bənzər maddələr nəzərə alınmır.

Qələvi və xlorun yaranmasına sərf olunan cərəyan bu maddələrin yaranma tənliyindən istifadə etməklə və analizin nəticələrinə əsasən qələvinin miqdarını bilməklə hesablanır. (27.4) və (27.5) tənliklərindən görünür ki, 1 mol O_2 və ya CO_2 -nin yaranmasına 4F elektrik (26,8·4 A·saat) sərf olunur. Qaz analizinin əsasında O_2 və CO_2 -nin yaranmasına sərf olunan elektrik yükünün miqdarı hesablanır.

I variant. Filtrli diafraqma metoduna əsasən natrium xloridin elektrolizi

Filtrli diafraqmaya malik elektrolizərin laboratoriya mode-

li (şək. 27.2) iki hissədən ibarətdir: elektrolizerin korpusundan (1) və anod-katod (əsas) blokundan (2), bu blok üzvi şüşədən, elektrolitin axması üçün lazım olan deşiklərə malik yarım silindr şəklində hazırlanmışdır. Silindrin daxilinə cərəyan birləşdiricinin (9) köməyi ilə RTO (3) bərkidilmişdir. Blokun xaricinə asbest parçadan hazırlanmış diafraqma (4) və paslanmayan poladdan hazırlanmış, iki seqment şəklində olan deşikli katodlar (5) bərkidilmişdir. Bu katodlara cərəyanın keçməsi klemm (6) vasitəsilə baş verir. Anod-katod blokunun yuxarı hissəsində vardır: ştuserlər (10) – xlorun aparılması üçün və (8) – elektrolizerin anod fəzasına rassolun (şorabanın) verilməsi üçün, həmçinin deşik (7) – hidrogenin aparılması üçün.



Şək. 27.2. Xlor və qələvin alınması üçün axar elektrolitli elektrolizer: 1 – korpus; 2 – anod-katod bloku; 3 – anod (RTO); 4 – asbest diafraqma; 5 – deşikli katodlar; 6 – katodlara cərəyan aparan klemmlər; 7 – hidrogenin aparılması üçün lazım olan deşik; 8 – rassolun verilməsi üçün lazım olan ştuser; 9 – anoda cərəyan keçirici; 10 – xlorun aparılması üçün ştuser; 11 – elektroşelokların ayrılması üçün ştuser.

Elektrolizerin korpusu üzvi şüşədən və ya viniplastdan hazırlanmış, süzmə ştuserli (11) silindrik qaba bənzəyir. Elektrolizer əlavə 1-də verilmiş sxem üzrə qoşulur. Blok (2) işləməyən halda $NaCl$ məhlulu ilə doldurulmuş ayrıca qaba yerləşdirilir.

İşin qaydası belədir. Elektrolizerin korpusu (1) elektrolitin ölçülmüş miqdarı ilə doldurulur. Axın üçün ştuserin (11) altında katolitin qab-çəni (ölçü silindri) quraşdırılır. Əsas blok (2) aralıq qabdan ehtiyatla keçirilir və korpusa (1) yerləşdirilir. Ştuser (10) $NaCl$ məhlulu ilə doldurulmuş təzyiq yaradan həcm ilə birləşdirilir. Məhlul anolitin sabit səviyyəsini saxlamağı təmin edən sürətlə elektrolizədən buraxırlar. Sürət təzyiq yaradan həcmə kranı vasitəsi ilə idarə edilir. Səviyyə sabit olduqdan sonra cərəyan qoşulur. Cərəyanın qiymətini müəllim, cərəyanın qabarit anod sıxlığından – $0,9-1,4 \text{ kA/m}^2$ – nəticə çıxararaq, təyin edir.

Katolit və anod qazının nümunələri cərəyan qoşulduqdan sonra 30-40 dəq. ərzində analiz üçün seçilir. Təcrübələr 2-3 saat ərzində aparılır, bu zaman katolit və anod qazları 2-3 dəfə analiz edilir.

Seçmə vaxtını qeyd etməklə ölçü silindrinə titr üçün 10 sm^3 nümunələr seçilir. Qələvinin cərəyana görə çıxımı $NaCl$ və $NaOH$ -ın tərkibini təyin edən nəticələr əsasında hesablanır. Bu aşağıda verilmiş metodika üzrə edilir. Xlorun cərəyana görə çıxımı qaz analizinin nəticələri əsasında hesablanır (aşağıdakı metodikaya bax.). Anod qazı nümunəsinin seçmə vaxtı qeyd edilir.

Xlor və qələvinin cərəyana görə çıxımının təyin edilməsi ilə bağlı təcrübələri tərkibində $310 \text{ qr/dm}^3 \text{ NaCl}$ (təcrübə 1) və $200 \text{ qr/dm}^3 \text{ NaCl}$ (təcrübə 2) olan elektrolitlərdə aparılır. Ölçmənin nəticələri və alınmış nəticələr cədvəl 27.1-27.3-də yazılır.

Təcrübə başa çatdıqdan sonra təzyiq yaradan tutumdan rassolun verilməsi dayandırılır, cərəyan açılır. Anod-katod bloku təzyiq yaradan tutumdan ayırır və ayrıca götürülmüş

tutuma keçirilir. Katolit və anolitin həcmi ölçülür və analiz üçün nümunələr seçilir.

Cədvəl 27.1. Elektrik miqdarının balansı

Gəlik, <i>A saat</i>	Mənbənin adlandırılması	Sərf olunma	
		<i>A saat</i>	%
	Qələvinin əmələ gəlməsi: <i>Cl₂</i> <i>O₂</i> <i>CO₂</i> Balansın uyğunsuzluğu		

Cədvəl 27.2. Elektrolizin qazaoxşar maddələrinin tərkibi

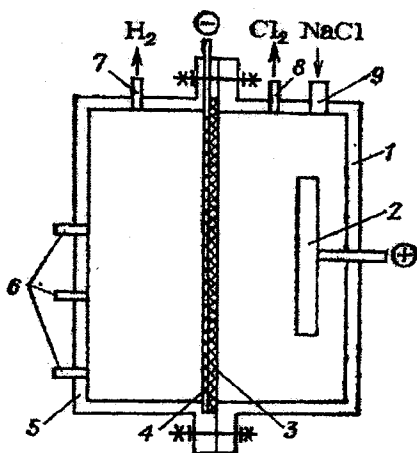
Qaz nümunəsinin nömrəsi	Xlor-qaz nümunəsinin seçim vaxtı, <i>dəq.</i>	Anod qazında həcmi hissə, %		
		<i>Cl₂</i>	<i>O₂</i>	<i>CO₂</i>

Cədvəl 27.3. Axar elektrolitli elektroliz zamanı ölçmələrin məlumatları

Təcrübənin başlanğıcından vaxt, saat	Elektrolitin həcmi, <i>sm³</i>		Anodun sahəsi, <i>m²</i>	Cərəyan sıxlığı, <i>A/m²</i>	Cərəyan <i>I</i> , <i>A</i>	Kulonometrin katodu			Keçən elektrikin miqdarı, <i>A saat</i>	Elektrolizdəki gərginlik, <i>V</i>	Nəzəri əhəmiyyəti	Praktiki əhəmiyyəti	Cərəyana görə çıxım, %	Elektrik enerjisinin xüsusi sərfi, <i>kVt·saat/kq</i>	
	Katod fazası	Anod fazası				Təcrübəyə qədər kütlə, <i>qr</i>	Təcrübədən sonra kütlə, <i>qr</i>	Kütlənin artması, <i>qr</i>						Qələvinin	xlorun

Diafraqmalı elektrolizlərin laboratoriya modeli əvəzinə düz,

paralel, şaquli elektrodlu (şək. 27.3) və ya üfüqi yerləşdirilmiş diafraqma konstruksiyası istifadə oluna bilər.



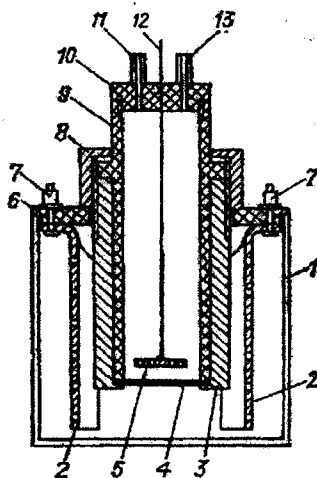
Şək. 27.3. Şaquli müstəvi paralel elektroda malik olan diafraqmalı elektrolizerin sxemi: 1 – anod kamerası; 2 – anod (qrafit və ya RTO); 3 – asbest diafraqması; 4 – şəbəkəli katod; 5 – katod kamerası; 6 – katolitin səviyyəsini idarə etməyə imkan verən elektroşelokların çıxarılması üçün ştuserlər; 7, 8, 9 – hidrogenin, xlorun ayrılması və $NaCl$ məhlulunun verilməsi üçün ştuserlər.

II variant. İon mübadiləli membrana malik olan elektrolizerdə natrium xloridin elektrolizi

Xlor və qələvinin alınması üçün lazım olan elektrolizerin laborator modeli (şək. 27.4) üzvi şüşədən hazırlanmış, deşikli, qapaqlı (6) şüşə qabdır (1). Deşiyə anod bloku qoyulur. Anod bloku membran (4) üçün lazım olan deşikli titan stəkandan (3) ibarətdir, membran flüoroplast vtulkanın (9) və titan qapağın (8) köməyi ilə əlavə edilmiş qayka şəklində bərkidilir və kip bağlanır. Anod blokunun daxilində deşikli anod (5) (RTO) yerləşir.

Vtulka (9) və membran (4) (MF-4 CK) ilə əmələ gələn anod fəzası qapağın (10) köməyi ilə kip bağlanmışdır, bu qapaqda

iki ştuser (rassol (11) ilə doldurmaq üçün və xlorun (13) ayrılması üçün) və titan cərəyan birləşdiricinin (12) bərkidilməsi üçün deşik vardır. Paslanmayan poladdan hazırlanmış iki, deşikli seqment şəklində olan katod (2) qapağa (6) klemma (7) ilə bərkidilir.



Şək. 27.4. Xlor və qələvinin alınması üçün ion mübadiləli membrana malik elektrolizer: 1 – korpus; 2 – deşikli katodlar; 3 – titan stəkan; 4 – ion mübadiləli membran; 5 – deşikli anod (RTO); 6 – qapaq; 7 – cərəyan keçiricisinin katodlara klemmaları; 8 – titan qapaq; 9 – flüoroplastik vtulka; 10 – qapaq; 11 – rassolla doldurmaq üçün ştuser; 12 – anoda cərəyan keçiricisi; 13 – xlorun ayrılması üçün ştuser

Elektrolizerin korpusu $0,1-0,5 \text{ mol/dm}^3$ qatılıqlı NaOH məhlulu ilə doldurulur. Anod fəzası rassolun ölçülmüş miqdarı ilə doldurulur, ştuser (11) kip bağlanır, elektrolizer sxemə qoşulur (bax: əlavə I) və cərəyan buraxılır, bu zaman cərəyanın qabarit anod sıxlığı 1 kA/m^2 qəbul olunur. Təcrübə 3-4 saat aparılır. Hər 1 saatdan bir cərəyan açılır və kulonometrin katodunun çəkisinin artmasına əsasən keçən elektrik yükünün miqdarı təyin edilir; qələvi və xloridin miqdarına aid analiz üçün katolit nümunəsi də götürülür (bax: aşağıdakı me-

todikaya). $NaOH$ -in cərəyana görə çıxımı aşağıdakı formulla hesablanır:

$$CC_{NaOH} = \frac{c_{NaOH} V_{kat}}{m_{NaOH}} \cdot 100.$$

Burada c_{NaOH} – $NaOH$ -in analiz əsasında təyin olunmuş qatılığıdır, mol/dm^3 ; V_{kat} – katolitin həcmidir, dm^3 ; m_{NaOH} – $NaOH$ -in nəzəri miqdarıdır, mol.

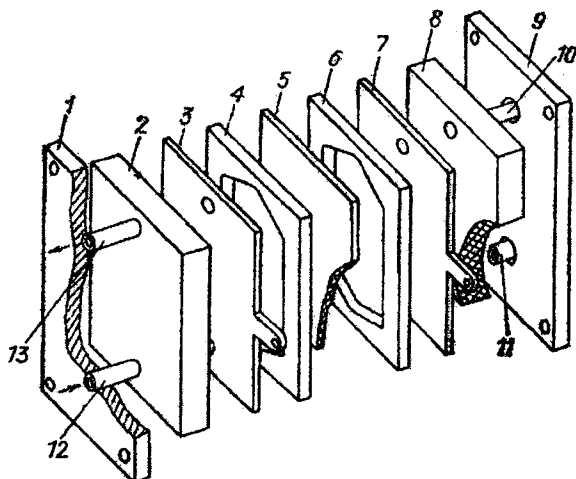
Sonra isə yenidən cərəyan qoşulur və anod qazları büretkaya yığılır; qazın seçilmə vaxtı qeyd edilir. Cl_2 və O_2 -nin tərkibinə aid olan qaz qarışığının analizini və cərəyana görə çıxımın hesablanması aşağıda verilmiş metodikaya əsasən aparılır. Təcrübələrin nəticələri cədvəl 27.1, 27.2 (bax: I variant) və cədvəl 27.4-də yazılır.

Cədvəl 27.4. Cərəyana görə çıxımın təyin edilməsindən alınan məlumatlar

Ölçü nömrəsi	Cərəyan, A	Gərginlik, B	Zaman müddətləri, saat	Katolitdə $NaCl$ -un təyini			Katolitdə $NaOH$ -in qatılığı, C_{NaOH} – mol/dm^3	CC_{NaOH} , %	CC_{Cl_2} , %
				$AgNO_3$, 0,1 M məhlulunun həcmi, sm^3	Titrlənmə üçün elektrolitin həcmi, sm^3	C_{NaCl} , mol/dm^3			

Xlor və qələvinin cərəyana görə çıxımının təyini ilə bağlı olan təcrübələr yuxarıda göstərilmiş şərtlər daxilində, aşağıdakı tərkibli elektrolitlərdə aparılır: 30 qr/dm^3 $NaCl$ (təcrübə 1), 300 qr/dm^3 $NaCl + HCl$ (2,5-3 pH-lı məhlul) (təcrübə 2), 200 qr/dm^3 $NaCl$ (təcrübə 3).

İon mübadiləli membrana malik olan natrium xloridin elektrolizi üçün dairəvi və ya düzbucaqlı kəsikli şəbəkəyə malik filtr-preslənmiş konstruksiyanın elektrolizerini tətbiq etmək olar (şək. 27.5). Elektroliz prosesində anolit və katolitin dövr etməsi nasoslarla həyata keçirilir.



Şək. 27.5. Filtr-pres, membranlı elektrolizerin sxemi: 1, 9 – dartılıb çıxarılmış lövhələr; 2,8 – ştuserli uc lövhələr; 3 – anod; 4 – anod şəbəkəsi; 5 – ion mübadiləli membran; 6 – katod şəbəkəsi; 7 – katod; 10, 11 – katolitin dövr etməsi üçün ştuserlər; 12,13 – anolit dövr etməsi üçün ştuserlər. Sıxlaşdırılmış ara qatlar və dartılıb çıxarılmış millər göstərilməmişdir.

Elektrolizerlər və qaz analizatoru sorucu şkafta quraşdırılmalıdır. Elektrolizədən ayrılan xlorun atmosfərə düşməsinin qarşısını almaq üçün onu NaOH məhlulundan barbotirə etmək lazımdır.

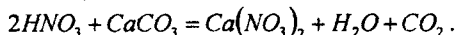
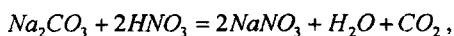
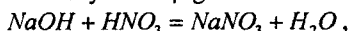
Elektrolit və qazların analizi

Elektrolitin analizi. Elektrolitdə $NaCl$ və $NaOH$ -in tərkibi müəyyən edilir. Damcıtokənlə 2 sm^3 katolit ayrılır, 100 sm^3 -luq ölçü kolbasına köçürülür və nişana qədər distillə olunmuş su ilə durulaşdırılır. Ölçü kolbasından $NaOH$ -in qatılığını təyin etmək üçün hərəsi 20 sm^3 -luq olan iki

nümunə və $NaCl$ -un qatılığını təyin etmək üçün isə hərəsi 10 sm^3 -luq olan iki nümunə götürülür.

Qələvinin təyini. Hər bir nümunəyə bir neçə damcı fenolftalein əlavə edilir və moruğu rəng itənə qədər $0,1 \text{ M } NaCl$ məhlulu ilə titrlənir. Qələvinin tərkibi hesablanır (C_{NaOH} , mol/dm^3).

Natrium xloridin təyini. Məhlulun tərkibində olan $NaOH$ və Na_2CO_3 titrləməyə mane olduğundan $NaCl$ -un analizi onunla mürəkkəbləşir. Bunu aradan qaldırmaq üçün məhlul $0,1 \text{ M } HNO_3$ -lə neytrallaşdırılır. Turşunun artığı, həmçinin xloridin təyininə mane olanlar bərk $CaCO_3$ -lə neytrallaşdırılır. Baş verən reaksiyaları aşağıdakı tənliklərlə ifadə etmək olar:



Neytrallaşma üçün lazım olan HNO_3 və $CaCO_3$ -ün miqdarı hesablanan zaman aşağıdakı hesablamalar həyata keçirilir. $1 \text{ qr } NaOH$ -in neytrallaşması üçün

$$\frac{HNO_3}{NaOH} = \frac{63}{40} = 1,575 \text{ qr } HNO_3$$

və yaxud

$$\frac{1,575}{0,0063} = 250 \text{ sm}^3 \text{ } 0,1 \text{ M } HNO_3.$$

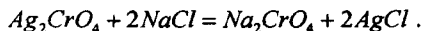
tələb olunur. Katolitdəki $NaOH$ -in qatılığı elektrolizin müddətindən asılı olaraq $0,15$ -dən $1,5 \text{ mol/dm}^3$ -a kimi və ya $0,006$ -dan $0,06 \text{ qr/sm}^3$ -a kimi dəyişir. Titrləmə üçün götürülmüş 10 sm^3 -luq nümunənin tərkibində $2 \cdot 10/100 = 0,2 \text{ sm}^3$ katolit və ya $0,0012$ - $0,012 \text{ qr } NaOH$ vardır ki, onun neytrallaşması üçün $0,30$ - $3,0 \text{ sm}^3 \text{ } 0,1 \text{ M } HNO_3$ tələb olunur.

$1 \text{ sm}^3 \text{ } 0,1 \text{ M } HNO_3$ -ün neytrallaşması üçün

$$0,0063 \cdot 100/125 = 0,005 \text{ qr } CaCO_3$$

tələb olunur.

Neytrallaşmadan sonra xloridin tərkibi müəyyən edilir. Bunun üçün məhlula dörd damcı K_2CrO_4 indikatoru əlavə edilir və narıncı rəngli çöküntü itənə qədər daima çalxalamaqla $0,1 \text{ M } AgNO_3$ məhlulu ilə titrlənir. Titrlənmə zamanı $AgCl$ (ağ rəngli) və Ag_2CrO_4 (narıncı rəngli) çöküntülər əmələ gəlir. Qarışdırma zamanı Ag_2CrO_4 -ə nisbətən $AgCl$ kifayət qədər pis həll olur. Buna görə də məhlulda $NaCl$ qalmışsa, titrləmənin əvvəlində alınmış gümüş xromat yox olur:

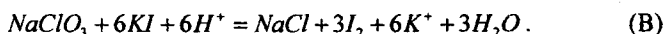
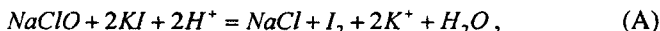


Dayanıqlı narıncı çöküntü yalnız o zaman yaranır ki, bütün natrium xlorid $AgNO_3$ -lə reaksiyaya girsin. $NaCl$ -un qatılığı (mol/dm^3) aşağıdakı düsturla təyin edilir:

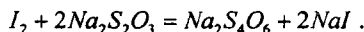
$$c_{NaCl} = \frac{(V_{AgNO_3} - 0,2)c_{AgNO_3}}{V} .$$

Burada V_{AgNO_3} – titrlənməyə sərf olunan 0,1 M $AgNO_3$ məhlulunun həcmi, sm^3 ; c_{AgNO_3} – $AgNO_3$ -ün qatılığı, mol/dm^3 ; V – titrləmə üçün götürülmüş elektrolitin həcmi (10 sm^3 məhlul və ya 0,2 sm^3 elektrolit), sm^3 ; 0,2 – K_2CrO_4 -lə bağlı olan 0,1 M $AgNO_3$ məhlulunun həcmidir, sm^3 .

Hipoxloridin və natrium xloratin təyini. $NaClO$ və $NaClO_3$ -ün tərkibinin təyin olunması yodometrik üsulla aparılır, bu üsul kalium yodidinin turşulaşmasına əsaslanmışdır:



Ayrılmış yod natrium tiosulfat məhlulu ilə titrlənir:



(A) və (B) reaksiyalarını müqayisə edən zaman görünür ki, birinci halda reaksiya zəif turş mühitdə gedə bilər, ikinci halda isə turşunun artıq olması vacibdir. Buna görə də $NaClO$ sirkə turşusu mühitində, $NaClO_3$ isə xlorid turşusu mühitində təyin edilir.

10-20 sm^3 katolit damcıtokənlə götürülür və iki 250 sm^3 -luq konik formalı kolbaya tökülür, 10 sm^3 KI məhlulu əlavə edilir (10%). $NaClO$ -nun analizi üçün kolbalardan birinə 10 sm^3 buzlu CH_3COOH tökülür, tıxacla bağlanır və qaranlıq yerdə 10-15 dəq. saxlanır. Ayrılmış yod 0,05 M tiosulfat məhlulu ilə qəhvəyi rəngdən (sarı rəngdən – aktiv xlor az olduqda) açıq sarı rəngə keçənə qədər titrlənir. 0,5 sm^3 nişasta məhlulu əlavə edilir və məhlul rəngsiz olana kimi titrləmə davam etdirilir. $NaClO$ -un qatılığı (qr/dm^3) aşağıdakı düsturla təyin edilir:

$$c_{NaClO} = \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V} \cdot 0,00186 \cdot 1000 .$$

Burada $V_{Na_2S_2O_3}$ – dəqiq 0,05 M $Na_2S_2O_3$ məhlulunun titrlənməyə sərf olunan həcmidir, sm^3 ; 0,00186 – $NaClO$ -nun 1 sm^3 0,05 M $Na_2S_2O_3$ məhlulunun kütləsinə ekvivalent kütləsidir, qr ; V – məhlulun analiz üçün götürülmüş həcmidir, sm^3 .

$NaClO_3$ -ün analizi üçün götürülmüş nümunə olan kolbaya 20 sm^3 HCl

tökülür (sıxlığı $1,19 \text{ qr/sm}^3$), kolbanı bağlayıb qaranlıq yerdə 10-15 dəq. saxlayırlar. Ayrılmış yod $0,05 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulu ilə rəngin açıq sarı rəngə keçməsinə qədər titrlənir. $0,5-1 \text{ sm}^3$ nişasta məhlulu əlavə edilir və göy rəng itənə kimi titrlənir.

Əgər elektrolitdə NaClO varsa, onda o, NaClO_3 ilə birlikdə titrlənir. Bu halda NaClO_3 -ün qatılığı (qr/dm^3) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$c_{\text{NaClO}_3} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 0,00089 \cdot 1000}{V} - 0,48 c_{\text{NaClO}}$$

Burada $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – titrlənməyə sərf olunan, dəqiq $0,05 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulunun həcmi, sm^3 ; $0,00089$ – NaClO_3 -ün 1 sm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulunun 1 sm^3 -a ekvivalent olan kütləsi, qr; V – analiz üçün götürülmüş məhlulun həcmidir, sm^3 ; c_{NaClO} – NaClO -nun əvvəlki analizdə tapılmış qatılığı; $0,48$ – NaClO -nun NaClO_3 -ə təkrar hesablanması əmsəlidir.

Birinci varianta görə alınmış məlumatlara əsasən NaOH -in cərəyanı görə çıxımı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$C\dot{C} = \frac{c_{\text{NaOH}} \omega F}{I} \cdot 100.$$

Burada c_{NaOH} – NaOH -in qatılığı, mol/dm^3 ; ω – elektrolizədən katolitin süzülüb axma sürəti, dm^3/saat ; I – cərəyanın gücüdür, A .

Ayrıma dərəcəsi – K -ni (NaCl -un qələviyə çevrilən mollarının sayının NaCl -un elektrolizə daxil olan mollarının sayına nisbəti) aşağıdakı düsturla təyin edilir:

$$K = \frac{1,46 c_{\text{NaOH}}^k}{1,46 c_{\text{NaOH}}^k + c_{\text{NaCl}}^k}$$

Burada c_{NaOH}^k və c_{NaCl}^k – müvafiq olaraq katolitdəki NaOH və NaCl -un qatılıqları, qr/dm^3 ; $1,46$ – 1 qr NaOH -in alınması üçün vacib olan NaCl -un nəzəri miqdarıdır [(27.3) tənliyinin stexiometriyasına əsasən], qr .

Ayrıma dərəcəsi elektrolizə rəssolun verilmə sürətindən və NaCl -un rəssoldakı qatılığından asılı olduğundan, o, həmçinin bu düsturla da təyin oluna bilər:

$$K = \frac{1,46}{V_p c_{\text{NaCl}}^p}$$

Burada V_p – 1 qr NaOH -in hazırlanmasına sərf olunan rəssolun həcmi (rəssola görə sərf olunma əmsəli), dm^3 ; c_{NaCl}^p – rəssolda NaCl -un qatılığıdır, qr/dm^3 .

Cl_2 , CO_2 və O_2 -nin tərkibinə görə qazın analizi və xlorun cərəyana görə çıxımının hesablanması. Qazın analizi üçün Orsun aparatından istifadə edilir. Üç hopdurma qabı özündə aşağıdakı məhlulları saxlayır: natrium hiposulfid (Cl_2 -ni təyin etmək üçün), 33 %-li KOH məhlulu (CO_2 -ni udmaq üçün) və piroqallolun qələvi məhlulu (O_2 -ni udmaq üçün). Qaz qarışığının komponentlərinin təyin olunma ardıcılığına ciddi riayət etmək vacibdir: əvvəlcə Cl_2 -ni, sonra isə CO_2 və O_2 -ni hopdururlar. Bu ardıcılığın pozulması səhv nəticələrə səbəb olur, belə ki, piroqallolun qələvi məhlulu CO_2 -ni, KOH məhlulu isə xloru udur. Rezervuardakı anod qazını Cl_2 və CO_2 -ni təyin etmək üçün lazım olan qablara 6 dəfədən az olmayaraq, O_2 -ni təyin etmək üçün lazım olan qablara isə 12 dəfədən az olmayaraq keçirmək vacibdir.

Qaz rezin borunun köməyi ilə elektrolizədən büretkaya keçirilir, büretkanın aşağı ucu $NaCl$ -un doymuş məhlulu ilə doldurulmuş qaba salınır. Rezin borunun uclarından biri büretkanın altında yerləşdirilmişdir, ikincisi isə elektrolizerin anod fəzası ilə birləşdirilmişdir. Qaz qabarcıqları büretkadan mayeni sıxışdırıb çıxarır. Qazın götürülmə vaxtı təyin edilir. Büretkada 80-90 sm^3 qaz yığıldıqda, rezin boru büretkanın altından uzaqlaşdırılır, büretkanın yuxarı kranı açılır və bərabərləşdirici şüşənin köməyi ilə qaz qazanalizatorunun ölçü büretkasına sorulur, büretka qabaqcadan $NaCl$ -un doymuş məhlulu ilə doldurulur.

Bütün hopdurucu qablarda maye bərabərləşdirici şüşənin köməyi ilə kapillyarların nişanı səviyyəsində qabaqcadan quraşdırılmalıdır, kapillyarlar paylaşdırıcı tiftiklə xəbər vermək üçün istifadə olunur. Analizdən qabaq paylaşdırıcı tiftik hava qalmamalıdır. Bunun üçün onun daxilindən 15-20 sm^3 analiz olunacaq qaz keçirilir və atmosferə buraxılır. Qazların udulması qurtardıqdan sonra onlardan hər birinin həcmi ölçü büretkasında və bərabərləşdirici şüşədə mayenin bərabər səviyyələrində ölçülür. Qazların həcmi (sm^3) aşağıdakı düsturlarla hesablanır:

$$V_{Cl_2,an} = V_0 - V_1; \quad V_{CO_2,an} = V_1 - V_2; \quad V_{O_2,an} = V_2 - V_3.$$

Burada V_0 – analiz üçün götürülmüş qazın həcmi; V_1 – Cl_2 udulduqdan sonra qalan qazın həcmi; V_2 – CO_2 udulduqdan sonra qalan qazın həcmi; V_3 – O_2 udulduqdan sonra qalan qazın həcmidir.

Analiz yerinə yetirilərkən hopdurucu məhlullar tiftiyə və ya ölçü büretkasına düşməməlidir.

Xlorun cərəyana görə çıxımı qazın həqiqi analizinin nəticələri əsasında hesablanır, bu nəticələr isə elektrolizerin anod fəzasından xlor-qaza düşən havanın çıxılması sayəsində alınır. Havasız qarışıqda təkrar hesablamalar havada N_2 -nin 3,76 həcminə O_2 -nin 1 həcmi üçün uyğun gəlməsini nəzərə almaqla aparılır. Onda:

$$V_{Cl_2} = \frac{V_{Cl_2,an} \cdot 100}{100 - [(V_{N_2}/3,76) + V_{N_2}]} ; \quad V_{O_2} = \frac{[V_{O_2,an} - (V_{N_2}/3,76)] \cdot 100}{100 - [(V_{N_2}/3,76) + V_{N_2}]} ;$$

$$V_{CO_2} = \frac{V_{CO_2,an} \cdot 100}{100 - [(V_{N_2}/3,76) + V_{N_2}]} .$$

Burada $V_{Cl_2,an}$, $V_{CO_2,an}$, $V_{O_2,an}$ – analiznin nəticələrinə görə Cl_2 , CO_2 və O_2 -nin həcmnin hissələri, %; V_{N_2} – analizdən sonra qalan qazın həcmnin hissəsidir, %.

(27.1), (27.4) və (27.5) tənliklərindən görünür ki, O_2 -nin bir hissə həcmnin yaranmasına sərf olunan elektrik yükünün miqdarı qədər Cl_2 -nin iki həcmnin yaranmasına sərf olunan elektrik yükünün miqdarı tələb olunur, CO_2 -nin bir həcmi isə O_2 -nin bir həcmindən alınır.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə almaqla, xlorun cərəyana görə çıxımı aşağıdakı düsturla hesablanır:

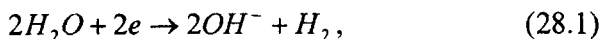
$$CC_{Cl_2} = \frac{V_{Cl_2}}{[V_{Cl_2} + 2(V_{O_2} + V_{CO_2})]} \cdot 100 .$$

RTO-lu xloridlərin elektrolizi zamanı CO_2 -nin yaranması (27.5) tənliyində əsasən baş vermiş və CC_{Cl_2} -nin hesablanması üçün olan ifadə sadələşir:

$$CC_{Cl_2} = \frac{V_{Cl_2}}{(V_{Cl_2} + 2V_{O_2})} \cdot 100 .$$

İŞ №28. NATRİUM HİPOKLORİDİN VƏ XLORATIN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

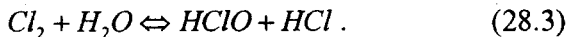
Natrium xlorid məhlulunun diafraqmasız elektrolizerdə elektrolizi zamanı bərk katod üzərində hidrogen:



Anod üzərində isə xlor ayrılır:

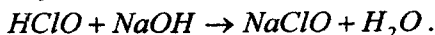


Xlorun su reaksiyasında zəif dissosiasiya olunan hipoxlorid turşusu alınır:

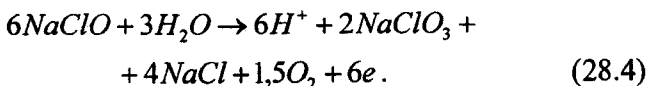


(28.1) tənliyindən görüldüyü kimi, katodda $NaOH$ -in

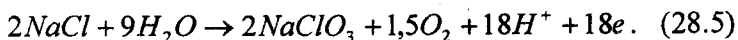
yığılması baş verir. Diafraqma olmadıqda qələvi $HClO$ ilə qarşılıqlı təsirdə olub, yaxşı dissosiasiya oluna bilən duz – natrium hipoxlorid yaranır:



Elektrolitdə ClO^- ionlarının çox yığılması səbəbindən onların anoda köçməsi artır. Belə ki, ClO^- ionları Cl^- ionlarına nisbətən daha az müsbət potensiallarda oksidləşir, onda anodda (28.2) reaksiyası ilə yanaşı natrium xloratın əmələ gəlməsi reaksiyası da baş verir:

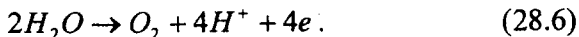


Anodda gedən yekun reaksiya aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:



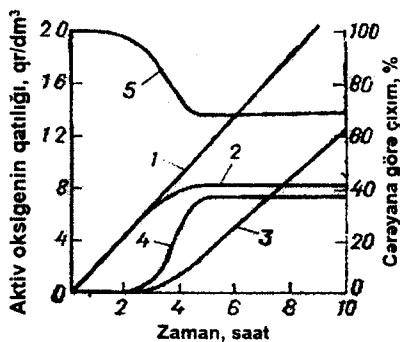
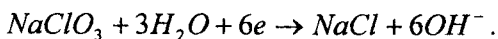
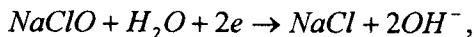
18F elektrik yükündən $NaClO_3$ -ün əmələ gəlməsinə 12F, O_2 -nin ayrılmasına isə 6F sərf olunur. Elektrik yükünün bu hissəsi faydasız sərf olunur, belə ki, (28.4) reaksiyası üzrə gedən proses məhlulda artıq əvvəlcədən olan aktiv oksigenin yalnız formasının dəyişməsinə səbəb olur. Beləliklə, bu şərtlər daxilində $NaClO_3$ -ün cərəyan üzrə nəzəri çıxımı 66,6 % təşkil edir.

Qaz halında oksigenin yaranması təkcə (28.4) reaksiyası üzrə deyil, həm də (28.6) anod reaksiyası üzrə baş verə bilər:



Deməli, diafraqmasız natrium xloridin neytral məhlullarının elektrolizi zamanı anodda baş verən reaksiyaların əsas məhsulları $NaClO$, $NaClO_3$, O_2 və Cl_2 -nin izi olacaqdır. Elektrolizin yuxarıda göstərilmiş maddələrinin qatılığının və cərəyana görə çıxımının zamandan asılı olaraq dəyişməsi şəkl. 28.1-də təsvir olunmuşdur. Əgər elektroliz zamanı oksigen

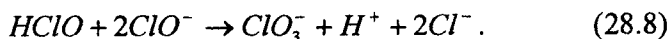
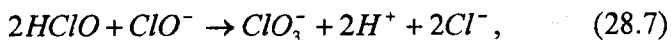
qaz şəklində ayrılmasaydı, onda onun birləşmiş formada miqdarı xətti olaraq artardı (1). Elektrolizin başlanğıcında cərəyan yalnız $NaClO$ -nun yaranmasına (əyri 2) sərf olunur və müəyyən müddətdən sonra elektrolitdə $NaClO_3$ -ün nəzərə çarpacaq miqdarı (əyri 3) əmələ gəlməyə başlayır. Prosesin başlanğıcında qaz halında oksigen çox az miqdarda ayrılır (əyri 4), lakin sonra onun ayrılması intensiv olur. Bu zaman $NaClO$ -nun qatılığının artımı zəifləyir və tezliklə tamamilə dayanır, lakin $NaClO_3$ -ün qatılığı artır. (5) Əyrisi $NaClO$ və $NaClO_3$ halında əlaqəli olan aktiv oksigenin cərəyana görə çıxımının zamana görə dəyişməsinə göstərir. Əsas proseslərdən başqa elektrodlarda və məhlulun həcmində bir neçə kənar reaksiyalar da gedir. Digər tərəfdən, katodda natrium hipoxloridin və xloratın reduksiya olunması da baş verə bilər:



Şək. 28.1. Oksigenin qatılığının və cərəyana görə çıxımının zamana görə dəyişməsi: 1 – aktiv oksigenin nəzəri qatılığı; 2 – natrium hipoxloriddə aktiv oksigenin qatılığı; 3 – natrium xloratda aktiv oksigenin qatılığı; 4 – qaz halında oksigenin cərəyana görə çıxımı; 5 – natrium hipoxloridi və xloratı halında əlaqələnməmiş aktiv oksigenin cərəyana görə çıxımı.

Bu hadisənin qarşısını almaq üçün elektrolitə natrium bixromat və ya kalsium xlorid əlavə edilir. Müasir fərziyyələrə əsasən natrium bixromatın daxil edilməsi katodun səthi üzərində ClO^- ionlarının udulmasını çətinləşdirir, lakin kalsium xloridin əlavə edilməsi katod üzərində kalsium hidroksid təbəqəsinin yaranmasına səbəb olur, bu təbəqə isə diafraqma rolunu oynayır və katodda $NaClO$ -nün reduksiya olunmasına mane olur.

Elektrolitdə aşağıdakı kimyəvi reaksiyalar da gedə bilər:



Hal-hazırda hesab olunur ki, natrium xloridin suda məhlulunun elektrolizi zamanı $NaClO_3$ təkcə elektrokimyəvi yolla deyil, həmçinin kimyəvi reaksiya əsasında da əmələ gəlir. Hipoxloridin (28.4) reaksiyası üzrə xlorata anod oksidləşməsinin sürəti diffuziya layında xlorun (28.3) hidrolizinin sürəti ilə təyin olunduğundan, hipoxloridin müqayisə olunacaq qədər aşağı qatılıqlarında $NaClO_3$ -ün əmələ gəlməsi əsasən (28.7) və (28.8) kimyəvi reaksiyaları üzrə baş verir. $pH > 7$ olduqda ClO^- -nin qatılığı anodun səthinin yanında əhəmiyyətli dərəcədə çoxalır və xloratın yaranmasında elektrokimyəvi reaksiyanın təsiri artır.

Xloratın çıxımı nöqtəyi-nəzərindən optimal variant pH 6,7-6,8-dir; bu şərtlər daxilində xlorat əksər hallarda ClO^- -nin və $NaClO$ -nün iştirakı ilə gedən kimyəvi reaksiyalara görə yaranır. ClO^- və $NaClO$ pH 6,7-6,8 olduqda məhlulda müqayisəli qatılıqlarda iştirak edilir. (28.7) və (28.8) reaksiyalarının sürəti temperatur yüksəldikdə də əhəmiyyətli dərəcədə artır.

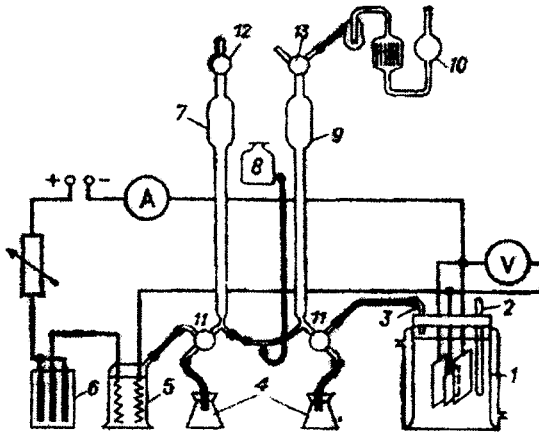
Beləliklə, $NaClO$ -nün əksər hissəsinin $NaClO_3$ -ə kimyəvi çevrilməsini həyata keçirən şərtlər daxilində proses gedən zaman (28.4) reaksiyası üzrə O_2 -nin yaranmasına sərf olunan

cərəyanın itkisi əhəmiyyətli dərəcədə aşağı düşür, cərəyana görə çıxım isə güclü artır.

İşin məqsədi – natrium hipoxloridin və xloratın cərəyana görə çıxımına elektrolizin şərtlərinin təsirini öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Elektroliz istilik mübadiləli köynəyə və cilalanmış qapağa malik şüşə, silindrik qabda (1) aparılır (şək. 28.2). Qapağın mərkəzinə şüşə borucuq bərkidilmiş, borucuğa isə sahəsi təxminən 8 sm^2 olan hamar platin lövhəcik qaynaq edilmişdir. Bu lövhəcik anod rolunu oynayır.



Şək. 28.2. Natrium hipoxlorid və xloratın alınması prosesinin tədqiqi üçün qurğunun sxemi: 1 – elektrolizer; 2 – elektrolitin nümunələrinin seçilməsi üçün borucuq; 3 – qazın çıxımı üçün borucuq; 4 – qazın çıxımının yoxlanılması üçün kolbalar; 5 – qaz kulonometri; 6 – mis kulonometri; 7 – gurldayıcı qaz qarışığının yığılması üçün büretka; 8 – səviyyəbərabərləşdirici qab; 9 – elektrolizərdən olan qazın yığılması üçün büretka; 10 – Hempel damcıçökəni (pipetkəsi); 11 – iki vəziyyətli kran; 12 – bir vəziyyətli kran; 13 – üç vəziyyətli kran

Eyni qayda ilə anodun hər iki tərəfinə iki platin katod bərkidilmişdir. Qapaqdan elektrolitin nümunələrinin seçilməsi

üçün şüşə borucuq (2) və qazayırıcı borucuq (3) keçirilmişdir. Elektroliz zamanı borucuq (2) elektrolizerin demək olar ki, dibinə kimi elektrolitə yüklənmişdir.

Elektrolizer elektrik sxeminə qaz kulonometri (5) vasitəsilə ardıcıl olaraq qoşulur, qaz kulonometri (5) 10%-li qələvi məhlulu ilə doldurulmuş, iki nikel elektrodlu, kip bağlanmış şüşə qabdan ibarətdir. Təcrübə zamanı kulonometr və elektrolizerdən ayrılan qazlar qazayırıcı borucuqların və iki vəziyyətli kranların (11) sistemindən keçirilərək, iki qaz büretkaya (7) və (9) yığılır. Büretka (7) və (9) ümumi bərabərləşdirici qabla (8) birləşdirilmişdir.

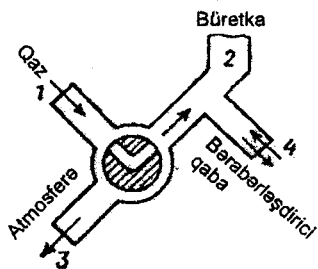
Şək. 28.3-də iki vəziyyətli kranın (11) sxematik şəkli göstərilmişdir. (1-2) halında elektrolizerdən olan qaz büretkaya daxil olur, (1-3) halında isə büretkanı keçərək, atmosfərə atılır. 1-3 halında kranın quraşdırılmasının düzgünlüyü qaz qabarcıqları vasitəsilə yoxlanılır, qabarcıqlar kolbaya (4) tökülmüş suyun layından keçərək, qazayırıcı borucuqdan (3) keçir (bax: şək. 28.2).

Büretkanın (7) yuxarı hissəsində guruldayıcı qazı yığmaq üçün bir vəziyyətli kran (12) vardır, bu kran büretka su ilə dolduqda açılır, büretkanın (9) yuxarı hissəsində isə elektrolizerdən olan qazı yığmaq üçün üç vəziyyətli kran (13) vardır.

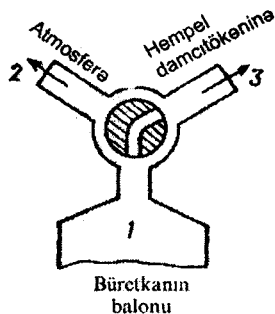
Üç vəziyyətli kranın (13) sxemi şək. 28.4-də təsvir olunmuşdur. Büretkanı (9) su ilə doldurduqda kranı (1-2) halına, qaz büretkadan Hempel damcıökəninə (10) keçdikdə və əksinə, (1-3) halına, Hempel damcıökəninə piroqalol məhlulunun səviyyəsini bərabərləşdirdikdə (1-3) halına qoyulur. Hempel damcıökəninə məhlulun səviyyəsini izləmək və məhlulun büretkaya gedən birləşdirici borucuğa düşməsinə yol verməmək vacibdir.

İşə başlamazdan əvvəl elektrolizer elektrolitlə doldurulur. İki vəziyyətli kranlar (1-3) halına qoyulur. Qaz büretkaları bərabərləşdirici qab (8) vasitəsilə su ilə doldurulur. Vacib oldu-

q 1'a, elektrolizerin köynəyindən elektroliti soyutmaq üçün soyuq su buraxmaq olar.



Şək. 28.3. İki vəziyyətli kranın sxemi



Şək. 28.4. Üç vəziyyətli kranın sxemi

Tapşırıqda göstərilmiş cərəyanın qiyməti bütün təcrübə ərzində dəyişilməz saxlanılır. Təcrübənin müddəti, ölçülərin və analizlərin tezliyi də tapşırıqda verilir. Məsələn, cərəyan 2,5 A-ə bərabər olduqda qaz analizi hər 40 dəq. bir aparılır, lakin elektrolitin $NaClO$ və $NaClO_3$ -ün tərkibinə aid olan analizi hər 1 saatdan bir aparılır, təcrübənin ümumi müddəti təxminən 6 saat olur. Qazın nümunələrini götürmək üçün iki vəziyyətli kranları (11) eyni zamanda (1-3) halından (1-2) halına keçirilir (bax: şək. 28.3). Büretka (7) demək olar ki, tam doludundan sonra kranları (11) yenidən (1-3) halına keçirilir, (1-3) halı qazın atmosfərə atılmasına uyğundur. Büretkalarda olan qazın həcmnin ölçülməsi zamanı bərabərləşdirici qabda suyun səviyyəsi baxılan büretkadakı suyun səviyyəsi ilə uyğunlaşmalıdır.

Elektrolizərdən götürülmüş, oksigen və hidrogendən ibarət olan qaz qarışığı 5 dəqiqəliyə büretkadan (9) Hempel damcıökəninə keçirilir və sonra əksinə qaytarılır. Həcmlərdəki fərq oksigenin həcmi təşkil edəcək, qalanı isə hidrogen olur.

Elektrolit nümunələri 1 sm^3 -luq damcıökən vasitəsilə bo-

rucuqdan (2) keçirilməklə seçilir.

Nümunələrin seçim momenti üçün olan qaz analizinin məlumatlarına əsasən xlorun oksigenli birləşmələrinin cərəyana görə yekun çıxımı hesablanır. Məsələn, 75 sm^3 qaz kulonometr-dən ($50 \text{ sm}^3 \text{ H}_2$ və $25 \text{ sm}^3 \text{ O}_2$) və 55 sm^3 qaz elektrolizerdən ($40 \text{ sm}^3 \text{ H}_2$ və $15 \text{ sm}^3 \text{ O}_2$) yığılmışdır. Cərəyana görə çıxım və ya, başqa sözlə, elektrolizerdə hidrogenin yaranmasına sərf olunan elektrik yükünün miqdarı $40 \cdot 100 / 50 = 80 \%$, oksigenin yaranmasına isə sərf olunan elektrik miqdarı $15 \cdot 100 / 25 = 60 \%$ təşkil edir. Deməli, bu halda keçən elektrikin 40% -i NaClO və NaClO_3 -ün sintezinə, 20% -i isə onların reduksiyasına sərf olunur. Buradan xlorun oksigenli birləşmələrinin cərəyana görə yekun çıxımı alınır: $40 - 20 = 20 \%$.

Faradey qanununa müvafiq olaraq elektrolit nümunələrinin titrlənməsinin məlumatlarına əsasən natrium hipoxloridin və xloratın cərəyana görə çıxımını ayrı-ayrı hesablamaq olar.

Xlorat kimyəvi və elektrokimyəvi yolla yarandığından, elektrokimyəvi reaksiyanın payının hesablanması üçün aşağıdakı formuldən istifadə etmək olar:

$$CC_{e.k} = \frac{CC_{\text{ClO}_3, n}}{CC_{\text{O}_2, n}} (100 - CC_{\text{üm}} - CC_{\text{Cl}_2}).$$

Burada $CC_{\text{üm}}$ – elektrokimyəvi və kimyəvi reaksiyalarda xloratın cərəyana görə ümumi çıxımı, %; CC_{Cl_2} – xlorun cərəyana görə çıxımı, %; $CC_{\text{ClO}_3, n}$ və $CC_{\text{O}_2, n}$ – (28.5) reaksiya tənliyinə uyğun olaraq xloratın və oksigenin cərəyana görə nəzəri çıxımıdır, %.

(28.7) və ya (28.8) kimyəvi reaksiyalarına əsasən yaranan xloratın hissəsi:

$$\delta_k = CC_{\text{üm}} - CC_{e.k}.$$

5 saatdan sonra (cərəyan $2,5 \text{ A}$ olduqda) elektrolizərə damcıtökəndən qatılaştırılmış duzlu turşunun elə miqdarı (hesab-

lamaya görə) tökülür ki, elektrolitdə olan natrium hipoxloridin üçdə biri hipoxlorid turşusuna keçsin. Turşu əlavə edildikdən sonra qazın iki analizini (15 dəqiqədən sonra və 1 saatdan sonra) və elektrolitin bir analizi də yerinə yetirilir. Sonra isə cərəyan açılır.

Təcrübəyə qədər və sonra mis kulonometrin katodunu analitik tərəzidə çəkilir. $NaClO$ və $NaClO_3$ -ün tərkibi iş №27-də verilmiş metodikaya əsasən təyin edilir. Bütün eksperimental məlumatları cədvəl 28.1-də, hesablamaların nəticələrini isə cədvəl 28.2-də yazılır.

İş bir neçə təcrübədən ibarətdir, təcrübələrin hər birində $NaClO$, $NaClO_3$ -ün qatılıqlarının və cərəyanə görə çıxımının zamana görə dəyişməsi elektrolizin aşağıda verilmiş şərtləri daxilində öyrənilir. Bütün təcrübələrdə elektrolit özündə $250 \text{ qr/dm}^3 NaCl$ saxlayır; anod cərəyanının sıxlığı $1-4 \text{ kA/m}^2$ -dir (müəllimin göstərişinə əsasən).

Cədvəl 28.1. Təcrübənin məlumatları

Ölçünün nömrəsi	Elektrolitin tərkibi və elektrolizin şərtləri	Təcrübənin əvvəlindən ölçmə vaxtı, saat	Qazın həcmi, sm^3						Titrantın həcmi, sm^3	
			Kulonometrdən			Elektrolizərdən			$Na_2S_2O_3$	$KMnO_4$
			H_2+O_2	H_2	O_2	H_2+O_2	H_2	O_2		

Təcrübə 1. Natrium bixromatının əlavə edilməsinin təsirini tədqiq etmək.

Təcrübələr tərkibində 2 qr/dm^3 natrium bixromat olan və olmayan məhlullarda aparılır.

Cədvəl 28.2. Hesablanmış qiymətlər

Ölçünün nömrəsi	Elektrolizə sərf olunan elektrik miqdarı, %				ClO^- və ClO_3^- -nin cərəyan üzrə yekun çıxımı, %	Qatılıq, qr/dm ³		Cərəyana görə çıxım, %	
	H_2 -nin yaranmasına	O_2 -nin yaranmasına	ClO^- və ClO_3^- -nin reduksiyasına	ClO^- və ClO_3^- -nin yaranmasına		$NaClO$	$NaClO_3$	$NaClO$	$NaClO_3$

Təcrübə 2. Temperaturun təsirini tədqiq etmək.

Elektroliz otaq temperaturunda və yüksək temperaturlarda (60-70°C) aparılır.

Təcrübə 3. Elektrolitin pH-nın təsirini tədqiq etmək.

Elektroliz temperatur 30-40°C olduqda pH-ı 6-6,5 və pH>7 olan məhlullarda aparılır.

İŞ №29. PEROKSOSULFAT TURŞUSUNUN VƏ ONUN DUZLARININ ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

Qatı sulfat məhlulun platin anodda elektrolizi zamanı iki proses baş verir – bisulfat ionlarının persulfat ionlarına qədər oksidləşməsi və su molekullarının oksigenə qədər oksidləşməsi.

Peroxsodisulfat turşusunun və ya onun duzunun cərəyana görə çıxımı təyin olunur: birincisi – bu reaksiyaların sürətlərinin nisbəti ilə; ikincisi – persulfat ionunun ikinci dərəcəli, elektrokimyəvi olmayan reaksiyalar hesabına itməsinin səviyyəsi ilə; üçüncüsü – persulfatın bisulfata qədər əks reduksiya olunmasının katod reaksiyasının sürəti ilə. Yuxarıda sadalanan reaksiyalara təsir edən əsas texnoloji faktorlar bunlardır: elektrolitin qatılığı və tərkibi, anod cərəyanının sıxlığı (səthi və həcmi), anolitin temperaturu, prosesin müddəti. Konstruktiv

faktorlardan diafraqmanın olması onun hazırlandığı material, həmçinin anolitin soyudulma üsulunu göstərmək olar.

Əsas maddənin cərəyana görə çıxımına elektrolitin qatılığının təsiri özünü bilavasitə HSO_4^- yüksüzləşmiş ionlarının aktivliyinin dəyişilməsi kimi, dolayısıyla isə suyun aktivliyinin dəyişilməsinin nəticəsi kimi özünü biruzə verir. Persulfatın ionlarının itirilməsinə səbəb olan təkrar reaksiyalar sırasından $H_2S_2O_8$ turşusunun yaranması ilə nəticələnən peroksomonosulfatın hidroliz reaksiyasını qeyd etmək lazımdır. Peroksomonosulfat turşusu, öz növbəsində, hidrogen peroksidinə qədər hidroliz olunur. Hidrogen peroksid isə oksigen və suya ayrılır.

Təkrar kimyəvi reaksiyaların rolu müstəsna dərəcədə böyükdür: belə reaksiyaların əlverişli getdiyi şəraitdə $H_2S_2O_8$ -in cərəyana görə çıxımı sifıra yaxınlaşır. Buna görə müəyyən məqsədli maddənin hidrolizinin sürətini ləngidən faktorlar persulfat ionlarının cərəyana görə çıxımını əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Belə faktorlar elektrolitin temperaturu, elektrolizin müddəti və hidroliz olunan maddənin qatılığıdır.

$H_2S_2O_8$ -in alınması üçün anoliti 10-15°C temperatūra kimi soyutmaq tələb olunur. Həmçinin $H_2S_2O_8$ -in tələb olunan qatılığı, yəni 300-320 qr/dm^3 alınan ana kimi elektrolizin müddətini maksimal dərəcədə qısaltmaq vacibdir. Persulfat ionlarının sürətlə bir yerə yığılması anod fəzasında cərəyanın yüksək həcmli sıxlığı ilə daha effektiv təmin olunur. Nəhayət, $H_2S_2O_8$ -in yüksək qatılığının onun hidrolizinin sürətinə təsirini qismən azaltmaq mümkün olur, bu zaman anod oyuqlarının kaskad yerləşməsi prinsipindən istifadə olunur. Bu halda anolit bir oyuqdan digər oyuğa axaraq, tədricən peroksodisulfat turşusu ilə zənginləşir. $S_2O_8^{2-}$ -nin minimal qatılığı və uyğun olaraq $H_2S_2O_8$ -in hidrolizinin minimal sürəti birinci

oyuqda maddənin cərəyan üzrə maksimal çıxımını təmin edir. Doğrudur, sonuncu oyuğa yaxınlaşdıqca cərəyana görə çıxım aşağı düşür, lakin cərəyana görə çıxımın orta ədədi qiyməti bütün kaskad boyu hesablamada kifayət qədər yüksək olur.

Peroksodisulfat turşusunun duzları termiki cəhətdən daha davamlıdır, buna görə də persulfatların istehsalı zamanı temperatur 25-30°C-yə çata bilər, amma həcmi sıxlıq $H_2S_2O_8$ -in alınması zamanı olduğundan bir neçə dəfə azdır.

Cərəyanın anod sıxlığının artması HSO_4^- -nin ionlarının elektrooksidləşmə prosesinə səbəb olur, lakin $H_2S_2O_8$ -in cərəyana görə maksimal çıxımı cərəyanın sıxlığı 10 kA/m^2 tərtibdən olduqda alınır. Buna baxmayaraq, cərəyanın sənaye sıxlığı 5 kA/m^2 -dən ibarətdir, bu isə prosesin sürətinin aşağı düşməsi deməkdir. Cərəyan sıxlığının optimallığına həlledici təsiri platin anodun elektrokimyəvi həll olunma reaksiyası göstərir, bu reaksiya yuxarıdakı anod potensialı kimi hiss ediləndir. Cərəyanın həddindən artıq yüksək sıxlığı zamanı elektrolizi aparmağa imkan verməyən başqa səbəb elektrik enerjisinin ayrıca sərfinin nəzərə çarpacaq dərəcədə artmasıdır. Əgər texnoloji prosesin yüksək enerji tutumunu nəzərə alsaq, bu vəziyyət mümkündür.

Elektrolitin tərkibinə təmiz sulfat turşusu və ya ammoniumun təmiz bisulfatı ilə yanaşı səthi-aktiv əlavələr (promotorlar) daxildir, məsələn, flüorid, xlorid, rodanid və ammonium sianid. Bu duzların anionları platinin səthinin aktiv mərkəzlərində udularaq, oksigenin ayrılmasının həddindən artıq gərginliyini qaldırır və bununla $S_2O_8^{2-}$ -in cərəyana görə çıxımını artırır. F^- və Cl^- anionları texnoloji prosesin gedişində demək olar ki, sərf olunmur. Lakin onlar korroziyanın aktivləşdiriciləri olduqlarından, mühitin aqresivliyini artırır, bu isə onların istifadəsini çətinləşdirir. Əksinə, ammonium rodanidi

anolitə kəsilməz surətdə daxil etmək lazım gəlir, çünki CNS^- anionları anodda asanlıqla oksidləşir. Bununla belə, rodaniddən ayrılan maddələr də göstərilən xassələrə malikdir. Halogenidlərdən fərqli olaraq rodanid elektrolitin korroziya xassələrinə təsir etmir, sianidlərdən fərqli olaraq isə rodanid zəhərli deyildir. Bu üstünlüklər onun sənayedə geniş tətbiqini təmin edir.

Peroksodisulfat turşusunun elektrokimyəvi alınması yalnız diafraqmalı elektrolizərdə mümkündür, bu elektrolizərdə persulfatın ionlarının katod reduksiyası praktiki olaraq baş vermir. Persulfatların alınmasını diafraqmalı elektrolizərlərdə olduğu kimi, diafraqmasız elektrolizərlərdə də həyata keçirilir. Buna görə də laboratoriya elektrolizində ammonium persulfatın alınması üçün diafraqmanı tətbiq etməmək olar ki, bu da katod-soyuducusunun köməyi ilə elektrolitin soyumasını asanlaşdırır. Belə halda, elektrolitə ammonium rodaniddən başqa az miqdarda kalium xromat əlavə edilir. Kalium xromat katodyanı layda xrom hidroksidin qoruyucu təbəqəsini əmələ gətirir, bu təbəqə isə diafraqma rolunu oynayır.

İşin məqsədi – maddənin cərəyana görə çıxımına və enerjinin ayrıca sərfinə elektrolitin qatılığının, cərəyan sıxlığının, temperaturun, əlavələrin, elektrolizin müddətinin təsirini öyrənmək.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Əsas elektrik sxemi əlavə 1-də verilmişdir. Baxılan işdə istifadə olunan sxemin fərqli cəhəti dəyişdirici açar vasitəsilə öz aralarında paralel birləşdirilmiş iki kulonometr olmasından ibarətdir. Kulonometrlər dövrəyə növbə ilə elə qoşulur ki, elektrolizi dayandırmadan təcrübənin gedişində elektrikin aralıq miqdarını təyin etmək mümkün olsun. Sabit cərəyan mənbəyindən istifadə edən zaman kulonometrlər tələb olunmur.

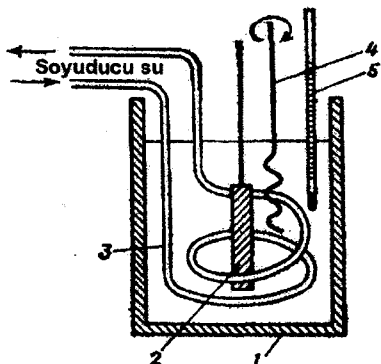
Ammonium persulfatın alınması zamanı elektrolizer rolunu platin-titan anodlu (2) və qurğuşun katodlu (3) silindrik, şüşə qab (1) oynayır. (şək. 29.1). Anod özünü titan lövhəcik kimi aparır, lövhəciyin üzərinə platin folqa qaynaq edilmişdir, katod isə qurğuşun spiral boru rolunu oynayır, spiral boru eyni zamanda soyuducudur. Katodun səthi mümkün qədər maksimal olmalıdır, bu, elektrolizərdə gərginliyin aşağı düşməsi üçün deyil, elektrolitin daha effektiv soyuması üçündür. Elektrolizərə həmçinin vintvarı, şüşə torbacıq (4) (onu maqnit torbacıqla əvəz etmək olar) və termometr (5) yerləşdirilir.

$H_2S_2O_8$ -in anod yaranmasını öyrənmək üçün digər elektrolizərdən istifadə edilir (şək. 29.2), bu elektrolizərdə elektrolitin katolit və anolitə ayrılması, yalnız anod fəzasının soyuması nəzərdə tutulmuşdur. Elektrolizer rolunu üzvi şüşədən hazırlanmış düzbucaqlı qab (1) oynayır, qabda uc divar boyu qrafit bloklar-katodlar (2) yerləşdirilmişdir. Qabın orta hissəsində divarları miplastdan hazırlanmış anod oyuğu (3), anod oyuğunun mərkəzində isə su kəmərinəki soyudulmuş suyu buraxmaq üçün lazım olan iki ştuserli, düz, boşalmış platin-titan anod-soyuducu (4) yerləşir. Anodun korpusu titandandır, elektrodun ön səthinə qaynaq edilmiş platin folqa işçi səthini yaradır. Elektrolizerin termometr (5) və anod ştuserlər üçün açılmış xüsusi deşikləri olan qapağı vardır, anod ştuserlər eyni zamanda cərəyan ötürücüləridir. Ammonium persulfatın alınması üçün olan elektrolizərdən fərqli olaraq bu cür konstruksiya anolitənin temperaturu 10-15°C səviyyəsində saxlanıldığı zaman cərəyanın kifayət qədər yüksək anod həcmi sıxlığını yaratmağa imkan verir.

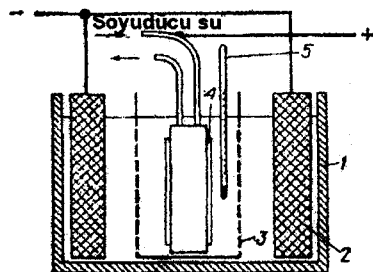
Təcrübədən qabaq elektrolizərə elektrolitin elə miqdarı tökülür ki, o, anodun səthini yaxşı örtsün. Elektrolitin həcmi 1 sm³-a qədər dəqiqliklə ölçülür.

Sulfat turşusu ilə işləyən zaman ehtiyatlı və maksimal də-

rəcədə səliqəli olmaq tələb olunur. Sulfat turşusu dəri üzərinə düşdükdə zədələnmiş yeri soyuq su şırnağı altında yumaq və vazelin sürtmək lazımdır.



Şək. 29.1. Ammonium persulfatın alınması üçün elektrolizer: 1 – şüşə korpus; 2 – platin-titan anod; 3 – üzvi şüşədən hazırlanmış korpus; 2 – qurğuşun katod-soyuducu; 4 – vintli torbacıq; 5 – termometr



Şək. 29.2. Peroksidisulfat turşusunun alınması üçün elektrolizer: 1 – şüşə korpus; 2 – qrafit katod; 3 – miplast diafraqmalı anod oyuğu; 4 – platin-titan anod-soyuducu; 5 – termometr

Cərəyanı qoşmazdan əvvəl elektrolit qarışdırılmaqla, mümkün qədər minimal, sabit temperatura kimi soyudulur. Əgər nəzərə alsaq ki, anodun işi səthi yalnız platindən ibarətdir, onda cərəyanın verilmiş sıxlığına və anodun ölçülmüş səthinə əsasən cərəyanın qiyməti hesablanmalıdır. Titan bu prosesdə iştirak etmir, çünki o, elektrokimyəvi cəhətdən pasivdir.

Təcrübənin başlanma vaxtını yazmaqla, cərəyan buraxılır. Müntəzəm olaraq hər 20 dəqiqədən bir elektrolizdəki gərginlik və elektrolitin temperaturu ölçülür. Hər 30 və ya 40 dəqiqədən bir persulfat ionlarının miqdarını təyin etmək üçün elektrolitin iki nümunəsi (hər biri 2 sm^3 olmaqla) götürülür. Eyni zamanda kulonometrlər qoşulur. Hal-hazırda işləyən kulonometrin katodu yuyulur, qurudulur və çəkilir.

Nümunədəki peroksodisulfat turşusunun və ya ammonium persulfatın tərkibi aşağıda verilmiş reaksiyadan istifadə etməklə, permanqanatometriya üsulu ilə təyin edilir:



Analizin gedişi belədir. Əvvəlcə dəmir sulfatın boş nümunəsini titrlənir. Bunun üçün 100 sm^3 -luq konus formalı kolbaya qatılığı $0,1 \text{ mol/dm}^3$ -a yaxın olan $30 \text{ sm}^3 \text{ FeSO}_4$ qoyulur [dəmirin (II) qatılığı zamana görə asta-asta dəyişilir] və $KMnO_4$ məhlulu ilə $0,1 \text{ M}$ titrlənir. Fərz edək ki, titrlənməyə $V_0 \text{ sm}^3 \text{ KMnO}_4$ işlədilmişdir. Sonra isə tərkibində 2 sm^3 elektrolit və $30 \text{ sm}^3 \text{ FeSO}_4$ olan işçi nümunə titrlənir. $S_2O_8^{2-}$ ionları vasitəsilə dəmirin (II) hissəsi oksidləşdiyindən, bu halda titrlənməyə $KMnO_4$ -ün az həcmi, məhz $V_1 \text{ sm}^3$ sərf olunur. $KMnO_4$ üçün $(V_0 - V_1) \text{ sm}^3$ fərqi nümunədəki təyinedici maddənin miqdarına mütənəsbdir. Peroksodisulfat turşusunun və ya ammonium persulfatının m (qr) kütləsi elektrolitin bütün həcmində aşağıdakı ifadəyə bərabərdir:

$$m = \frac{V_0 - V_1}{V_n} \cdot g_k V_e M \cdot 10^{-3}.$$

Burada V_0 və V_1 – titrlənmənin ədədi ortasının nəticələridir, sm^3 ; g_k – $(NH_4)_2S_2O_8$ və ya $H_2S_2O_8$ -ün kimyəvi ekvivalentidir; V_e – elektrolitin ümumi həcmidir, sm^3 ; M – $KMnO_4$ -ün molyarlığıdır; V_n – nümunədə elektrolitin həcmidir, sm^3 .

Peroksodisulfat turşusunun və ya ammonium persulfatın miqdarının dəyişilməsi, həmçinin keçən elektrik miqdarını bilməklə, verilmiş zaman aralığında maddənin cərəyana görə çıxımı təyin edilir (hesablamada zamanın hər bir yoxlama $\Delta \tau$ aralığında maddənin miqdarının artımını götürmək lazımdır, təcrübənin başlanğıcından keçən bütün vaxt ərzindəki maddənin mütləq miqdarını götürmək olmaz, bu, ortalaşmış nəticə verə bilər). Məlum düstura əsasən elektrik enerjisinin ayrıca sərfi hesablanır.

Bütün eksperimental və hesablanmış qiymətlər cəđ. 29.1 və 29.2-də yazılır.

Cədvəl 29.2-ni doldurmaq üçün vacib olan hesablamalarla yanaşı, cərəyan görə orta çıxımı və elektrik enerjisinin orta sərfini də hesablamaq tələb olunur. Bu zaman alınmış ammonium persulfatın, kalium persulfatın və ya peroksidisulfat turşusunun ümumi miqdarından istifadə edilir.

Cədvəl 29.1. Təcrübi qiymətlər

Ölçmənin nömrəsi	Zaman, dəq.	Temperatur, °C	Gərginlik, V	Titrələnmənin nəticələri			Kulonometrlərin katodlarının kütləsi	
				elektrolitin həcmi, ml*	$KMnO_4$ -ün həcmi**, ml	$KMnO_4$ -ün orta həcmi, ml	birinci	ikinci

Cədvəl 29.2. Hesablanmış qiymətlər

Ölçmənin nömrəsi	$H_2S_2O_3$ və ya $(NH_4)_2S_2O_8$ -in kütləsi, qf		$H_2S_2O_3$ və ya $(NH_4)_2S_2O_8$ -in qatılığı, qf/dm ³	Kulonometrin katodunun kütləsinin dəyişməsi, qf	Elektrik miqdarı, A·saat	Cərəyana görə çıxım, %	Elektrik enerjisinin ayrıca sərfi, Vt·saat/kq
	Təcrübədən qabaq	Δt ərzində artım					

I variant. Peroksidisulfat turşusunun duzlarının anodda əmələ gəlməsinin qanunauyğunluqlarını öyrənmək

İşin bu variantı özündə bir neçə təcrübəni birləşdirir, təcrübələrdən hər biri ammonium persulfatın elektrokimyəvi alın-

*Analiz üçün götürülmüş nümunələri nəzərə almaqla, elektrolitin həcmi göstərilir.

**Titrələnmənin paralel nəticələrini daxil edilir.

ma prosesinin bu və ya başqa xüsusiyyətini açıqlayır, həmçinin kalium persulfatın alınma üsulu ilə tanışlıq yaradır. Bütün təcrübələrdə şək. 29.1-də təsvir olunmuş elektrolizərdən istifadə edilir.

Təcrübə 1. Elektroliz prosesində ammonium persulfatın cərəyana görə çıxımının dəyişilməsini öyrənmək.

Təcrübə aşağıdakı tərkibli elektrolitlə aparılır (qr/dm^3): $(NH_4)_2SO_4 - 400$; $H_2SO_4 - 5$; $K_2CrO_4 - 2$; $NH_4CNS - 1$, anod cərəyanının sıxlığı $7 kA/m^2$. Anolitin temperaturu $30^\circ C$ -dən yuxarı deyildir. Elektroliz hər 30-40 dəqiqədən bir cərəyana görə çıxımı təyin etməklə 3-4 saat davam edir. İşin nəticələrinə əsasən «ammonium persulfatın qatılığı-zaman» və «ammonium persulfatın cərəyana görə çıxım-zaman» qrafikləri qurulur.

Təcrübə 2. Ammonium persulfatın cərəyana görə çıxımına əlavələrin təsirini öyrənmək.

Bu təcrübə əvvəlki təcrübədən yalnız onunla fərqlənir ki, elektroliz əvvəlcə səthi-aktiv maddəni əlavə etmədən aparılır, sonra isə ammonium rodanidin verilmiş miqdarı daxil edilir. Elektrolizin müddəti birinci halda 2 saat və ikinci halda isə ammonium persulfatın yuxarıda göstərilmiş qatılığı alınana kimidir.

Təcrübə 3. Ammonium bisulfatın elektrolizi vasitəsilə kalium persulfatı almaq.

Elektroliz aşağıdakı tərkibdə məhlulda aparılır (qr/dm^3): $(NH_4)_2SO_4 - 600$; $H_2SO_4 - 5$; $K_2CrO_4 - 2$, anod cərəyanının sıxlığı $10 kA/m^2$, məhlulun temperaturu $30^\circ C$ -dən yuxarı deyildir. Elektrolizin müddəti 3-4 saatdır. Elektroliz prosesində elektrolitə dövri olaraq (4-5 dəfə) kalium bisulfatın doymuş məhlulunun hesablanmış miqdarı əlavə olunur. Bu miqdar ammonium persulfatın yaranması ilə nəticələnən mübadilə reaksiyası üçün vacib olan qədər götürülür. Hesablama zamanı

($NH_4)_2S_2O_8$ -in cərəyana görə çıxımını 75%-ə bərabər qəbul etmək olar. Elektroliz prosesi bitdikdən sonra kalium persulfatın çöküntüsü Büxner qıfında süzgedən keçirilir və yuyulur, sonra isə filtrli kağızda qurudulur və çəkilir. İşin nəticələrinə əsasən kalium persulfatın cərəyana görə çıxımı, həmçinin elektrik enerjisinin ayrıca sərfi hesablanır.

II variant. Peroksodisulfat turşusunun anodda əmələ gəlməsinin qanunauyğunluqlarını öyrənmək

Bu variant özündə elə təcrübələri saxlayır ki, onlarda peroksodisulfat turşusunun cərəyana görə çıxımına və elektrik enerjisinin ayrıca sərfinə elektrolitin qatılıq və temperaturunun təsiri öyrənilir. Təcrübələrdə platin-titan anod-soyuduculu diafraqmalı elektrolizerlərdən istifadə olunur (şək. 29.2).

Təcrübə 1. $H_2S_2O_8$ -in qatılığına və cərəyana görə çıxımına elektrolitin qatılığının təsirini öyrənmək.

Elektroliz prosesi tərkibində 500 və 150 qr/dm^3 H_2SO_4 saxlayan məhlulda aparılır. Ammonium rodanidinin qatılığı hər iki məhlulda 1 qr/dm^3 -dur. Anolitin temperaturu $15^\circ C$ -dən yuxarı deyildir, anod cərəyanının sıxlığı $5 kA/m^2$ -dir. Hər bir halda elektrolizin müddəti 2 saatdır. $H_2S_2O_8$ -in cərəyana görə çıxımı hər 30 dəqiqədən bir təyin edilir. İşin nəticələrinə əsasən elektrolitin hər iki qatılığı üçün « $H_2S_2O_8$ -in qatılığı-zaman» və « $H_2S_2O_8$ -in cərəyana görə çıxımı-zaman» qrafikləri qurulur, həmçinin elektrik enerjisinin ayrıca sərfi müqayisə olunur.

Təcrübə 2. Anolitin temperaturunun $H_2S_2O_8$ -in cərəyana görə çıxımına təsirini öyrənmək.

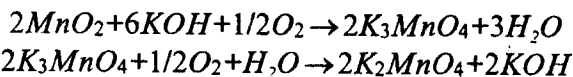
Təcrübə tərkibində 500 qr/dm^3 H_2SO_4 və 1 qr/dm^3 NH_4CNS saxlayan elektrolitdə anolitin iki temperaturunda aparılır: $25-30^\circ C$ temperaturda, bu temperatur soyudulmuş suyun axma

sürətini tənzimləməklə əldə olunur (soyutmanı tamamilə dayandırana kimi) və mümkün qədər minimal temperaturda (15°C -dən yuxarı olmadıqda). Cərəyanın anod sıxlığı 5 kA/m^2 -dir. Birinci təcrübənin müddəti 2 saat, ikinci təcrübənin müddəti isə $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -in dövrü olaraq idarə olunan qatılığı alınana kimi davam edən vaxt qəbul olunur. Nəticələr təcrübə 1-də olduğu kimi işlənir.

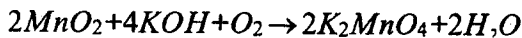
İŞ №30. KALIUM PERMANQANATIN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

Sənayedə kalium permanqanat 2 üsulla alınır: pirolüzit və ya manqan filizinin metallurgiya növlərindən birgə (kombinə olunmuş) (yarımelektrokimyəvi) üsulla və ferromanqandan elektrokimyəvi üsulla.

Kombinə olunmuş üsula əsasən manqan filizini (pirolüzit) maye fazada KOH qalığının iştirakı ilə oksigen və ya hava ilə K_2MnO_4 kalium manqanata oksidləşdirirlər. Proses reaktor-avtoklavlarda $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ təzyiqdə və $240\text{--}280^{\circ}\text{C}$ temperaturda qarışdırılmaqla həyata keçirilir. Oksidləşmə müddəti 6 saatdan artıq olmur. Manqan oksidlərinin çevrilmə dərəcəsi 89-95% təşkil edir. Güman edilir ki, oksidləşmə reaksiyası aralıq məhsulların – manqan (V) və (IV) birləşmələrinin yaranması ilə gedir:

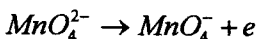


Yekun reaksiya tənliyi aşağıdakı şəkildə olur:

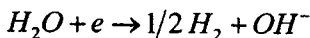


Sonra kalium manqanat qələvi məhlulu permanqanata elektrokimyəvi oksidləşdirir. Elektroliz zamanı aşağıdakı əsas reaksiyalar baş verir:

anodda



katodda



Yekun stexiometrik tənlik:



şəklində olur.

Əsas anod reaksiyasının standart potensialı $0,56 \text{ V}$ təşkil edir. Elektrodlarda həmçinin ikinci dərəcəli reaksiyalar gedir: anodda – oksigenin əmələ gəlməsi, katodda – K_2MnO_4 -in reduksiyası. Ona görə də cərəyana görə çıxım həmişə 100%-dən az, maddəyə görə çıxım isə olduqca yüksək olur. Belə ki, ikinci dərəcəli reaksiyalarda adı çəkilən məhsullar elektroliti çirkləndirmir. K_2MnO_4 qatılığının artırılması, elektrolitin temperaturunun və anod cərəyanının sıxlığının azaldılması ilə kalium permanınatın çıxımı yüksəlir. Sənayedə elektroliz yüksək temperaturda aparılır ki, bu da kütlə daşınmasını bir qədər yaxşılaşdırmağa və elektrolizdə gərginliyi aşağı salmağa imkan verir. Katodda manqanatın reduksiyası nəticəsində onun itkisini azaltmaq üçün sonuncu kimyəvi dayanıqlı parçadan örtüyə qoyulur, həmçinin katodların səthi azaldılır. Mikroməsələli diafraqmanın tətbiqi də mümkündür. Bu halda katodların və anodların səthi eyni ola bilər.

Elektrokimyəvi üsulla kalium permanınat tərkibində $170\text{--}250 \text{ qr/dm}^3$ KOH və ya 300 qr/dm^3 K_2CO_3 olan məhlullarda manqan ərintilərinin anod oksidləşməsi yolu ilə alınır. Adətən, bunun üçün silikomanqan və ya ferromanqan (təxminən 80% Mn) tətbiq edilir, çünki bunlar metal manqandan daha ucuz və əlverişli olmaqla yanaşı, üzərində korroziyadan qoruyucu nazik oksidləşmiş qatın əmələ gəlməsinə (pissivləşməyə) daha az meyillidir. Bu Si-un hesabına mümkün olur.

Ferromanqanın anod həll olması prosesində onun tərkibində olan karbon və silisium CO_2 və SiO_2 -yə qədər oksidləşir.

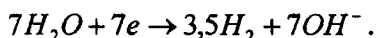
Natrium, ammonium, litium, barium və digər elementlərin permanqanatlarının alınması üçün də elektrokimyəvi üsul tətbiq oluna bilər, çünki bunların kombinə olunmuş üsulla alınması zamanı bir sıra çətinliklər üzə çıxır.

Permanqanatın elektrokimyəvi üsulla alınması zamanı aşağıdakı əsas reaksiyalar baş verir:

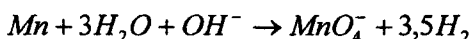
anodda



katodda



Yekun stexiometrik tənlik:



şəklində olar.

Anodda gedən reaksiyanın standart potensialı 0,786 V-a bərabərdir. Permanqanat ionunun əmələ gəlməsi aşağı oksidləşmə dərəcəli manqan birləşmələrinin yaranması ilə baş verir, yəni çox mərhələli proses hesab olunur. Bir halda ki, proses yalnız qələvi məhlullarda reallaşa bilər, onda ikinci dərəcəli oksigenin anod ayrılması reaksiyası qaçılmaz olur. Ona görə ki, KMnO_4 -in alınması şərtlərində oksigen elektrodunun tərsə potensialı təxminən 0,4 V təşkil edir. Bu ikinci dərəcəli reaksiyanın maksimum dayandırılması üçün proses xeyli yüksək cərəyan sıxlığı və elektrolitin aşağı temperaturunda aparılır.

İşin məqsədi – elektroliz şəraitinin cərəyana və maddəyə görə çıxıma və kalium permanqanatın əmələgəlmə prosesinin xüsusi enerji sərfinə təsirinin öyrənilməsi.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Variant I. Cərəyan sıxlığının, buraxılan elektrik cərəyanının və elektrolitin temperaturunun kalium manqanatın elektrokimyəvi oksidləşdirilməsi yolu ilə kalium permanqanatın alınması prosesinin parametrlərinə təsirinin öyrənilməsi

Təcrübələr üçün hazır K_2MnO_4 duzundan istifadə edilir. Elektroliz çubuqla təchiz olunmuş, tutumu $0,5 \text{ dm}^3$ olan şüşə qabda aparılır. Səthinin sahəsi $0,25-0,35 \text{ dm}^2$ olan polad və ya nikel lövhə şəklində anod qabın mərkəzində quraşdırılır, səthinin ümumi sahəsi təxminən $0,03 \text{ dm}^2$ olan katodlar qələviyə davamlı parça örtüyün içərisinə qoyularaq anodun hər iki tərəfində yerləşdirilir.

$40-60^\circ\text{C}$ intervalında elektrolitin temperaturunu və $0,05-1 \text{ kA/m}^2$ -ə qədər anod cərəyanının sıxlığı müəllim tərəfindən göstərilir. Vaxta qənaət etmək məqsədilə, adətən, anod cərəyanının sıxlığının $0,3-1 \text{ kA/m}^2$ qiymətlərində işləyirlər. Elektrolizin gedişində elektrolizdəki gərginlik və elektrolitin temperaturu $5-6$ dəfə ölçülür.

Qurğunun elektrik sxemi Əlavə I-də göstərilmişdir. Elektroliz zamanı məhlulda manqanat və permanqanatın miqdarı yoxlanılır. Bu məqsədlə hər $20-30$ dəqiqədə bir müddətdə cərəyan söndürülür, təhlil üçün elektrolit nümunəsi götürülür və kulonometrin katod kütləsinin dəyişməsi müəyyən edilir.

Kalium manqanatın miqdarının təyin edilməsi. Oksalatometrik metoddan istifadə edilir. Bunun üçün 1 sm^3 elektrolit nümunəsinə $30-40 \text{ sm}^3$ $0,05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ və 25 sm^3 H_2SO_4 (1:2) məhlulu tökülür. Qarışıq solğunlaşana qədər 70°C -də qızdırılır və sonra $0,1 \text{ KMnO}_4$ məhlulu ilə dayanıqlı çəhrayı rəng yaranana qədər titrlənir.

Manqanatın iştirakı ilə kalium permanqanatın miqdarının təyin edilməsi. BaMnO_4 şəklində manqanatın çökdürülməsi üçün 10 sm^3 elektrolit nümunəsinə 10% -li BaCl_2 məhlulu əlavə edilir. Filtratda KMnO_4 -i yodometrik təyin edilir. Bunun üçün 1 dm^3 filtrata 20 sm^3 H_2SO_4 (1:2) və 10 sm^3 $0,2 \text{ M KI}$ məhlulu əlavə edilir. Ayrılan sərbəst yod $0,05 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulu ilə titrlənir.

Cədvəl 30.1. K_2MnO_4 elektrokimyəvi oksidləşməsi ilə $KMnO_4$ alınması zamanı təcrübi məlumatlar

Başlangıç məlumatlar	Gərginlik, V	Təcrübə vaxtı, s	Kulonometrin katodu			Elektrik cərəyan, A·s	$KMnO_4$ -in hesablama kütləsi, q	Elektrik enerjisi sərfi, Vt·s
			Təcrübəyə qədərki kütlə, q	Təcrübədən sonrakı kütlə, q	Çökmüş metalın kütləsi, q			

Cədvəl 30.2. Analitik müəyyən etmə məlumatları və hesablama kəmiyyətləri

Başlangıç məlumatlar	K_2MnO_4 -in təyini			$KMnO_4$ -in təyini		$KMnO_4$ -ün çıxımı, %		Xüsusi elektrik enerjisi sərfi, Vt·s
	0,05 M $H_2C_2O_4$ məhlulunun həcmi, sm^3	0,1 M $KMnO_4$ məhlulunun həcmi, sm^3	Reaksiyaya girməyən K_2MnO_4 kütləsi, q	0,05 M $Na_2S_2O_3$ məhlulunun həcmi, sm^3	Əmələ gələn $KMnO_4$ -in kütləsi, q	Cərəyan üzrə	Maddə üzrə	

Analitik hesablamalar əsasında K_2MnO_4 və $KMnO_4$ qatılıqları, reaksiyaya daxil olmamış K_2MnO_4 və əmələ gəlmiş $KMnO_4$ miqdarı təyin olunur. Sonra cərəyan və maddəyə görə $KMnO_4$ çıxımı, həmçinin ayrı-ayrı zaman intervalları üçün elektrik enerjisinin xüsusi sərfi və onun bütün elektroliz müddəti üçün orta qiyməti hesablanır. Təcrübi qiymətlər və hesablama məlumatları 30.1 və 30.2 sayılı cədvəllərə yazılır.

Variant II. Cərəyan sıxlığının, elektrolitin temperaturunun və qatılığının manqanın elektrokimyəvi oksidləşməsi ilə kalium permanqanatın alınması prosesinin parametrlərinə təsirinin öyrənilməsi

Elektrolizer qurğusu iş №29-da yazılanlarla oxşardır (bax: şək. 29.1). Elektroliz prosesi $0,5 dm^3$ tutuma malik şüşə qabda

aparılır. Üzvi şüşədən olan qapaqda qabın mərkəzinə ferromanqan, silikomanqan və ya saf manqandan olan silindrik anod asılmışdır. İşçi səthi tir təşkil edir, anodun yan səthi polietilen lentlə izolyasiya edilmişdir. Katod kimi mis spiral boru – soyuducu istifadə olunur. Qapağa həmçinin termometr bərkidilmişdir. Qurğunun elektrik sxemi *Əlavə 1*-də göstərilmişdir.

Elektroliz başlamazdan əvvəl anod çəkilir, elektrolitin həcmi müəyyən edilir, kulonometr işə hazırlanır və spiral borunun içərisindən su buraxmaqla elektrolit mümkün olan aşağı temperatura qədər soyudulur. Elektrolizin gedində elektrolizərdəki gərginlik və elektrolitin temperaturu 5-6 dəfə ölçülür. Elektroliz qurtardıqdan sonra manqan anodu və kulonometrin katodu yuyulur, qurudulur və ölçülür. Alınan nəticələr cədvəl 30.3-də qeyd olunur.

Cədvəl 30.3. Manqanın və onun ərintilərinin elektrokimyəvi oksidləşməsi ilə $KMnO_4$ alınması zamanı təcrübi məlumatlar

İlkin məlumatlar	Zaman, dəq	Gərginlik, V	Temperatur, °C	Kulonometrin katodu			Elektrolizərin anodu		
				təcürbəyəqə-dərki kütlə, q	təcürbədən-sonrakı kütlə, q	çökmüş metalın kütləsi, q	təcürbəyəqə-dərki kütlə, q	təcürbədənson-rakı kütlə, q	Anodun kütlə-sinin azalması, q

Cərəyan və maddəyə görə çıxımın, həmçinin elektrik enerjisinin xüsusi sərfinin hesablanması üçün elektroliz zamanı yaranan kalium permanqanatın şlama və katoda keçmiş manqanın miqdarını təyin etmək lazımdır. Sonuncu ferromanqan və ya silikomanqandan olan anodla aparılan təcrübələrə aiddir. Bunun üçün elektrolit №2 şüşə filtrdə şlamdan ayrılır və

şlam distillə olunmuş su ilə yuyulur. Filtratda kalium per-
manqanat müəyyən edilir. Sonra şlamı az miqdarda (bir neçə
kub santimetr) qatılaşdırılmış və isti (su vannasında qızdırıl-
mış) HCl -da həll edilir. Elə bu məhlulla da katodu örtmüş
manqan birləşmələri yuyulur. (Bu əməliyyatlar hərəkət qüvvə-
si altında, təhlükəsizlik qaydalarına riayət edilərək yerinə yeti-
rilir.) Alınmış manqan xlorid məhlulunda manqanın miqdarı
müəyyən edilir. Manqan anodla işləyərkən şlamda manqanın
müəyyən edilməsi əməliyyatı aparılır.

Elektrolitdə $KMnO_4$ -ın miqdarının müəyyən edilməsi. Yuyucu sulu, otaq
temperaturuna qədər soyudulmuş filtrat 500 sm^3 ölçülü kolbada su ilə du-
rulaşdırılır. Sonra 250 sm^3 konus kolbaya 10 sm^3 filtrat tökülür və məhlu-
lun neytrallaşması üçün ehtiyatla damcı-damcı H_2SO_4 (1:3) əlavə edilir.
Qarışdırdıqdan sonra mühitin yaradılması üçün yenə də 1 sm^3 H_2SO_4 əlavə edilir.
Sonra temperatur təqribən $70^\circ C$ -yə çatdırılır, o isti su ilə durulaşdırılır və
sonra məhlul $0,05\text{ M Na}_2C_2O_4$ məhlulu ilə titrlənir. Titrlemə natrium oksa-
latın qalığı ilə məhlul tam solğunlaşana qədər aparılır. $C_2O_4^{2-}$ qalığını $0,1$
 $M KMnO_4$ məhlulu ilə itməyən zəif-çəhrayı rəng yaranana qədər titrlənir.

Məhlul iki dəfə təhlil edilir və sonrakı hesablamalarda orta cəbri qi-
ymətindən istifadə edilir.

Manqan xlorid məhlulunda manqanın miqdarının təyini. Təyinat Fol-
qard metoduna əsasən aparılır. Bunun üçün məhlul 500 sm^3 ölçülü konus
kolbaya tökülür, sonra ona 15-20% qatılıqlı ekvivalent (bərabər) miqdarda
sink oksidi əlavə edilir. (Manqan anodunun kütləsində itki nəzərə alınaraq
hesablama aparılır). Məhlul $200\text{-}250\text{ sm}^3$ -ə qədər su ilə durulaşdırılır və
qaynama həddinə gətirildikdən sonra $0,1\text{ M } KMnO_4$ məhlulu ilə titrlənir.

Analytik təyinat məlumatları cədvəl 30.4-də qeyd edilir.

Cədvəl 30.4. Analytik müəyyən etmənin nəticələri

Başlangıç məlumatlar	$KMnO_4$ -in müəyyən edilməsi			Manqanın müəyyən edilməsi	
	$0,05\text{ M Na}_2C_2O_4$ məhlulunun həcmi, sm^3	$0,1\text{ M } KMnO_4$ məhlulunun həcmi, sm^3	$KMnO_4$ -in hesablanmış kütləsi, q	$0,1\text{ M } KMnO_4$ məhlulunun həcmi, sm^3	Manqanın hesablanmış kütləsi, q

Maddəyə görə çıxım KMnO_4 -a qədər oksidləşmiş manqanın kütləsinin anodda həll olan manqanın ümumi kütləsinə nisbətindən tapılır. Əgər işdə istifadə olunan anod təmiz manqandan olarsa, onda şlamın miqdarı çox olmur. Bu halda maddəyə görə çıxım anodun kütləsindəki itkiyə əsasən hesablanır.

Hesablamanın nəticələri cədvəl 30.5-də qeyd edilir.

Cədvəl 30.5

Başlangıç məlumatlar	KMnO_4 -in kütləsi, q		Manqanın kütləsi, q			Maddəyə görə çıxım, %	Xüsusi elektrik enerjisi sərfi, Vt/s
	Faktiki qiymət	Nəzəri qiymət	KMnO_4 -da	Şlam və katod çöküntüdə	Ümumi		

Təcrübə 1. Cərəyan sıxlığının cərəyanaya görə çıxıma təsirini və kalium permanqanatın alınması zamanı enerjinin xüsusi sərfinin öyrənilməsi.

Elektroliz tərkibində $300 \text{ qr/dm}^3 \text{ K}_2\text{CO}_3$ olan elektrolitlə, $1,5\text{-}5 \text{ kA/m}^2$ intervalında dəyişən cərəyan sıxlığının üç qiymətində və təqribən 10°C temperaturda aparılır. Elektrolizin davam etmə müddəti cərəyan sıxlığından asılıdır və eyni miqdarda elektrik buraxılması şərtlərindən hesablanır. Alınan məlumatlara görə cərəyanaya görə çıxımın və prosesin xüsusi elektrik enerjisi sərfinin cərəyan sıxlığından asılılıq qrafiki qurulur və nəticələr müzakirə edilir.

Təcrübə 2. Kalium permanqanatın alınması prosesinin parametrlərinə temperaturun təsirini öyrənmək.

Təcrübə temperaturun iki qiymətində aparılır: mümkün minimum (soyuducu suyun temperaturundan asılıdır) və 40°C

temperaturda. Qızdırıcı qisminə içərisindən qaynar su buraxılmış spiralvari katoddan istifadə etmək olar. Elektrolitin tərkibi təcrübə 1-də olduğu kimidir, anod cərəyanının sıxlığı $2-5 \text{ kA/m}^2$ intervalında dəyişir. Hər iki halda elektrolizin davametmə müddəti 1,5-2 saattır. KMnO_4 -in cərəyana görə çıxımı və enerjinin xüsusi sərfi, eyni zamanda alınan nəticələr müqayisə edilir.

Təcrübə 3. Elektrolitin qatılığının kalium permanınatın alınması prosesinin parametrlərinə təsirini öyrənmək.

Təcrübə tərkibində 50 və 300 qr/dm^3 kalium karbonat olan məhlulda aparılır. 300 qr/dm^3 qatılıqlı elektrolitdə 50 qr/dm^3 K_2CO_3 qatılıqlı elektrolit üçün mümkün minimum hesab edilən temperatur saxalanılır. Çünki sonuncu məhlulun xüsusi elektrik müqaviməti yüksəkdir. Cərəyanın anod sıxlığı 1,5-3,0 kA/m^2 , elektrolizin davam etmə müddəti hər iki halda 1,5-2 saattır.

Elektroliz parametrlərinin hesablanması və nəticələrin müzakirəsi təcrübə 2-də olduğu kimidir.

İŞ №31. MANQAN-4-OKSİDİN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

Manqan-2-oksidi təbiətdə bir neçə kristalloqrafik modifikasiyalar şəklində rast gəlinir: β - MnO_2 – pirolüsit və az dərəcədə α - MnO_2 – kriptomelan və γ - MnO_2 – ramsdelit.

Xalq təsərrüfatında sıx, irikristallik γ - MnO_2 tozu (EMO-2 də adlandırılır) daha geniş tətbiq olunur. Bu, xüsusilə, manqan-sink elementlərinin müsbət elektrodlarının aktiv kütləsinin əsas komponentini təşkil edir (bax iş №38). EMO-2-nin alınması metodlarından biri ikivalentli manqanın məhlullarının yüksək temperaturda anod oksidləşdirilməsi hesab edilir.

Otaq temperaturunda elektroliz vasitəsilə xırda dispers (ay-

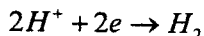
rılmış), yaxşı oksidləşdirmə və adsorbsiya xassələrinə malik elektrokimyəvi manqan-2-oksidi (EMO-1) alınır.

Manqan-2-oksidi sintezi bəzi mineral turşu məhlullarında manqan(II) duzlarının anod oksidləşməsinə əsaslanır. Bu zaman

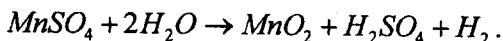
anodda



katodda

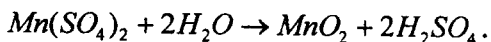


reaksiyaları gedir. Manqan sulfat üçün yekun reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e$ tarazlığının standart potensialı 1,23 V-a bərabərdir. Bu potensialın qiymətinin oksigen elektrodun standart potensialı ilə üst-üstə düşməsi oksigenin əmələ gəlməsi ilə nəticələnən kənar reaksiyanın gətməsinə şərait yaradır ki, bu da cərəyana görə çıxım 100 %-dən az olduqda MnO_2 ayrılmasına səbəb olur.

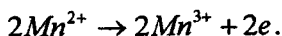
MnO_2 -nin anod əmələgəlməsinin mexanizmi dəqiq aydınlaşdırılmamışdır. Güman edilir ki, EMO-1-in yaranma şəraitində (H_2SO_4 -ün yüksək qatılığı və aşağı temperatur) aralıq məhsul kimi manqan-2-sulfat əmələ gələ bilər. Alınmış manqan-2-sulfat məhlulun həcmində dispers MnO_2 -in əmələ gəlməsi ilə yavaş-yavaş hidrolizə uğrayır:



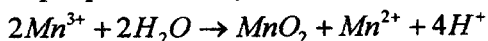
Məhlulda $MnSO_4$ və H_2SO_4 -ün miqdarının artması, cərəyan sıxlığının nisbətən yüksək qiyməti və elektrolitin yüksək olmayan temperaturu xırda dispers manqan-2-oksidi əmələ gəlməsini sürətləndirir.

EMO-2-nin alınma şərtləri daxilində (yüksək temperatur,

zəif turş məhlullar) ilk əvvəl Mn^{3+} ionu yaranır:



Daha sonra disproporsionlaşma mərhələsi baş verir:



Yekun reaksiyada anodda sıx çöküntü şəklində γ - MnO_2 məhsulu əmələ gəlir.

Aşağıda EMO-1 və EMO-2 məhsullarının alınma şərtləri göstərilmişdir.

Məhlulun tərkibi, qr/dm ³	EMO-1	EMO-2
MnSO ₄	300-350	100
H ₂ SO ₄	180-200	10
Elektrolitin temperaturu, °C	20-25	90-94
Cərəyanın anod sıxlığı, A/m ²	500-1000	80-150

İşin məqsədi – bəzi elektroliz şərtlərinin manqan-2-oksidin cərəyana görə çıxımına və elektrik enerjisinin xüsusi sərfinə təsirinin öyrənilməsi.

İşin yerinə yetirilmə metodikası

Elektroliz hər birinin tutumu 150 sm³ olan 4 şüşə oyuqda aparılır. Oyuqda elektrolitin termostatik tarazlaşdırılması üçün spiral şüşə borular, mərkəzdə – səthinin sahəsi 0,5 dm³ olan və hər iki tərəfində Eİ-953 tipli (0X28H23M3D3T) paslanmayan poladdan və ya qrafitdən 2 katod yerləşdirilmiş qurğuşun və ya titan anod (əgər başqa bir tələb yoxdursa) quraşdırılır.

Qurğunun elektrik sxemi əlavə I-də göstərilmişdir. Təcrübələr EMO-1 və ya EMO-2 məhsullarının alınması nümunəsində aparılır. Elektrolitin tərkibi və elektroliz şərtləri yuxarıda göstərilmişdir.

Təcrübə 1. Buraxılan elektrik cərəyanı miqdarının MnO_2 -nin cərəyana görə çıxımına təsirinin öyrənilməsi.

Təcrübədə elektrolitdə Mn^{2+} ionlarının miqdarının azalması ilə EMO-1 miqdarının cərəyana görə çıxımının dəyişməsi öyrənilir.

Elektroliz prosesinin getmə müddəti eyni səthə malik anodları olan hər 4 elektrolizərdən buraxılan elektrik cərəyanı miqdarının ölçülməsi ilə müəyyən edilir. Məsələn, cərəyanın nəzəri miqdarından 0,2 qədər buraxıldıqdan sonra (Q_t) birinci elektrolizərdə söndürülür. Qalan üç elektrolizərdə isə elektroliz prosesi davam etdirilir. 0,5 Q_t keçdikdən sonra ikinci, 0,7 Q_t -dən sonra isə üçüncü elektrolizərdə söndürülür. Sonuncu elektrolizərdə isə 1,0 Q_t cərəyan keçdikdən sonra söndürülür.

Hər bir elektrolizərdə söndürüldükcə onun elektrodları çıxarılır, elektrolit isə MnO_2 çöküntüsü ilə birlikdə termostabil stəkana köçürülür. Elektrolit 80-90°C-dək qızdırılır və həmin temperaturda 1 saat saxlanılır. Bu vaxt ərzində daha əvvəl parçalanmamış manqan (IV) birləşmələrinin hidrolizi baş verir və əlavə olaraq müəyyən miqdar MnO_2 əmələ gəlir.

MnO_2 çöküntüsü dekantasiya yolu ilə elektrolitdən ayrılır, daha sonra Büxner qığında süzülür (əvvəlcə filtr çəkilir), filtrdə SO_4^{2-} izləri itənədək distillə olunmuş su ilə yuyulur (filtratda $BaCl_2$ ilə reaksiyanın sınağına görə). Elektrolitdə $MnSO_4$ -ün yekun qatılığı aşağıda qeyd olunan metodikaya oxşar olaraq müəyyən edilir.

Təcrübə məlumatları cədv. 31.1-də qeyd olunur və MnO_2 -nin cərəyana görə çıxımı hesablanır: a) elektrolitdə Mn^{2+} miqdarının azalmasına görə (elektroliz nəticəsində) – CÇ₁; b) əmələ gələn MnO_2 -nin miqdarına görə – CÇ₂.

Elektrolitdə $MnSO_4$ -ün müəyyən edilməsi

Bunun üçün bismutat metodundan istifadə olunur. Bu metod azot turşusu mühitində natrium bismutatla Mn^{2+} -in MnO_4^- -ə qədər oksidləşməsindən ibarətdir; reaksiyaya daxil olmayan natrium bismutati süzür, yuyur, sonra ona ölçülmüş miqdarda $FeSO_4$ əlavə edilir (çoxlu miqdarda) və qalıq

kalium permanqanatla titrlənir.

Pipet ilə 25 sm³ elektrolit götürülür və 20 sm³ 20%-li HNO₃ məhlulu əlavə edilir. Qarışıq 15°C-yə qədər soyudulur, sonra 2,2-2,4 q natrium bismutat (NaBiO₃) əlavə edilir və qolbanın içindəki 1 dəqiqə ərzində ehtiyatla qarışdırılır. Məhluldakı çöküntünün çökməsi gözlənilir və sonra o şüşə filtrdə artıq qalan natrium bismutat məhluldan ayrılır və rəngsiz filtrat alınana qədər 3%-li HNO₃ məhlulu ilə yuyulur. Çöküntü filtrdə 20 sm³ 0,1 M FeSO₄ məhlulu əlavə edilərək həll edilir və 0,1 M KMnO₄ məhlulu ilə ehmalca titrlənir.

Hesablama permanqanatometriyada olduğu kimi aparılır.

Təcrübə 2. EMO-2-nin elektroçökdürülməsi zamanı anod cərəyan sıxlığının MnO₂-nin cərəyana görə çıxımına təsirini və 1 kq məhsula düşən elektrik enerjisi sərfini öyrənmək.

EMO-2 alınması üçün təcrübə elektrolitlə doldurulmuş 4 elektrolizərdə aparılır (bax: işin girişinə). Yüksəlmiş temperatur termostatdan ardıcıl qoşulmuş spiral şüşə borudan su buraxılmaqla tənzimlənir. Cərəyan sıxlığının lazımı qiymətləri: 50, 100, 200, 300 A/m² – elektrolitə qurğuşun və ya titandan (müəllimin tapşırığı ilə) olan anod hissəciklərinin salınması yolu ilə əldə edilir. Qalan təcrübə şərtləri təcrübə 1-in şərtlərinə oxşardır. Elektrolizin müddəti 4 saat təşkil edir ki, bu da MnO₂ kütləsinin təyini zamanı xətalari azaltmağa imkan verir. Təcrübənin əvvəlində və axırında elektrolizərdəki gərginlik ölçülür. Anod nümunələrinin tərəzidə çəkilməsindən əvvəl onlar qaynar su olan stəkana salınır və sistemin təxminən 30°C-yə qədər soyuması gözlənilir, sonra axar su ilə (distillə olunmuş) yuyulur və 0,5 saat ərzində 110°C-də qurudulur. Daha sonra anodlar havada soyudulur və analitik tərəzidə çəkilir. Anodların kütlələrinin artması və buraxılan elektrik yükünün məlum miqdarına görə MnO₂-nin cərəyana görə çıxımı və eləcə də 1 kq MnO₂-yə düşən elektrik enerjisi sərfi hesablanır.

Anoddan məsələn, 1- və 2-ci elektrolizərdən götürülmüş çöküntü kristallik modifikasiyaların növünün müəyyən olunması məqsədilə rentgen-quruluş analizi ilə təhlil edilir.

Cədvəl 31.1. Təcrübə nəticələri

Başlangıç məlumatları	Kulonometr katodu			Elektrik miqdarı, A·s	MnO ₂ kütləsi, q	MnSO ₄ -niyəkun konsentrasiyası, qr/dm ³	Cərəyana görə çıxım, %	
	Elektrolizə qədərki kütlə, q	Elektrolizdən sonrakı kütlə, q	Çökmüş metalın kütləsi, q				MnO ₂ -yə görə (CC ₂)	Mn ²⁺ itkisinə görə

Təcrübə 3. EMO-2 alınması zamanı rəngli metal və dəmir ionlarının qarışığının cərəyana görə çıxıma təsirini öyrənmək.

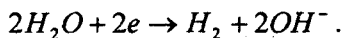
EMO-2 alınması üçün təcrübə elektrolitlə doldurulmuş 4 elektrolizlərdə aparılır. Bundan başqa birinci elektrolizlə 0,05 qr/dm³ Fe(SO₄)₃, ikinciyə 0,05 qr/dm³ CoSO₄, üçüncüyə isə 0,5 qr/dm³ CuSO₄ daxil edilir. Elektrolizlər səthinin sahəsi eyni olan qurğuşun anodlar salınır. Cərəyan sıxlığı təcrübənin aparılma müddətindən asılı olaraq 100 və ya 200 A/m²-də olur. Təcrübənin digər şərtləri təcrübə 2-də qəbul olunmuş şərtlərlə eynidir. Elektroliz müddəti 3-4 saatdır.

İŞ №32. YODOFORMUN ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA ALINMASI

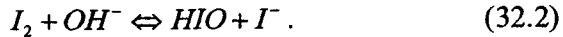
Kalium yodidın neytral və ya zəif qələvi, sulu məhlulunun elektrolizi zamanı anodda sərbəst yodidın yaranması ilə nəticələnən yodid-ionların yüksüzləşməsi:



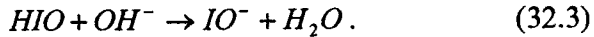
katodda isə hidrogenin yaranması ilə nəticələnən su molekullarının yüksüzləşməsi baş verir:



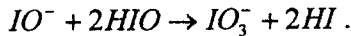
Yod elektrolitdə həll olaraq hidrolizə uğrayır:



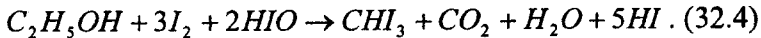
Elektrolitin katod reaksiyası hesabına qələviləşməsi (32.2) reaksiyasının tarazılığını sağa – zəif dissosiasiya olunmuş hipoyodit turşusunun yaranması tərəfə yönəlir. Elektrolitin həcminə OH^- ionlarının qatılığının artması HIO -un OH^- ilə sonrakı qarşılıqlı əlaqəsinə səbəb olur:



Əmələ gələn hipoyodit hipoyodit turşusu isə yoddata oksidləşir:



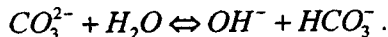
Lakin əgər kalium yodidin məhlulunda etil spirti varsa, sərbəst yod (32.2) reaksiyasına görə hipoyodit turşusuna yalnız hissə-hissə keçir, onun başqa hissəsi spirt və hipoyodit turşusu ilə qarşılıqlı əlaqədə olur, bunun nəticəsində yodoform əmələ gəlir:



Bu zaman (32.3) reaksiyasının sürəti hiss olunacaq dərəcədə aşağı düşür.

Elektrod reaksiyasının bilavasitə maddəsi olmayan yodoform spirtin (asetonun) yodla kimyəvi qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gəlir. Buna görə də yodoformun əmələ gəlməsinə elektrik yükünün müəyyən miqdarı işlədilir və prosesin effektivliyini cərəyana görə çıxımla xarakterizə etmək olar.

Yodoformun cərəyana görə çıxımı əhəmiyyətli dərəcədə yodun və yodat turşusunun qatılıqları arasındakı ifadə ilə təyin olunur, bu ifadə məhlulun pH-dan asılıdır. OH^- ionlarının optimal qatılığını məhlula daxil edilmiş natrium karbonatın hidrolizi hesabına yaratmaq olar:



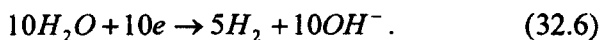
OH^- ionları artıqlıq təşkil etdikdə, (32.2) reaksiyasına əsasən yaranan yodat turşusu əvvəlcə hipoyoditə və sonra yoddata çevrilir. OH^- ionları çatışmadıqda, (32.2) reaksiyasına

əsasən yodat turşusunun yaranma sürəti azalır və proses əsasən sərbəst yodun alınmasına səbəb olur. Hər iki halda (32.4) reaksiyasının sürəti azalır.

Əgər (32.1), (32.2) və (32.4) reaksiyalarını birləşdirsək, onda yodoformun əmələ gəlməsinin yekun anod reaksiyasını yazmaq olar:



buna isə katod reaksiyası uyğundur:



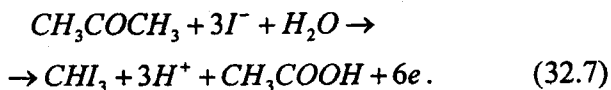
(32.5) və (32.6) reaksiyalarından görünür ki, elektrolizin gedişində məhlulun pH-ı artır. Doğrudan da, katodda yaranan $10 \text{ mol } OH^-$ -dan 7 mol (32.5) reaksiyasına əsasən alınmış HI-un neytrallaşmasına, 2 mol isə həmin reaksiyaya əsasən yaranan CO_2 -nin əlaqələnməsinə sərf olunur; $1 \text{ mol } OH^-$ isə elektrolitin qələviliyini artıraraq, sərbəst qalır.

Natrium karbonat əlavələri elektrolitə daxil edilsə də, OH^- ionlarının optimal qatılığını sabit saxlamaq mümkün olmur. Buna görə də pH-ın stabilləşməsi üçün elektrolitin içərisindən CO_2 -ni buraxmaqla, elektrolit karbonatlaşdırılır. Yodoformun cərəyana görə çıxımına və elektrik enerjisinin ayrıca sərfinə əsas təsiri temperatur və anod cərəyanının sıxlığı göstərir. Elektrolitin temperaturu artdıqca, CHI_3 -ün cərəyana görə çıxımı çoxalır, eyni zamanda elektrolizərdə gərginlik aşağı düşür. Hər iki faktor elektrik enerjisinin ayrıca sərfinin nəzərə çarpacaq dərəcədə azalmasına səbəb olur. Anodda cərəyanın sıxlığının artması cərəyana görə çıxımın azalmasına və eyni zamanda elektrolizərdə gərginliyin artmasına səbəb olur. Bunun nəticəsində elektrik enerjisinin ayrıca sərfi çoxalır.

Yodoformun elektrokimyəvi alınması zamanı anod materialı kimi platin, nikel, qrafit, paslanmayan polad, qurğuşunun elektrokimyəvi kompakt dioksidi, RTOA istifadə etmək

olar. Bu anodlarda yodoformun cərəyana görə çıxımı təxminən eynidir və cərəyan sıxlığı 2 kA/m^2 və temperatur 60°C olduqda 70-80 % təşkil edir. Qrafit, nikel və paslanmayan poladdan hazırlanmış anodlar aşağı korroziya dayanıqlığına malikdir və yodoformu çirkəndirərək, tədricən dağılırlar. Qurğuşun dioksidi və RTOA-dan hazırlanmış anodlar daha davamlıdır. Platin anodlar daha çox davamlılığa malikdirlər.

Yodoformun alınması üçün etil spirti əvəzinə aseton tətbiq etmək olar:



Bu halda 1 mol yodoformun yaranmasına 6F elektrik yükü sərf olunur, etil spirtindən yodoformun alınması zamanı isə 10F elektrik sərf olunur. Lakin belə halda bir yox, 2 mol OH^- artıq qalır ki, bu da elektrolitin pH-nın stabilləşməsinə çətinləşdirir.

İşin məqsədi – elektroliz şərtlərinin cərəyana görə çıxıma təsirini öyrənmək və kalium yodidinin su-spirt və ya su-aseton məhlulundan hazırlanmış yodoformun alınması zamanı elektrik enerjisinin ayrıca sərfini təyin etmək.

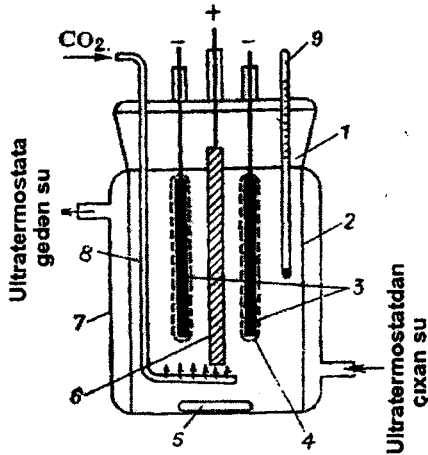
İşin yerinə yetirilmə metodikası

Yodoformun alınması üçün lazım olan elektrolizer (şək. 32.1) cilalanmış, şüşə qapaqlı (1) şüşə silindrik qabdır (2), qapağa iki qurğuşun katod (3), tapşırıqda göstərilmiş materialdan hazırlanmış anod (6), elektrolitə CO_2 -ni ötürmək üçün lazım olan kranlı barboter (8) və termometr (9) bərkidilmişdir. Yodun və yodat turşusunun katod reduksiya olunmasının qarşısını almaq üçün katodlar şüşə parça (4) ilə örtülür, şüşə parça diafraqma rolunu oynayır. Ultratermostatın köməyi ilə termostatlaşdırmaqdan ötrü elektrolizer sulu üzlüyə (7) ma-

likdir. Qurğunun elektrik sxemi əlavə 1-də verilmişdir.

Elektrolitin temperaturu tapşırıqda göstərilmiş qiymətə qədər çatdırılaraq, elektroliz prosesi başlanılır. Qızdırılma zamanı və elektroliz prosesində elektroliti maqnit qarışdırıcı (5) ilə qarışdırırlar. Eyni zamanda (30°C -dən az olmayan temperaturda) Kipp aparatından elektrolitə karbon qazının zəif axım buraxılır. Bir müddətdən sonra (elektrolizin rejimindən asılı olaraq) yodoformun bir yerə yığılma dərəcəsinə görə məhlul saralmalıdır. Əgər məhlul rəngsiz qalarsa, karbon qazının verilməsi artır. Karbon qazının daha sürətli axını zamanı elektrolit qəhvəyi olur – yodla rənglənir. Bu halda qaz axını azaltmaq və ya hətta qısa müddətə qarşısını almaq lazımdır. Sonralar elektrolit məhlulunun rəngi kəhrəba-sarı rəng alana qədər CO_2 -nin buraxılması davam edir.

Elektrolizin gedişində müntəzəm olaraq temperatur, cərəyan və gərginlik qeyd edilir (5-6 ölçmə). Təcrübəyə aid verilənlər cədvəl 32.1-də yazılır.



Şək. 32.1. Yodoformun alınması üçün lazım olan elektrolizer: 1 – qapaq; 2 – şüşə korpus; 3 – qurğunun katodlar; 4 – diafraqma; 5 – maqnit qarışdırıcı; 6 – anod; 7 – termostatlaşdırıcı ötürük; 8 – CO_2 -ni ötürmək üçün lazım olan barboter; 9 – termometr

Cədvəl 32.1. Təcrübəyə aid verilənlər

Elektrolitin tərkibi və həcmi (sm ³)	Elektrolizin başlanğıcından sonrakı zaman, saat	Cərəyanın anod sıxlığı, kA/m ²	Cərəyan, A	Gərginlik, V	Temperatur, °C	Kulonometrin katodu		
						elektrolizəqədərki kütlə, qr	elektrolizdənsonrakı kütlə, qr	çökdürülmüş metalın kütləsi, qr

Cədvəl 32.2. Hesablanmış qiymətlər

Başlanğıc verilənlər	Elektrik miqdarı, A·saat	Yodoformun kütləsi, qr		Yodoformun çıxımı, %		Elektrik enerjisinin ayrıca sərfi, Vt·saat/qr
		nəzəri	faktiki	cərəyan üzrə	maddə üzrə	

Təcrübə qurtardıqdan sonra yodoformun çöküntü kimi aşağı düşmüş kristalları vakuum altında Büxner qıfında filtrdən keçirilir və filtrdə distillə olunmuş su ilə elektrolitdən təmizlənir.

Kristallaşmış yodoform filtrli kağızda qurudulur (qaynar termostatda qurutmaq olmaz, çünki yodoform asanlıqla buxarlanır) və çəkilir. Kulonometrin katodu yuyulur, qurudulur və çəkilir. Yodoformun cərəyan və maddəyə görə çıxımı, həmçinin elektrik enerjisinin ayrıca sərfi hesablanır. Hesablanmış qiymətlər cədvəl 32.2-də yazılır.

Yodoformun nəzəri miqdarı (32.5) və ya (32.7) reaksiyalarına uyğun olaraq Faradey qanununa əsasən hesablanır; maddəyə görə çıxım (%) isə elektrolitin tərkib və miqdarı nəzərə alınmaqla, aşağıdakı tənlik üzrə təyin olunur:

$$M\dot{C} = \frac{m_{CHI_3}}{m_{v,m}g_{CHI_3}/g_{v,m}} \cdot 100.$$

Burada m_{CHI_3} – elektroliz prosesində əmələ gəlmiş yodoformun kütləsidir, qr ; $m_{v,m}$ – elektrolitdəki verilmiş maddənin (spirt və ya aseton) kütləsidir, qr ; g_{CHI_3} , $g_{v,m}$ – (32.5) və ya (32.7) reaksiyalarına əsasən yodoformun və verilmiş maddənin elektrokimyəvi ekvivalentidir, $qr(A \cdot saat)$.

Elektrik enerjisinin ayrıca sərfini hesablayan zaman elektrolizdəki gərginliyin ədədi orta qiymətindən istifadə olunur.

Təcrübə 1. Yodoformun alınma prosesinin parametrlərinə (cərəyan və maddəyə görə çıxım, elektrik enerjisinin ayrıca sərfi) cərəyan sıxlığının təsirini öyrənmək.

Tapşırıqda cərəyan sıxlığının 1-3 kA/m^2 intervalında dörd qiyməti verilir. Hər bir təcrübədə elektrolitin həcmi eynidir, bu, $M\dot{C}$ -in hesablanması asanlaşdırır. Təxminən 3 $A \cdot saat$ elektrik buraxmaq vacib olduğuna əsasən elektrolizin müddəti hesablanır. Anod qrafit, RTOA, platin və ya platin-titandandır. Axırını halda işçi səthi platin təşkil edir, titan isə cərəyan aparıcı rolunu oynayır və elektrod reaksiyasında iştirak etmir.

Elektrolitin temperaturu $60^\circ C$ -dir. Elektrolitin tərkibi (qr/dm^3): $KI - 200$; $C_2H_5OH - 100$; $Na_2CO_3 - 80$.

Alınmış ədədlər cərəyana görə çıxımın, maddəyə görə çıxımın, elektrik enerjisinin ayrıca sərfinin anodda cərəyan sıxlığından qrafiki asılılıqları şəklində tərtib edilir.

Təcrübə 2. Yodoformun alınma prosesinin parametrlərinə temperaturun təsirini öyrənmək.

Əvvəlki təcrübədən fərqli olaraq bu təcrübə elektrolitin temperaturu 25, 40 və $60^\circ C$, cərəyan sıxlığı isə $1,5 kA/m^2$ olduqda aparılır. Alınmış qiymətlər təcrübə 1-də olduğu kimi emal edilir.

Təcrübə 3. Yodoformun alınma prosesinin parametrlərinə

verilmiş maddənin təbiətinin təsirini öyrənmək.

Bu təcrübənin əsas xüsusiyyəti müxtəlif tərkibli elektrolitlərin istifadə edilməsindən ibarətdir. Birinci halda su-spirtili elektrolitin (bax: təcrübə 1), ikinci halda isə su-asetonlu elektrolitin aşağıdakı tərkibli elektrolizi həyata keçirilir: $KI - 130 \text{ qr/dm}^3$; aseton – $15 \text{ sm}^3 / \text{dm}^3$.

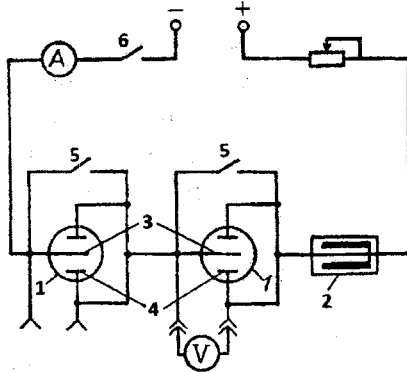
Hər iki halda elektrosintezin şərtləri eynidir: anod cərəyanının sıxlığı $1,5 \text{ kA/m}^2$, temperatur 45°C -dən yuxarı deyildir. Anodun materialı platin, qrafit, qurğuşun dioksidi və ya RTOA olur. Su-aseton elektrolitlə işləyərkən nəzərə almaq lazımdır ki, asetonun qaynama temperaturu 56°C -dir, buna görə də elektrolizin temperatur rejimi xüsusi olaraq diqqətlə saxlanılmalıdır. Yodoformun alınması zamanı cərəyana görə çıxımı və elektrik enerjisinin sərfi ayrıca hesablanır.

Təcrübə 4. Yodoformun alınma prosesinin parametrlərinə anodun materialının təsirini öyrənmək.

Yodoformun elektrosintez prosesi qrafit, nikel, paslanmayan polad, platin, qurğuşunun elektrik çökmə dioksidi və RTOA-dan hazırlanmış anodlar üzərində aparılır. Məsələn yuxarıda sadalanan materiallardan üçü ilə təcrübələrin aparılmasından ibarətdir. Hər üç anod təxminən eyni səth sahəsinə malik olmalıdır. Kalium yodid su-spirtili və ya su-aseton məhlulları elektrolit rolunu oynayır. Hər üç halda elektrolizin şərtləri eyni olmalıdır və əvvəlki təcrübələrdə göstərilmiş çərçivədə yerləşməlidir. Yuxarıda olduğu kimi, prosesin parametrləri əvəzinə elektroliz maddəsinin cərəyana görə çıxımı və elektrik enerjisinin ayrıca sərfi götürülür.

ELEKTROLİZ PROSESİNİN KEÇİRİLMƏSİ VƏ POTENSİALLARIN ÖLÇÜLMƏSİ ÜÇÜN LAZIM OLAN QURĞULARIN ƏSAS SXEMLƏRİ

Şək. I-də iki (misal üçün) elektrolizerin (1) və kulonometrin (2) ardıcıl qoşulmuş vəziyyətində elektroliz prosesinin keçirilməsi üçün lazım olan qurğunun sxemi təsvir olunmuşdur. Qapadıcı kontaktlar (5) verilmiş zaman anında hər bir elektrolizeri qoşmağa və ayırmağa imkan verir. Tumbler (6) sabit cərəyan mənbəyinin – akkumulyatorlar batareyasının və düzləndiricilərin qoşulması və ayrılması üçün istifadə edilir.



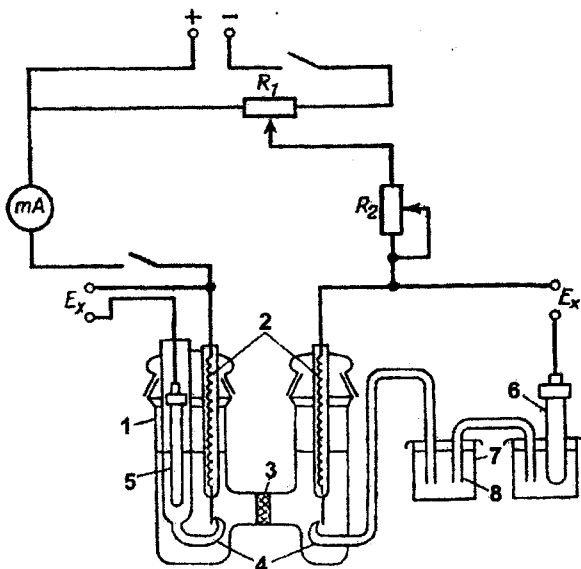
Şək. I. Elektroliz üçün qurğunun əsas sxemi: 1 – elektrolizer; 2 – kulonometr; 3 – katod; 4 – anod; 5, 6 – tumblerlər

Ötürücü voltmetr vasitəsilə hər bir elektrolizerdə ayrıca olaraq gərginlik ölçülür. Kulonometr əvəzinə cərəyan inteqratorunu da tətbiq etmək olar.

B5-45, B5-47 tipli cərəyanla idarə olunan stabil, sabit cərəyan mənbələrinin istifadəsi zamanı IV əlavədə göstəriləndiyi kimi keçən elektrikin miqdarı cərəyanın elektroliz prosesinin davam etmə müddətinə hasili ilə təyin olunduğundan, elektrik dövrəsində kulonometr kimi reostatların da istifadəsinə ehtiyac qalmır.

Elektroliz prosesində polarizasiya əyrilərinin çəkilməsi və elektrod potensialına nəzarət üçün ölçmə sxemlərindən istifadə olunur.

Elektrod potensiallarının ölçülməsi üçün lazım olan qurğunun sxemi şək. II-də göstərilmişdir. Polyarlaşdırıcı cərəyan dövrəsinə sabit cərəyan gərginliyinin bölücüsü rolunu oynayan reostat (R_1) qoşulmuşdur. Polyarizasiya əsliqlərin alınması üçün intervalın genişlənməsi və cərəyanın daha da səlīs idarə olunması lazımdır ki, bunun üçün də R_2 reostatından istifadə olunur .



Şək. II. Elektrod potensiallarının ölçülməsi üçün lazım olan qurğunun əsas elektrik sxemi: 1 – elektrolizer; 2 – elektrodlar; 3 – diafraqma; 4 – kapillyarlı elektrolitik açarlar; 5, 6 – müqayisə elektrodları; 7 – aralıq qab; 8 – elektrolitik açar

Elektrolizerdə (1) kapillyarlı elektrolitik açarları (4) qoşulmuş elektrodlar (2) yerləşdirilir. Müqayisə elektrodu (5) elektrolitik açara birbaşa birləşdirilə bilər. Əgər müqayisə elektrodunu (məsələn, elektrod 6) elektrolizerdə məhluldan ayırmaq lazım gələrsə, birləşmə aralıq qab (7) və elektrolitik açar (8) vasitəsilə həyata keçirilir.

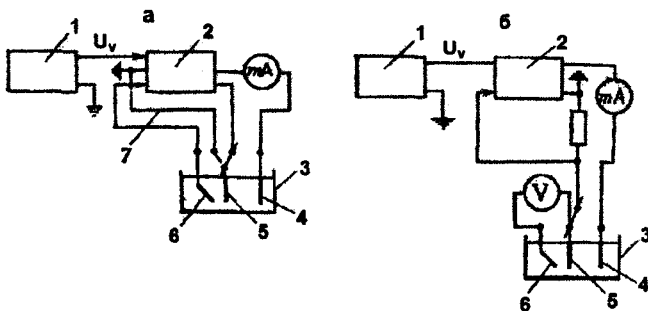
Diafraqma (3) katod və anod fəzalarını bölmək üçün tətbiq edilir. Şək. II-də göstərilmiş elektrolizerin (1) əvəzinə başqa konstruksiyaların oyuqlarından, xüsusilə də YSE tipli potensiostatlar olan komplektə qoyulmuş oyuqlardan istifadə etmək olar.

Elektroliz prosesində potensialların ölçülməsi, məsələn, şək. 21.1-

də göstərilədiyi kimi bilavasitə elektrolizlərdə aparıla bilər.

Tədqiq olunan elektrodun müqayisə elektroduna nisbətən potensialı E'_x iki məlum üsulla ölçülür. Potensiometrədən istifadə edildikdə E'_x qiyməti EHQ-nin digər məlum qiyməti ilə ehtəs kompensasiya edilir ki, tarazlıq anında ölçmə dövrəsindən cərəyan keçməsin. Aparatın şkalası üzrə E'_x -in birbaşa hesablanması üçün 10^9 - 10^{10} Om tərtibli yüksək girişli müqavimətə malik voltmetrlər tətbiq edilir (Ş-1413, EV-74 və s. tipli).

Tədqiq olunan elektrodun E_x potensialı standart hidrogen elektroda (SHE) nisbətən aşağıdakı düsturla hesablanır: $E_x = E_{m.e} + E'_x$, burada $E_{m.e}$ – müqayisə elektrodunun potensialıdır (SHE şkalasında). Əgər cərəyanın, gərginliyin potensialın dəyişməsinə izləmək vacibdirsə, şəkl. I və II-də verilmiş sxemlərdə qeydedici aparatlar – avtomatik özüyazan elektron potensiometrlər: bir- (məsələn, KSP-4) və ya ikikoordinatlı (məsələn, LKD-4) aparatları nəzərdə tutulmuşdur. Nəzarət olunan potensialda və yaxud cərəyanda qütbləşmiş əyri-ləri çəkmək və ölçmək üçün potensiostatdan istifadə etmək məqsədəuyğundur. Potensiostatın əsas iş sxemləri şəkl. III-də göstərilmişdir.



Şəkl. III. İşin əsas sxemləri: a – potentsiostatik (dinamik) rejimdə; b – qalvanostatik (dinamik) rejimdə; 1 – verilən gərginlik mənbəyi; 2 – gücləndiricilər; 3 – elektrokimyəvi oyuq; 4 – köməkçi elektrod; 5 – işçi elektrod; 6 – müqayisə elektrodu; 7 – potensial naqıl

Ölçmələr potensiostatın istifadə instruksiyasına əsasən aparılır.

Polyarizasiya əyri-lərinin çəkilməsinin potentsiostatik və potensiodinamik rejimlərdən cərəyanın potensialdan mürəkkəb asılı olduğu halda istifadə etmək məsləhət görülür.

SƏTHİN ÖRTÜYÜN ÇƏKİLMƏSİNƏ HAZIRLANMASI

Örtüklər çəkilməzdən əvvəl nümunələrin səthi mexaniki çirkərdən, yağlı və oksidli təbəqələrdən diqqətlə təmizlənməlidir.

Nümunələrin materialından asılı olaraq onların səthinin hazırlanması cədvəl 1-3-də verilmiş sxemlərdən biri üzrə aparılır.

Cədvəl 1. Örtük çəkilməzdən əvvəl mis və latun nümunələrin səthinin hazırlanmasında aparılan əməliyyatlar ardıcılığı

Əməliyyat	Məhlulun tərkibi		İş rejimi	
	komponent	qatılaşma, q/dm ³	temperatur, °C	müddət, dəq.
1. Yağsızlaşdırma a) kimyəvi	Na ₂ CO ₃ Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O Sintanol DC-10	20-30 25-30 3-5	60-80	5-10
b) elektrokimyəvi (katodda)	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O Na ₂ CO ₃	25-30 20-30	50-60	1-2
c) sıyıq şəklində olan nazik dəşikli d) CaO:MgO (10:1) tozlarının Vyana əhəngi və ya qarışığı ilə sürtülməsi	-	-	-	-
2. Su ilə yuma:				
«a» və «b» əməliyyatlarından sonra	-	-	60	1-2
«c» əməliyyatından sonra	-	-	18-25	1-2
3. Parlaq aşınma	H ₂ SO ₄ HNO ₃ NaCl	900 450 5-10	18-25	10-a qədər
4. Su ilə yuma	-	-	18-25	1-2
5. Aktivləşmə	H ₂ SO ₄	30	18-25	Təxminən 1
6. Su ilə yuma	-	-	18-25	1-2

Qeydlər. 1. Elektrokimyəvi yağsızlaşmanı cərəyan sıxlığı 0,3-1 kA/m² olduqda aparılır. 2. 3 və 4 əməliyyatları yalnız parlaq örtüklər çəkilməzdən əvvəl yerinə yetirilir. 3. 1, 3, 5 əməliyyatlarında istifadə olunan məhlullar QOST 9.305-84-ə daxil edilmişdir.

Əgər hazırlanmış nümunə çəkilməlidirsə (cərəyan üzrə çıxımı təyin etmək üçün), onda aktivləşmədən və soyuq su ilə yuyulduqdan sonra səth mümkün qədər tez qurudulmalıdır (oksidləşmənin ol-

maması üçün). Bu, qaynar suda yumaqla və isti sıxılmış hava ilə qurudulmaqla və yaxud daha yaxşısı spirtdə yumaqla əldə olunur.

Örtük çəkildikdən və əvvəlcə soyuq, sonra isə qaynar su ilə yuyulduqdan sonra nümunələr analoji qaydada qurudulur.

Cədvəl 2. Anod oksidləşməsindən əvvəl alüminiumdan hazırlanmış nümunələrin səthinin hazırlanmasında əməliyyatlar ardıcılığı

Əməliyyat	Məhlulun tərkibi		İş rejimi	
	komponent	qatılıq, q/ldm ³	temperatura, °C	müddət, dəq.
1. Kimyəvi yağsızlaşdırma	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O Na ₂ CO ₃ Maye şüşə	30 30 30	60-70	5-10
2. Qaynar su ilə yuma	-	-	60	1-2
3. Soyuq su ilə yuma	-	-	18-25	1-2
4. Kimyəvi aşılama	NaOH	100	50-60	0,5-1
5. Qaynar su ilə yuma	-	-	-	1-2
6. Soyuq su ilə yuma	-	-	18-25	1-2
7. Parlaqlaşma	HNO ₃	350-450	18-25	0,25-0,5
8. Soyuq su ilə yuma	-	-	18-25	1-2
9. Elektrocilalama	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄ Katapin BPV Trietanolamin	730-860 580-640 0,5-1,0 4-6	60-80	3-5
10. Soyuq su ilə yuma	-	-	18-25	1-2

Qeydlər. 1. Elektrocilalamanı cərəyan sıxlığı 2-5 kA/m² olduqda aparılır; 2. 4-8 əməliyyatlarını yalnız oksidlərlə örtülmüş nümunələr üçün yerinə yetirilir. Elektrocilalama zamanı 4-8 əməliyyatlarını icra etmirlər; 3. 1, 4, 7, 9 əməliyyatlarında istifadə olunan məhlullar QOST 6.305-84-ə daxil edilmişdir.

Cədvəl 3. Örtük çəkilməzdən əvvəl polad nümunələrinin səthinin hazırlanmasında əməliyyatlar ardıcılığı

Əməliyyat	Məhlulun tərkibi		İş rejimi	
	komponent	qatılıq, q/ldm ³	temperatura, °C	müddət, dəq.
1. Yağsızlaşdırma a) kimyəvi	NaOH Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O Na ₂ CO ₃ Sintanol DC-10	5-15 15-35 15-35 3-5	60-80	5-20

1	2	3	4	5
b) elektrokimyəvi	Na_2CO_3 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	20-40 20-40	60-80	2-3 (katodda), sonra 1-2 (anodda)
c) sıyıq şəklində olan nazik deşik- li $\text{CaO}:\text{MgO}$ (10:1) tozlarının Vyana əhəngi və ya qarışığı ilə sürtülməsi	–	–	–	–
2. Su ilə yuma:				
«a» və «b» əməliyyatlarından so- nra	–	–	60	1-2
«c» əməliyyatından sonra	–	–	18-25	1-2
3. Kimyəvi aşılama	HCl və ya H_2SO_4 İngibitor KI-1	150- 200 5-7	18-40	3-10
4. Su ilə yuma	–	–	18-25	1-2
5. Vyana əhəngi ilə sürtməklə şlamdan təmizləmə	–	–	–	–
6. Su ilə yuma	–	–	18-25	1-2
7. Aktivləşmə	H_2SO_4	5-100	18-25	0,5-1
8. Su ilə yuma	–	–	18-25	1-2

Qeydlər. 1. Elektrokimyəvi yağsızlaşma cərəyan sıxlığı $0,5-1 \text{ kA/m}^2$ olduqda aparılır; 2. 3-6 əməliyyatları yalnız səthində oksidləşmənin görünən izləri olan nümunələr üçün yerinə yetirilir. 3. 1, 3, 7 əməliyyatlarında istifadə olunan məhlullar QOST 9.305-84-ə daxil edilmişdir.

III əlavə

METALLARIN ELEKTROÇÖKDÜRÜLMƏSİ İŞLƏRİNDƏ NÜMUNƏLƏRİN ÖRTÜLƏN SƏTHİNİN SAHƏSİNİN VƏ FORMASININ SEÇİLMƏSİ

Nümunələrin örtülən səthinin sahəsi. Səth sahəsi aşağıdakı fərziyyələrə əsaslanaraq seçilir.

1. Laboratoriya şəraitində cərəyanın qiyməti nisbətən çox da böyük olmadıqda (4-6 A-ə qədər) işləmək məqsədəuyğundur, çünki əks halda az həcmli elektrolitdə coul istiliyi ayrıldığından sabit temperaturu saxlamaq çətindir. Lakin cərəyanın çox az qiymətlərindən istifadə etmək xüsusi dəqiq elektrik ölçmə cihazlarının, yüksək omlu

reostatların olmasını tələb edir. Buna görə də cərəyan sıxlığının aşağı qiymətində baş verən elektroliz prosesləri üçün nümunənin səthini elə seçmək lazımdır ki, $I = 0,05 \div 0,1 A$ olsun.

2. Səthin sahəsinin seçimi həmçinin örtüyün alınması məqsədindən də asılıdır.

a. Baxılan hal üçün lazım olan dəqiqlikli cərəyan üzrə çıxımın təyini zamanı alınan çöküntünün kifayət qədər kütləsi tələb olunur, bu kütləni elektrolizin müddətini və nümunənin səthini dəyişdirməklə idarə etmək olar. Sonuncu zamana qənaət etmək üçün daha məqsədəuyğundur və örtüyün verilmiş qalınlığında cərəyan üzrə çıxımı təyin etmək lazım gələrsə çox vacibdir.

b. Xarici görünüşü qiymətləndirmək, örtüyün əlverişli olmasını müəyyən etmək və korroziyaya qarşı davamlılığını artırmaq üçün nümunənin səthinin sahəsi $0,2-0,25 \text{ dm}^2$ olmalıdır.

Nümunənin forması. Əgər nümunələr metal folqadan və ya lentdən kəsirlərsə, onlar disk və yaxud düzbucaqlı formasında olurlar; axırıncı halda bucaqlar əyilir ki, cərəyan xətlərinin qatılığı azalsın, dendrit və singərlərin əmələ gəlməsinin qarşısı alınsın. Nümunələr cərəyan keçirən katod ştanqını sıxacda bərkitməkdən ötrü cərəyan keçiricisinə malik olmalıdırlar. Cərəyan keçiricisi məhlula batırılmamalıdır; onun eni təxminən $0,5-0,7 \text{ sm}$ -dir, cərəyan keçiricisinin uzunluğu elektrolizdə elektrolitin səviyyəsi ilə katod ştanqı arasındakı lazımlı məsafə vasitəsilə təyin olunur. Müstəvi nümunələrlə müqayisədə ucları əyilmiş silindrik formalı nümunələrdə, xüsusilə də şar formalı nümunələrdə səth üzrə cərəyan və metalın daha müntəzəm paylanması əldə olunur.

IV ə l a v ə

METALIN CƏRƏYANA GÖRƏ ÇIXIMININ, ÖRTÜYÜN ORTA QALINLIĞININ VƏ ELEKTROLİZ MÜDDƏTİNİN HESABLANMASI

Metalin cərəyan üzrə çıxımının, örtüyün orta qalınlığının və elektrolizin müddətinin hesablanması Faradey qanunlarına əsaslanmışdır.

Aşağıdakı işarələmələri edək: m_M – katodda ayrılmış metalın kütləsi, qr ; $g = \frac{E_M}{F}$ – çökdürülmüş metalın elektrokimyəvi ekviva-

lenti, $qr/(A \cdot \text{saat})$; E_M – metalın ekvivalent kütləsi, qr ; F – Faradey ədədi ($F=26,8$), $A \cdot \text{saat}$; I – cərəyan, A ; τ – elektrolizin müddəti, saat ; τ_1 – elektrolizin müddəti, daq. ; m_{Cu} – mis kulonometrin katodda ayrılmış misin kütləsi, qr ; $g_{Cu} = E_{Cu} / F$ – misin elektrokimyəvi ekvivalenti, $qr/(A \cdot \text{saat})$; $q = m_{Cu} / g_{Cu} = I\tau$ – keçən elektrikin miqdarı, $A \cdot \text{saat}$; d – örtüyün qalınlığı, mkm ; γ – metalın sıxlığı, qr/sm^3 ; S – örtüyün səthinin sahəsi, m^2 ; i_k – metalın elektrik çökməsi zamanı cərəyanın katod sıxlığı, A/m^2 .

Metalin cərəyan üzrə çıxımı CÇ (%)

$$C\check{C} = \frac{m_M}{qg_M} \cdot 100 = \frac{m_M}{I\tau g_M} \cdot 100 \quad (1)$$

kimi hesablanır. Əgər q -nün təyini üçün mis kulonometrdən istifadə olunarsa, onda:

$$C\check{C} = \frac{m_M g_{Cu}}{g_M m_{Cu}} \cdot 100. \quad (2)$$

Ərintinin elektrik çökməsi zamanı (2) tənliyində g_M əvəzinə onun elektrokimyəvi ekvivalenti – g_x [$qr/(A \cdot \text{saat})$] yerinə qoyulur, elektrokimyəvi ekvivalent bu düsturla hesablanır:

$$g_x = \frac{g_1 g_2}{g_1 N_2 + g_2 N_1},$$

burada g_1 və g_2 – ərintinin komponentlərinin elektrokimyəvi ekvivalentləridir; N_1 və N_2 – ərintidə metalların kütlə hissəsidir.

Kulonometr üçün məhlulun tərkibi (qr/dm^3): CuSO_4 – 200-250; H_2SO_4 – 50; temperatur 18-20°C; anodlar – mis, katodlar – latun və ya mis lövhələr; cərəyanın katod sıxlığı – 50-150 A/m^2 . Cərəyanın daha yüksək sıxlığı zamanı misin kompakt olmayan, asanlıqla səpilən çöküntüsü yaranır (xüsusilə onun qalınlığı böyük olduqda), bu isə çəkilmə zamanı böyük xəta verə bilər.

Böyük cərəyanla elektroliz zamanı və uzun müddət ərzində kulonometrin tətbiqi katodun ölçüləri həddindən artıq böyük və analitik tərzilərdə onun çəkilməsi ilə bağlı çətinliklər olduğundan məqsədə uyğun deyildir. Bu halda keçən elektrikin miqdarını I cərəyanının elektrolizin müddətinə – τ -ya hasili kimi hesablamaq olar. Belə olduqda nəticələrin kifayət qədər dəqiqliyi yüksək keyfiyyətli, yoxla-

nılmış ampermetrin tətbiqi ilə təmin olunur, bu isə cərəyanın verilmiş qiymətində şkalanın minimal mümkün bölünmə qiyməti ilə əldə olunur. Cərəyanı ciddi olaraq sabit saxlamaq və elektrolizin hesablanmış müddətinə riayət etmək vacibdir; həmçinin cərəyanın kulo-nometrik inteqratorlarını tətbiq etmək məqsədəuyğundur.

Örtüyün qalınlığı – d bərabərdir:

$$d = \frac{m_M}{\gamma S} . \quad (3)$$

(1) tənliyindən m_M -in qiymətini yerinə qoymaqla və $I/S = i_k$ əvəzləməsi etməklə, alırıq:

$$d = \frac{g_M}{\gamma} \frac{i_k \tau CC}{10^2} = \frac{g_M}{\gamma} \frac{i_k \tau_1 CC}{60 \cdot 10^2} . \quad (4)$$

Bu tənlikdə g_M/γ – verilmiş metal üçün sabitdir və $sm^3/(A \cdot saat)$ ilə ifadə olunur; $i_k \tau$ – örtülən səthin hər $1 m^2$ -ə düşən keçən elektrikin miqdarıdır.

Ərintinin elektrik çökməsi zamanı (4) tənliyində γ əvəzinə ərintinin sıxlığını – γ_{α} yerinə qoyulur, γ_{α} bu düsturla hesablanır:

$$\gamma_{\alpha} = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 N_2 + \gamma_2 N_1} .$$

Burada γ_1 və γ_2 – ərintinin komponentlərinin sıxlığıdır; N_1 və N_2 – ərintidə metalların kütlə hissəsidir.

Elektrolizin müddəti. Elektrolizin müddəti göstərilməyən bütün təcrübələrdə (4) tənliyi vasitəsilə hesablanır:

$$\tau = \frac{d_{\gamma} \cdot 10^2}{g_M i_k CC}; \quad \tau_1 = \frac{d_{\gamma} \cdot 60 \cdot 10^2}{g_M i_k CC} . \quad (5)$$

Zinqırov və ya baraban tipli laboratoriya elektrolizerlərində elektrolizin müddəti təyin edilərkən (5) düsturu ilə hesablanmış qiymət örtüyün qalınlığının gözlənilən azalmasına görə 15-25 % artırılır, örtüyün qalınlığının azalmasına səbəb isə detalların qarşılıqlı sürtünməsi və onların səpilməsinin kifayət qədər müntəzəm olmasıdır.

Cərəyan üzrə çıxımı hesablayarkən elektrolizin müddəti, nümunənin səthi kimi, elə seçilir ki, alınmış çöküntünün kütləsi 0,05 qramdan az olmasın.

ÖRTÜKLƏRİN YOXLANILMASI METODLARI

QOST 9.302-79. «Metal və qeyri-metal qeyri-üzvi örtüklər. Qəbulu qaydaları və yoxlama metodları» örtüyün xarici görünüşünün, parıltılıq dərəcəsinin, qalınlığının, məsaməliliyin, əlaqəliyin, qoruyuculuq qabiliyyətinin və bəzi məxsusi xassələrinin (mikrobərklik, xüsusi və keçici elektrik müqaviməti, yağ tutumu, qaynaqlılıq qabiliyyəti, dözümlülük, daxili gərginlik)¹ yoxlanmasını nəzərdə tutur. Burada qeyd olunan xüsusiyyətlərdən bəziləri nəzərdən keçirilmişdir.

V.1. Örtüyün xarici görünüşünün təyini üsulları. Üsullar örtüyün səth defektlərinin aşkar edilməsinə əsaslanmışdır. Yoxlamaları işıqlanma 30 lk-dan az olmadıqda örtük çəkilənə kimi və çəkildikdən sonra aparılır.

V.2. Örtüyün parlaqlığının ölçülməsi. Metal səthin parlaqlığı (P) güzgü-əks olunma I_s və diffuziya-paylanma I_p işığının intensivliklərinin münasibəti ilə təyin olunur və aşağıdakı tənliklə xarakterizə oluna bilər:

$$P = I_s / (I_s + I_p) = I_s / I_i$$

$P=1$ maksimal qiyməti $I_s = I_i$ şərtinə uyğundur.

Nümunədən və, paralel olaraq, etalondan güzgü-əks olunan işıq optik və ya fotoelektrik (fotoelement) aparatı ilə tutulur. Işığın əks olunma əmsali (K, %) aşağıdakı münasibətlə təyin olunur:

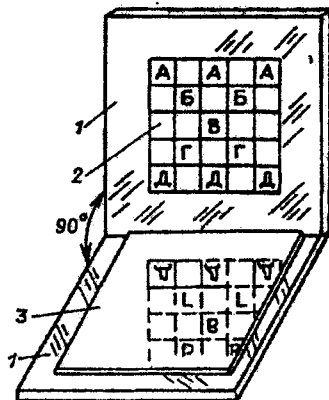
$$K = (I_{\text{nümunə}} / I_{\text{etalon}}) \cdot 100; \text{etalon} - \text{gümüş və ya alüminium güzgüdür.}$$

Parlaqlığı təyin etmək üçün FB-2, FMŞ-56M, FM-89m, FM-59, FO-1 və başqa cihazlar tətbiq edilir.

Qoruyucu-dekorativ örtüklərin və ya cilalanmış nümunələrin parlaqlığının keyfiyyətli təyini metodikası tədqiq edilən səth üzərində (20×20 mm-dən az olmayaraq) şəbəkə və ya şəklın əks olunmasının kəskinliyini qiymətləndirməkdən ibarətdir. Cihaz (şək. IV) düz bucaq altında əyilmiş üzvi şüşə lövhədir, ölçülərinə görə bu lövhə nümunələrin səthinə uyğundur. Şaquli səth üzərinə şəbəkə və ya vətmanda yerinə yetirilmiş şəkil yapışdırırlar: şəbəkə – qara tuş ilə, yarım yağlı çəkilmiş universal şrift, 14 ölçü – rəngli tuşla. Nümunəni şəkilli şaquli səthə bərkidilmiş cihazın üfüqi səthində yerləşdirirlər.

¹ Metodologiya bu işdə verilmişdir: Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Контроль электролитов и покрытий, Л.: Машиностроение. 1985.

Parlaqlığın dərəcəsi cihazdan təxminən 30 sm məsafədə olan stol arxasında oturaraq qiymətləndirilir, cihaza işıq soldan və arxadan düşür. Örtüyün parlaqlıq dərəcəsi aşağıdakı şəkildə qiymətləndirilir: a) güzgü örtük – şəklin təsvirinin aydınlığı güzgüdə olan təsvirə (etalon) uyğundur; b) parıldayan örtük – şəklin aydın əksidir, lakin əksin yuxarı ucu bir qədər tutqundur; c) yarımparlaq örtük – şəklin aydın olmayan əksidir; d) donuq örtük – şəklin yalnız nümunənin yaxın hissəsində görünən əksidir.



Şək. IV. Örtüyün parlaqlıq dərəcəsinə təyin etmək üçün cihaz:
1 – üzvi şüşədən hazırlanmış lövhədən olan dayaq; 2 – çertyoj; 3 – nümunə

V.3. Örtüyün qalınlığının təyini. Örtüyün qalınlığının təyini üsulları aşağıdakı hissələrə bölünür: fiziki dağılmayan (maqnit, elektromaqnit, radiasiya, optik qravimetrik), fiziki dağılan (metal-qrafiki, qravimetrik) və kimyəvi (sırnaq, damcı, kulonometrik) üsullar.

V.4. Örtüyün məsaməliliyinin təyini. Örtükdə məsamələrin aşkar olunması üsulları reagentlərin təsirindən ibarətdir, reagentlər əsasın və ya layaltının metal ionları ilə rəngli birləşmələr əmələ gətirir. Bu üsullara filtr kağızının qoyulması ilə təcrübə; məhlul tökməklə təcrübə; məcun (pasta) tətbiq etməklə təcrübə; elektroqrafiki və elektrokimyəvi üsullar aiddir.

Filtr kağızının qoyulması ilə təcrübə. Nümunənin səthinə filtr kağızı qoyulur, kağız reaktivlə (cədvəl 4) elə şəkildə hopdurulmalıdır ki, nümunənin səthi ilə kağız arasında hava qabarcıqları qalmasın. Örtüklər qalaydan olduqda kağız quruma dərəcəsinə görə bir

neçə dəfə məhlulla isladılır. Cədvəl 4-də verilmiş zaman müddəti qurtardıqdan sonra nöqtə və ya ləkə şəklində olan məsamələr qeyd olunmuş kağız çıxarılır, distillə edilmiş su şırnağı altında yuyulur və təmiz şüşə üzərində qurudulur.

Cədvəl 4. Filtr kağızını qoymaqla örtüklərin məsaməliliyini təyin etmək üçün məhlulların tərkibi və təcrübələrin rejimi

Örtüyün forması	Əsasın metalı və ya layaltı metal	Qatılıq, qrl _{dm} ³				Zaman müddəti, dəq.	Məsaməlilik əlaməti
		K ₃ Fe(CN) ₆	NH ₄ Cl	NaCl	Na ₂ SO ₄		
Xrom (eyni zamanda çoxlaylı)	Polad Mis Nikel	10	30	60	-	5	Göy nöqtələr – polada qədər məsamələr, qırmızı-palıdı nöqtələr – misə qədər izlər, sarı nöqtələr – nikelə qədər məsamələr
		40	-	-	15	5	
Xrom (birqatlı)	Polad	10	-	20	-	5	Göy nöqtələr – polada qədər məsamələr
Nikel (eyni zamanda çoxlaylı)	Polad Mis Nikel	10	-	20	-	5	Göy nöqtələr – polada qədər məsamələr, qırmızı-palıdı nöqtələr – misə qədər məsamələr, sarı nöqtələr – nikelə qədər məsamələr
Mis	Polad	10	-	20	-	20	Göy nöqtələr – polada qədər məsamələr
Qalay	Polad Nikel	10	-	20	-	45	Göy nöqtələr – polada qədər məsamələr, sarı nöqtələr – nikelə qədər məsamələr

Çoxlaylı örtüklərdə (mis-nikel-xrom) mis və polada qədər məsamələrin daha yaxşı aşkar olunması üçün məsamələr qeyd olunmuş filtr kağızı yuyulduqdan sonra təmiz şüşə üzərinə qoyulur və kağız üzərinə kalium terrosianid (sarı qan duzu) (40 qrl_{dm}³) məhlulu eyni bərabərlikdə çəkilir. Bu emal zamanı sarı nöqtələr (nikelin izləri) itir.

Nikelə qədər məsamələrin aşkar olunması üçün məsamələr qeyd olunmuş filtr kağızı təmiz şüşə üzərinə qoyulur və kağız üzərinə dimetilqliksim ammiak məhlulu eyni bərabərlikdə çəkilir (dimetilq-

lioksim – 2 qr/dm^3 , ammiak – 25 %-li – $500 \text{ sm}^3/\text{dm}^3$). Bu halda məsamələrin yerində açıq-çəhrayı rəngli nöqtələr yaranır. Xrom örtüyün məsaməliliyinin təyini elektroliz qurtardıqdan 30 dəq. sonra aparılır.

Məsamələrin izləri gündüz elektrik işığında (ışıqlılıq 30 lk-dan az deyil) vizual olaraq müəyyən edilir. Məsamələrin hesablanması kvadrat santimetrə bölünmüş şüşənin köməyi ilə yerinə yetirilir, şüşə məsamələr qeyd olunmuş kağız üzərinə qoyulur. Hər bir kvadratda müəyyən rəngli nöqtələrin sayı tapılır və onların orta qiyməti aşağıdakı düsturla təyin edilir:

$$n_{or} = \frac{n_{üm}}{S} \quad (6)$$

Burada $n_{üm}$ – yoxlanılan səth üzərindəki məsamələrin ümumi sayı; S – yoxlanılan səthin sahəsidir, sm^2 .

Batırma üsulu. Polad üzərində nikel, xrom, qalay örtüklərin məsaməliliyini təyin etmək üçün tətbiq olunur. Aşağıdakı tərkibli məhluldan istifadə olunur:

Kalium terrosianid	2 qr
Etil spirti (texn.)	200 sm^3
Yemək jelatini	15-25 qr
Kükürd turşusu (0,5 n.)	10 sm^3
Distillə olunmuş su	790 sm^3

Məhlulu hazırlamaq üçün 2 qr kalium terrosianidi 200 sm^3 distillə olunmuş suda həll edilir. Məhlul tutumu 1 dm^3 olan ölçü kolbasına keçirilir, 200 sm^3 etil spirti və 10 sm^3 0,5 n. sulfat turşusu məhlulu əlavə edilir. Ayrıca jelatin 2 saat isladılır, sonra məhlul 50°C -yə qədər qızdırılır. Jelatin məhlulu kolbaya keçirilir. Məhlulun həcmi nişana qədər çatdırılır.

Məhlulun temperaturu $25-35^\circ\text{C}$ -dir. Detallar batırılmaqla və ya fırça ilə məhlulda eyni bərabərlikdə isladılır; $18-30^\circ\text{C}$ temperaturda 5 dəq. ərzində saxlanılır, sonradan yoxlanılan səth üzərində göy nöqtələrin sayı hesablanır və (6) düsturuna əsasən məsaməlilik təyin edilir.

Məcun (Pasta) üsulu. Bu üsulla polad, mis, alüminium, sink və onların ərintiləri üzərində katod metal örtüklərin, həmçinin alüminium və onun ərintiləri üzərində qeyri-metal, qeyri-üzvi örtüklərin məsaməliliyi təyin etmək olar. Bu zaman təcrübədən keçən nümunə-

lər istənilən formada ola bilər.

Pasta örtüyün səthinə eyni bərabərlikdə layın alınmasını təmin edən üsullardan biri ilə (50-100 qr 1 m²-ə) çəkilir: kistlə, pulverizatorla, bürüməklə və ya başqa üsulla və 10 dəq. çox olmayaraq saxlanılır. Sonra məsamələrin sayı uyğun olan rənglənmiş hissələrin sayı təyin edilir və nümunə distillə edilmiş su ilə yuyularaq, pasta təmizlənir. Nümunə quruduqdan sonra səthin həmin hissəsində təkrar təyin etmə aparılır.

Nəticə kimi üç ölçmənin orta ədədi qiyməti götürülür. Alınmış məsaməlilik səth vahidinə bölünür. Örtük və əsasın metalından asılı olaraq, pastaların tərkibi cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5. İndikator pastalarının seçimi

Örtüyün növü	Əsasın metalı	Pastanın nömrəsi	Saxlama vaxtı, dəq.	Məsaməlilik əlaməti
Örtüklərin bütün növləri (sink və kadmiyumdan başqa)	Polad	1	3	Qırmızı rənglənmə
Örtüklərin bütün növləri (sink və kadmiyumdan başqa)	Mis və onun ərintiləri	2	1	Qırmızı rənglənmə

Pastaların hazırlanma metodikası:

1. *Əsas – polad.* α,α-Dipiridili məhlulu hər 100 sm²-ə 1 qr götürülməklə, 0,1 M xlorid turşusunun məhlulunda həll edilir. Alınmış məhlul həcmərin nisbəti 4:1 olmaq şərtilə propil spirti ilə qarışdırılır. Qarışığın hər 10 sm²-nə 12-20 qr götürülməklə, titan dioksidi alınmış qarışıqda qarışdırılır (sıyığın konsistensiyası). Pasta iki-üç həftə ərzində istifadəyə yararlı olur.

2. *Əsas – mis və onun ərintiləri.* Məhlulun hər 100 sm²-nə 2 qr götürməklə, II kadion suda həll edilir (məhlul 1). Məhlulun hər 100 sm²-nə 10 qr (birinci) və 10 sm³ (ikinci) götürməklə, ammonium persulfat və ammoniyak (sıxlığı 0,91 qr/sm³) suda həll edilir (məhlul 2). Məhlul 1 və 2-ni həcmərin nisbəti 1:1 olmaq şərtilə qarışdırılır və propil spirti 4:1 nisbətində əlavə edilir. Qarışığın hər 10 sm²-nə 12-15 qr götürməklə, titanın dioksidi alınmış qarışıqda qarışdırılır. Pasta iki sutka ərzində istifadəyə yararlı olur.

Xrom örtüyünün məsaməliliyini yoxlamaq üçün lazım olan *elektrokimyəvi üsul* tərkibi aşağıda verilmiş məhlul örtüyünün məsamə və

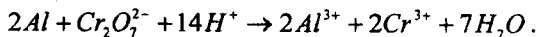
çatlaq yerlərində əsas və ya layaltının metalında misin elektroçökməsindən ibarətdir: mis sulfatı – 200 qr/dm^3 , kükürd turşusu – 20 qr/dm^3 , $i_k = 30 \text{ A/m}^2$, temperatur $18\text{-}30^\circ\text{C}$, müddət 1 dəqiqədən çox olmadıqda. Nümunə məhlulda cərəyan altında batırılır. Əgər məsaməliliyin təyin olunması örtük alındıqdan sonra fasilələrlə aparılırsa, nümunələr qabaqcadan 4 dəqiqə ərzində 95°C temperaturda nitrat turşusunun ($10\text{-}20 \text{ qr/dm}^3$) məhlulunda saxlanılır.

3. Alüminium üzərində anod oksid təbəqəsinin məsaməliliyi (bütövlüyü) yoxlamaq üsulu məsamələr olan yerdə metal misin tərkibi aşağıda verilmiş məhluldan kontakt ayrılmasına əsaslanmışdır: mis sulfatı – 20 qr/dm^3 , xlorid turşusu (sıxlığı $1,19 \text{ qr/sm}^3$) – $20 \text{ sm}^3/\text{dm}^3$, temperatur $15\text{-}25^\circ\text{C}$ olduqda. Nümunə məhlulda batırılır və ya nümunənin müxtəlif nöqtələrinə məhlulun 4-5 damcısı çəkilir (səth üzərində məhlulun axmasına yol verilmir); saxlama müddəti 5 dəqiqədir.

V.5. Metal və qeyri-metal örtüklərin mühafizə qabiliyyətinin yoxlanılması üsulları. Alüminium üzərində anod-oksid örtük. Anod oksidləşməsindən və soyuq su ilə yuduqdan sonra nümunə filtr kağızı ilə qurudulur. Oksid təbəqəsinin mühafizə qabiliyyətini təyin etmək üçün aşağıdakı tərkibli məhluldan istifadə olunur: kalium bixromat – 3 qr , xlorid turşusu (sıxlığı $1,19 \text{ qr/sm}^3$) – 25 sm^3 , su – 75 sm^3 .

Tədqiq olunan nümunənin səthinin müəyyən hissələrinə, bir-birindən bir qədər aralı məsafədə yerləşmiş iki-üç yerə pipetka və ya damcıökənlə məhluldan bir-iki damcı çəkilir. Eyni zamanda saniyəölçən işə salınır və damcının kənarlarının yaşıllaşması anı müşahidə edilir. Damcının çəkilməsi anından yaşıl rəngin əmələ gəlməsinə qədər keçən vaxt təbəqənin keyfiyyəti, yəni korroziyaya qarşı davamlı olması və mühafizə xassələri xarakterizə edilir: qalınlıq nə qədər çox və oksid təbəqəsinin məsaməliliyi nə qədər az olarsa, bu vaxt o qədər çox olar.

Rəngin naringidən yaşıla kimi dəyişməsi alüminiumun həll olunmasının və Cr^{6+} -in aşağıdakı tənlik üzrə Cr^{3+} -ə keçməsinin nəticəsində baş verir:



Təcrübə prosesində temperaturu qeyd etmək vacibdir, çünki onun artması məhlulun tərkibinin dəyişməsinə səbəb olur.

Nümunənin səthi üzərində damcıların axmaması üçün nazik fırça

ilə çəkilməmiş perxlorvinil lakdan olan şəbəkənin oyuqlarına damcıları yerləşdirmək məqsəduyğundur.

Əgər cədvəl 6-da verilmiş vaxt ərzində damcının rənginin dəyişməsi baş vermirsə, onda hesab olunur ki, alüminium üzərində anod-oksüd örtük kifayət qədər yaxşı mühafizə qabiliyyətinə malikdir.

Cədvəl 6. Alüminium üzərində anod-oksüd örtüyünün mühafizə qabiliyyətinin xarakteri

Alüminiumun anod oksidləşməsinin elektroliti	Əlavə emal	°C temperaturda yoxlamanın vaxt norması (dəq., az olmayaraq)				
		11-13	14-17	18-21	22-26	27-32
Sulfat və ya oksasulfat turşusu	Yox	6	5	4	3	2
	Bixromatda dolma	11	8	5	4	3
Xromat turşusu	Yox	8	4,5	4	3	2
Xrom-bor elektrolit	Yox	50	43	37	32	25

Alüminiumun kimyəvi oksidləşməsindən sonra təbəqənin keyfiyyəti 30 %-li azot turşusunun məhluluna $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ temperaturunda 1 dəqiqəliyə batırmaqla təyin edilir. Ölçmənin qurtarma əlaməti korroziya ocaqlarının yaranmasıdır.

Əgər $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ temperaturda və 1 dəqiqə ərzində qurğusun asetat məhlulunun (qatılığı 50 qr/dm^3) damcısını çəkən zaman tünd ləkə yox olursa, onda sink üzərində xromat təbəqəsinin keyfiyyətini yaxşı hesab edilir.

Metal və qeyri-metal, qeyri-üzvi örtüklərin atmosfer korroziyasına qarşı sürətləndirilmiş təcrübələri. QOST 9.308-85-ə uyğun olaraq bu təcrübələr isti, rütubətli, soyuq, təzyiqli kameralarında, həmçinin korroziya-aktiv agentlərin – kükürd qazının və ya məhlulların, məsələn, natrium xlorid dumanının əlavə təsiri ilə aparılır.

Nikel, nikel-xrom, mis-nikel-xrom və mis-nikel örtüklərinin mühafizə xassələrinin yoxlanılması cədvəl 7-də verilmiş şərtlər daxilində aparılır.

Təcrübələrin müddəti əsasən metalın təbiətindən və QOST 9.303-84-ə əsasən örtüklərin istismar şərtlərindən asılıdır.

Cədvəl 7. Təcrübələrin şərtləri

Üsul	Korroziya mühiti	Temperatur, °C	Rejim
ASS*	NaCl (50 qrdm ³)+CH ₃ COOH (pH 3,1-ə qədər)	33-35	Məhlulun çilənməsi
CASS*	Həmçinin+CuCl ₂ (0,26 qrdm ³)	50	Həmçinin
«Korrodkob» pastası	Cu(NO ₃) ₂ (0,035 qr)+ +FeCl ₃ (0,165 qr)+NH ₄ Cl (0,1 qr)+ +kaolin (30 qr)+su (50 sm ³)	38-40	100% rütubət; nümunələr pasta ilə örtülmüşdür
*Sürətləndirilmiş korroziya təcrübələrinin Amerika üsullarının qısaldılmış adları.			

V.6. Örtüklərin birləşmə möhkəmliyinin yoxlanılması üsulları. Bu üsullar örtük və əsasın metallarının fiziki-mexaniki xassələrinin müxtəlifliyinə əsaslanmışdır, örtüyün metalından, detalın növündən və təyinatından asılı olaraq seçilir. Aşağıdakı *vəşfi üsulları* tətbiq etmək məsləhət görülür: cilalama, fırçalama, əymə, bükmə, qızdırma, cızıq şəbəkəsinin çəkilməsi, dartma. Aşağıda birləşmənin möhkəmliyini təyin edən miqdarı üsullar verilmişdir.

Təcrübənin bütün *miqdarı üsulları* çox və ya az dərəcədə örtüyün öz əsasıdan qoparılması və yaxud onun kəsilməsi üçün lazım olan gücün təyin olunmasına əsaslanmışdır. Birləşmənin möhkəmliyi qoparan və ya kəsən gücü birləşmənin sahəsinə böldükdə, alınan qiismətlə ifadə olunur. Ölçmənin miqdarı üsulları vəşfi üsullarla müqayisədə daha üstünlüyə malikdir, çünki mütləq miqdarlar ölçülür, lakin xüsusi nümunələrin hazırlanmasının çətinliyi və təcrübə üçün lazım olan dəzgahların baha olması ilə əlaqədar olaraq onların tətbiqi dayandırılmışdır.

Ollard üsulu silindrik nümunənin uc hissələrinə metalın çökdürülməsindən və kəsici maşında örtüyün sonrakı qopmasından ibarətdir. Qoparmaq üçün lazım olan gücün sahəyə bölünməsi yolu ilə örtüyün əsas metalla birləşmə gücünü təyin etmək olar. Bu üsulun çatışmayan cəhət ondan ibarətdir ki, təcrübə üçün yararlı olan qalın örtüklərin çökdürülməsi lazım gəlir və elektrolizdən sonra katodu təcrübəyə hazırlamaq çətin olur, çünki katod örtüyün çıxıntılı kənarları alınması üçün dəzgahda emal olunur, qopmaq üçün olan təcrübə zamanı katod bu kənarlardan tutulur.

Jake üsulu yuxarıda təsvir olunmuş Ollard üsuluna oxşayır. Bu üsul polad üzərinə nikel örtüklərin çəkilməsi üçün işlənib hazırlanmışdır. Müəyyən ölçülərə malik hamar nikel nümunə hissə-hissə xüsusi məhlula batırılır, məhlul sonrakı mislənmə zamanı həmin

məhlulla isladılmış yerlərdə misin elektrokimyəvi layının birləşməsini zəiflədir (protein məhlulunu tətbiq edirlər). Mis layının qalınlığı 300 *mkm*-dən aşağı olmamalıdır.

Bu üsula əsasən mis örtüyün zəif birləşmiş hissəsi düz bucaq altında qatlanır və nümunənin səthinə perpendikulyar, əsas metaldan nikel örtüyün qopması üçün lazım olan güc təyin edilir. Üsul ona əsaslanmışdır ki, misin elektrokimyəvi layı ilə nikel layı arasındakı birləşmə, nikel layı ilə polad arasındakı birləşməyə nisbətən əhəmiyyətli dərəcədə böyükdür. Bu üsula əsasən çap platalarının mis layları sınaqdan keçirilir, mis laylar sintetik materiallar üzərinə çəkilmiş olur. Praktikada digər metal örtüklər üçün də bu üsul tətbiq edilir.

Ququnişvili üsulu. Əsas materiala eyni materialdan hazırlanmış bir neçə konik şpilkalar qoyulur. Şpilkaların daralmış ucları əsas materialın səthi ilə örtük çəkiləcək bir müstəvi əmələ gətirir. Yapışma əsas materialın lövhəsindən şpilkaları çıxarmaq və müvafiq olaraq, örtükdən qoparmaq üçün lazım olan gücə görə təyin olunur.

Ququnişvili üsulunun çatışmayan cəhəti sınaq üçün nümunələrin hazırlanmasının çətinliyidir.

Ququnişvili üsulunun bir qədər dəyişdirilmiş formasında (Vyaçeslavov, Zolotov və Muradov tərəfindən təkmilləşdirilmiş) konikdeşikli, 10 mm diametrə malik silindrik nümunə tətbiq edilir, nümunənin deşiyinə konus şpilkası qoyulur. Silindrin və konus şpilkasının uc hissəsinə 10 *mkm* qalınlıqlı örtük lay çəkilir, bu layın üzərinə isə yarığın yaranmasının qarşısını almaq üçün hər hansı başqa bir metalın əlavə layı (qalınlıq 150 *mkm*-dən az deyildir) çəkilir. Örtüyün çökdürülməsi zamanı nümunənin yan səthi polivinilxlorid trubka ilə izole edilir. Kəsici maşının köməkliliyi ilə örtükdən şpilkaları qoparmaq üçün lazım olan güclə birləşmənin möhkəmliyi təyin olunur. Qoparma müəyyən sürətlə həyata keçirilir, çünki qoparılma sürəti alınmış nəticələrin mütləq qiymətinə təsir edir. Şpilkaların uclarının diametri 0,1 mm dəqiqliklə mikroskopda ölçülür.

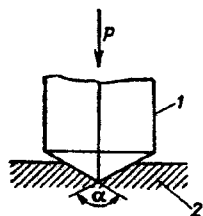
V.7. Mikrobərkliyin təyin olunması. Metalların və onların ərintilərinin mikrobərkliyinin ölçülməsi QOST 9450-76-ya əsasən almaz, kvadrat piramidanın 0,049-4,9 H yükü altında sıxılması yolu ilə aparılır.

Mikrobərkliyin təyin edilməsi üsulunun prinsipi ondan ibarətdir ki, düzgün dördbucaqlı piramida formasında olan almaz ucluğu (1) (şək. V) müəyyən vaxt ərzində tətbiq edilən P yükünün təsiri altında nümunənin (2) sınaqdan keçirilən hissəsinə sıxılır. Yükü götürdükdən

sonra nümunənin səthi üzərində qalan kvadrat izin diaqonalları ölçülür. Mikrobərklik H (Pa) bərabərdir:

$$P = \frac{2P \sin(\alpha/2)}{l^2} = 1,8544 \frac{P}{l^2}$$

Burada α – piramidanın təpə nöqtəsindən əks istiqamətdə yerləşmiş üzləri arasındakı bucaqdır və 136° -yə bərabərdir; l – izin hər iki diaqonalinin uzunluğunun ədədi ortasıdır, m .



Şək. V. Mikrobərkliyin ölçülmə sxemi: 1 – almaz uc; 2 – nümunə



Sınaqdan keçirilən material bircinsli olduqda yükü materialın qalınlığına uyğun olaraq seçilir; nümunənin və ya layın minimal qalınlığı izin diaqonalinin 1,5 dəfə böyük olmalıdır, yəni $d = 1,5l$.

Təpə nöqtəsindəki bucağı 136° olan piramida üçün onun batma dərinliyi – h və izin l diaqonali arasındakı münasibət belədir: $h = 0,14l$, yəni $d = 10,5h$.

Həmçinin göstərilmişdir ki, əsasın metalı ölçmələrin nəticələrinə zərərli təsir göstərmədikdə, metal örtüyün minimal qalınlığı əsas və örtüyün bərklikləri arasındakı münasibətdən asılıdır. Əgər əsasın bərkliyi örtüyün bərkliyinə bərabər və ya ondan böyükdürsə, onda bu münasibət kifayətdir: $d > 0,21l$. Əks halda isə $d > 2,9l$. Bu qaydaya əməl olunmadıqda bərkliyin həqiqi qiymətləri ilə müqayisədə ya yüksək, ya da aşağı qiymətlər alınır.

Alınmış nəticələri müqayisə etmək üçün ölçmələr yük sabit olduqda və ya izin diaqonalinin ölçüsü müəyyən qiymət aldıqda aparılır. Axırncı halda P yükü diaqonalinin ölçüsü tələb olunan qiyməti alan iz alınana qədər dəyişilir, diaqonalin ölçüsünü 5-25 mkm intervalında götürmək məqsədəuyğundur. İzin ölçüsü kiçik olduqda örtüyün

səthi hamar olmalıdır. Bu məqsədlə örtüyün səthi mexaniki cilalanır və sonra səthə pərçim olunmuş təbəqə çıxarılmaq üçün elektrocilalanır.

Mikrobərkliyi təyin etmək üçün PMT-3 aparatı tətbiq edilir. Ölçmənin rahat aparılması üçün ölçüləri çox da böyük olmayan nümunələrin tətbiq olunması məsləhətdir, məsələn, $2,0 \times 2,0$ və ya $1,5 \times 1,5$ sm. Mikrobərklik aşağıdakı qaydada təyin edilir. Əvvəlcə nümunə plastilin, əl presinin və dayağın köməyi ilə fənn stolunun işçi müstəvisinə tam paralel olaraq bərkidilir. Sonra isə lazım olan yük ştokunun yuxarı meydançasına quraşdırılır. Bunun ardınca mikroskopun və stolun mikrometrik vintlərinin vasitəsilə nümunə üzərində iynə yeri seçilir və stol asta-asta çevrilərək, nümunə almaz ucluğun altına aparılır. Arretirin dəstəyi yavaşca çevrilərək, ştok buraxılır və almaz piramida 5 san-dən bir iynə vurulur. Dəstəyin dönmə müddəti 10-15 san olmalıdır.

Almaz piramidanı ilkin vəziyyətə qaytararaq, stolu çevirirlər, mikroskopun obyektivi altında nümunə üzərində iynənin yeri tapılır və izin diaqonalı ölçülür. Bunun üçün baraban sıfır qiymətinə qoyulur. Stolun vintlərinin köməyi ilə iz nümunə üzərində keçidə doğru elə aparılır ki, keçidin iki tərəfi izin iki tərəfi üzərində otursun. Sonra keçidi izin digər iki tərəfi ilə üst-üstə düşənə kimi qarışdırılır və barabanın bölgülərinin sayı qeyd edilir. Bölgünün qiymətinə vurularaq alınan bu kəmiyyət izin diaqonalının dəqiq qiymətini verir.

Daha dəqiq nəticələrin alınması üçün örtüyün mikrobərkliyinin göstəricisi kimi 10 tapılmış qiymətdən orta qiymət qəbul edilir. Tapılmış qiymətlər cədvəl 8-də yazılır.

Cədvəl 8. Örtüklərin mikrobərkliyinin ölçülmə şərtləri və nəticələri

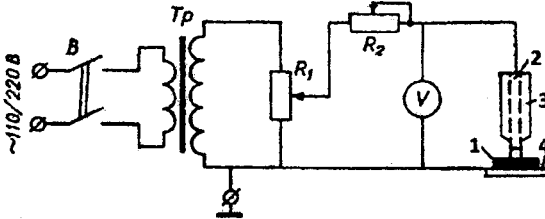
Nümunənin nömrəsi	Nümunə üzərində yük, H	Ölçmə barabanının bölgü qiymətləri, mm	İzin diaqonalının uzunluğu, mm		Mikrobərklik, Pa
			ölçülmüş	orta	

V.8. Alüminium üzərində anod oksid örtüklərin elastikliyinə təyin olunması. Elastiklik nümunələrin əyilmə bucağına əsasən qiymətləndirilir, bu zaman plyonka üzərində çatlar əmələ gəlir. Lakla rənglənmiş örtüklər üçün işlənib hazırlanmış üsul müxtəlif diametrli (40, 30, 20, 15, 5, 3 və 1 mm) çubuqların ətrafında nümunənin 180° altında səlis əyilməsindən ibarətdir. Bu halda səthə ya lupa, ya da çox

böyüdülməmiş mikroskop altında baxılır. Elastiklik axırını çubuğun diametri ilə xarakterizə olunur, bu diametr hələ ki, nümunə üzərində çat vermir. Plyonkaların alınma şərtlərindən asılı olaraq onların elastikliyinə müqayisəli qiymətləndirilməsi üçün eyni qalınlıqlı alüminium folqadan istifadə etmək vacibdir.

V.9. Alüminium üzərində anod oksid örtüklərin deşmə gərginliyinin təyini. Anod oksid örtüyün dielektrik xassələrini xarakterizə edən deşmə gərginliyini əsas sxemi şəkl. VI-da təsvir olunmuş qurğuda təyin edilir. Yüksəldici Tr transformatorundan keçən 50 Hz tezlikli dəyişən cərəyanı, lazımi gərginliyi tənzimləyən, potensiometr qoşulmuş R_1 reostatı və R_2 əlavə reostatı sıxac-klemmadan sınaqdan keçirilən nümunə-lövhnənin (1) təmizlənmiş hissəsinə və sferik kontakt səthə malik mis çubuğa (2) verilir. Çubuğun qabığı (3) və nümunəni saxlayan (4) elektrik izolyasiya edici materialdan hazırlanmışdır. Ölçməni aparmaq üçün kontakt yaradan çubuq sınaqdan keçirilən nümunə üzərinə quraşdırılır. Reostat-potensialmetrin hərəkət edicisi R_1 elə vəziyyətdə yerləşməlidir ki, ondakı gərginlik sıfır olsun. Sonra cərəyanı buraxırlar və voltmetr vasitəsilə qeyd olunan, ötürülən gərginlik potensiometrin köməyi ilə tədricən artırılır. Plyonkaların deşilməsi anında gərginlik aşağı düşür. Cərəyan açılır. Deşmə gərginliyi plyonkaların deşilməsindən əvvəl olan gərginliyin maksimal qiyməti hesab olunur. Ölçmələr nümunənin 3-5 nöqtələrində aparılır və orta qiymət hesablanır. Bütün ölçmə işləri kontakt yaradan çubuğa edilən sabit təzyiq altında aparmaq lazımdır.

Deşmə gərginlik böyük qiymətlər ala bilər (bir neçə yüz volt). Buna görə də qurğu qoşulduqdan sonra və ölçmə zamanı cərəyan altında olan hissələrə toxunmaq qəti qadağan olunur. Çubuq-kontaktı və nümunəni mühafizə ekranı arxasında yerləşdirmək məsləhət görülür.

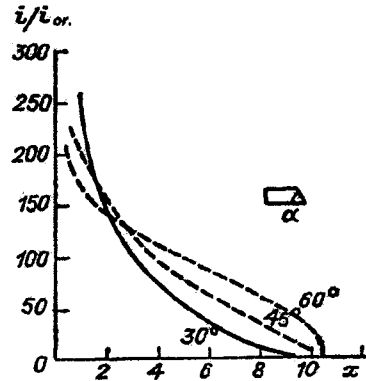
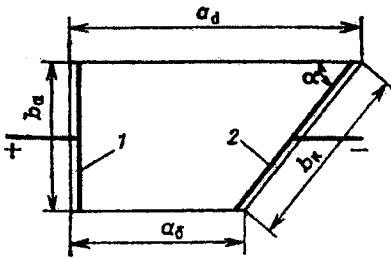


Şəkl. VI. Deşmə gərginliyinin ölçülməsinin əsas sxemi: B – tumbler; Tr – transformator; 1 – nümunə; 2 – əlaqələndirici çubuq; 3 – izoləedici örtük; 4 – nümunə saxlayan

CƏRƏYAN SİXLİĞİNİN ÖRTÜKLƏRİN KEYFİYYƏTİNƏ TƏSİRİNƏ SÜRƏTLİ NƏZARƏT

Hull oyuğu. Hull oyuğu yalnız bir elektroliz prosesini aparmaq yolu ilə, cərəyan sıxlığından asılı olaraq örtüklərin xarici görünüşünün sürətləndirilmiş təqribi qiymətləndirilməsi üçün nəzərdə tutulmuşdur. Bu cür elektrolizdə elektrolitlərin qeyri-şəffafıq qabiliyyətini də təyin etmək məqsəduyğundur. Künc katoda malik elektrolizer üçün (şək. VII) cərəyanın ilkin sıxlığının elektrodlar arasına məsafədən qeyri-xətti asılılığı xarakterikdir.

Şək. VIII-də cərəyan paylanması katodun α mail bucağından asılılığı meylin müxtəlif bucaqları üçün (30, 45, 60°) göstərilmişdir. Absis oxu üzrə katodun anoda yaxın kənarından katod üzərindəki ölçülən hissəyə qədər x məsafəsi, ordinat oxu üzrə isə katodun baxılan hər hansı nöqtəsindəki cərəyan sıxlığının (i) cərəyanın orta sıxlığına (i_{or}) nisbəti – ölçüsüz kəmiyyət götürülmüşdür.



Şək. VII. Hull oyuqlarının sxemi: 1 – anod; 2 – lövhə formasında katod; künc katoda malik olan elektrolizerdə cərəyanın ilkin sıxlığı $\alpha=39^\circ$

Şək. VIII. α bucağından asılı olaraq – anoda yaxın kənarından katod üzərindəki ölçülən hissəyə qədər x məsafəsi, ordinat oxu üzrə isə katodun baxılan hər hansı nöqtəsindəki cərəyan sıxlığının (i) cərəyanın orta sıxlığına (i_{or}) nisbəti – ölçüsüz kəmiyyət götürülmüşdür.

Şəkildən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, meyl bucağı 45° (daha dəqiq 39°) təşkil etdikdə, katodun baxılan hər hansı nöqtəsindəki cərəyan ilə bu nöqtənin katodun kənarından olan məsafəsinin loqa-

rifmi arasındakı asılılıq xətti asılılığa yaxındır. Bu, istənilən nöqtə üçün cərəyan sıxlığını qiymətləndirməyə imkan verir, bir şərtlə ki, cərəyanın paylanması ilkin paylanmaya yaxın olsun, cərəyan üzrə çıxım isə cərəyanın sıxlığı ilə birlikdə az dəyişilsin.

Hull oyuğunda cərəyan sıxlıqlarının hesablanması üçün lazım olan verilənlər cədvəl 9-da verilmişdir; tənlilər x -in 0,8-dən 8 sm -ə qədər olan qiymətlərində doğrudur. Eni 0,5 mm olan katodlardan istifadə edilir. Cərəyan sıxlıqlarının öyrənilən intervalına əsasən oyuğa cərəyan verilir: məsələn, əgər həcmi 0,25 dm^3 olan oyuqda i_k -ni 0,1-dən 1 kA/m^2 -ə qədər yoxlanılırsa, onda, hesablamaya görə, götürülmüş cərəyan 2-3 A təşkil edir, $i_{or} \approx 0,4 \div 0,5 kA/m^2$.

Cədvəl 9. Hull oyuğu tipli elektrolizlərdə cərəyan sıxlığının hesablanması üçün verilənlər

	Elektrolizlərin tipi					Katodun ölçüləri, mm		Katodun sahəsinin işi meydanı, m^2	Məhlulun həcmi, dm^3	x nöqtəsində (sm) i cərəyan sıxlığının (A/m^2) hesablanması üçün tənlilik	Cərəyanın təbii olunan intervalı, A	Cərəyan üçün cərəyan sıxlıqlarının (A/m^2) təqribi hesablanmış qiymətləri			
	a_b	a_a	a_k	a_c	a_d	hündürlük	uzunluq					hündürlük	$I A$	$5 A$	$x=1$
Kiçik	50									1 (0,51-0,524 lgx)	1-5	0,5	0,04	2,5	0,3
Böyük	112	212	80	127	90	125	95	0,95	1	1 (0,326-0,34 lgx)	1-8	0,32	0,025	1,6	0,13

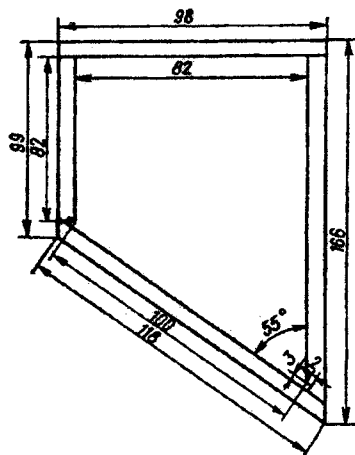
Cərəyanın böyük həcmli sıxlıqlarında elektrolitin temperaturu qalxır, bunun baş verməməsi üçün elektrolizin müddəti məhdud olmalıdır (4-dən 15 dəq. qədər).

Alınmış nəticələr cədvəl şəklində verilir, cədvəldə verilənlər üçün elektroliz şərtlərini, oyuğun tiplərini və cərəyanın qiymətlərini – katodun müxtəlif hissələrinə (x məsafəsi) uyğun olan cərəyan sıxlıqları, örtüyün xarici forması, həmçinin məhlulun təcrübənin əvvəlindəki və sonundakı temperaturu və təcrübənin müddəti göstərilir.

Cərəyan sıxlığının katod çöküntüsünün keyfiyyətinə təsirini təyin etmək üçün lazım olan künc oyuğu. Cərəyan sıxlığının katod çöküntüsünün keyfiyyətinə təsirini tədqiq etmək üçün lazım olan künc oyuğu şəkl. IX-da göstərilmişdir. Oyuğun hündürlüyü 70 mm-dir. Bu oyuqda eksperimental olaraq təyin olunmuş cərəyanın ilkin paylanması 0,5 N. $Pb(NO_3)_2$ məhlulunda belədir:

Katod bölməsinin nömrəsi	1	2	3	4	5
Cərəyan, A	2.00	1.16	0.80	0.62	0.32

Künc oyuğu üçün 10 bölmə-lövhdən ibarət olan katod bloku əlavə VIII-də təsvir olunan kimi hazırlana bilər. Bu blok üçün katod bölməsinin eni 1,95-1,98 mm-dir.



Şəkl. IX. Araşdırıcı katoda malik olan künc oyuğunun korpusu

ƏDƏBİYYAT

1. Прикладная электрохимия / Под ред. А. П. Томилова. М.: Химия, 1984.
2. Флеров В.И. Сборник задач по прикладной электрохимии. М.: Высшая школа, 1987.
3. Şəmilov N.T., Bayramov Q.M., Qəhrəmanov T.O. Tətbiqi elektrokimya. Bakı, BDU nəşriyyatı, 2008
4. Богорад Л.Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, 1984.
5. Грилихес С.Я. Электролитическое полирование. Л.: Машиностроение, 1985.
6. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Metallurgy, 1979
7. Кутарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Metallurgy, 1980
8. Elektrokimya / Y.T. Gerasimovun redaktəsi ilə çapdan çıxmuş ikinci nəşrindən tərcümə, Bakı, UniPrint, 2011
9. Şəmilov N.T., Mirzəliyeva S.E., Əliyeva A.Q. Kimyəvi cərgəyan mənbələri və yanacaq elementləri, Bakı, UniPrint, 2010

MÜNDƏRİCAT

Ön söz.....	3
-------------	---

Birinci fəsil QALVANİK TEXNİKA

İş №1. Elektrolitlərin yayılma qabiliyyəti.....	4
İş №2. elektrolitlərin hamarlaşdırma və mikroyayılma qabiliyyəti.....	15
İş №3. Elektrokimyəvi sinkləmə	24
İş №4. Elektrokimyəvi qalaylama	34
İş №5. Elektrokimyəvi misləmə	41
İş №6. Elektrokimyəvi nikelləmə	50
İş №7. Elektrokimyəvi xromlaşdırma	60
İş №8. Qalay ərintilərinin elektrokimyəvi çökdürülməsi.....	69
İş №9. Bürünc və tuncun elektrokimyəvi alınması.....	80
İş №10. Elektrokimyəvi qəlibləmə	85
İş №11. Metalların elektrokimyəvi düzgün emalı	93
İş №12. Metalların elektrokimyəvi cilalanması	103
İş №13. Alüminiumun anod oksidləşdirilməsi.....	109
İş №14. Nikel və misin avtokatalitik (kimyəvi) çökməsi.....	124
İş №15. Dielektriklərin kimyəvi və elektrokimyəvi metallaşdırılması	132
İş №16. Çap platalarının hazırlanması.....	141
İş №17. Üzvi elektrolitdən elektrokimyəvi alüminiumlaşdırılma	147

İkinci fəsil HİDROELEKTROMETALLURGIYA

İş №18. Sinkin elektrokimyəvi üsulla alınması.....	155
İş №19. Misin elektrokimyəvi üsulla saflaşdırılması	164
İş №20. Nikelin elektrokimyəvi üsulla saflaşdırılması	172
İş №21. Mis tozunun elektrokimyəvi üsulla alınması	181

Üçüncü fəsil
ƏRİDİLMİŞ DUZLARIN ELEKTROLİZİ

İş №22. Qurğuşun-natrium-kalium üçlü ərintisinin elektrokimyəvi üsulla alınması.....	193
İş №23. Maqneziumun elektrokimyəvi üsulla alınması.....	198
İş №24. Alüminiumun elektrokimyəvi üsulla alınması.....	203

Dördüncü fəsil
SULU MƏHLULLARIN METALSIZ ELEKTROLİZİ

İş №25. Suyun elektrolizinin monopolyar vannasının gərginlik balansı	214
İş №26. Bipolyar su elektrolizi vannasında cərəyan sızması.....	222
İş №27. Xlor və qələvinin elektrokimyəvi üsulla alınması	231
İş №28. Natrium hipoxloridin və xloratın elektrokimyəvi üsulla alınması.....	246
İş №29. Peroksosulfat turşusunun və onun duzlarının elektrokimyəvi üsulla alınması.....	255
İş №30. Kalium permanqanatın elektrokimyəvi üsulla alınması.....	265
İş №31. Manqan-2-oksidin elektrokimyəvi üsulla alınması.....	273
İş №32. Yodoformun elektrokimyəvi üsulla alınması	278
Əlavələr	286
<i>I əlavə.</i> Elektroliz prosesinin keçirilməsi və potensialların ölçülməsi üçün lazım olan qurğuların əsas sxemləri.....	286
<i>II əlavə.</i> Səthin örtüyün çəkilməsinə hazırlanması	289
<i>III əlavə.</i> Metalların elektroçökdürülməsi işlərində nümunələrin örtülən səthinin sahəsinin və formasının seçilməsi	291
<i>IV əlavə.</i> Metalın cərəyana görə çıxımının, örtüyün orta qalınlığının və elektroliz müddətinin hesablanması.....	292
<i>V əlavə.</i> Örtüklərin yoxlanılması metodları	295
<i>VI əlavə.</i> Cərəyan sıxlığının örtüklərin keyfiyyətinə təsirinə sürətli nəzarət.....	307

VII əlavə. Qalvanotexnika üzrə işlərin nəticələrini yazmaq üçün cədvəl.....	310
Ədəbiyyat	311

Nazim Telman oğlu ŞƏMİLOV
Səkinə Eylaz qızı MİRZƏLİYEVƏ
Günay Xanlar qızı VƏLİYEVƏ

TƏTBİQİ ELEKTROKİMYADAN PRAKTİKUM

Çapa imzalanmışdır: 27.11.2012.
Kağız formatı 60x84 ¹/₁₆.
Çap vərəqi 19,75.
