

- // Матер. Международ. науч.-техн. конф. «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности», Минск 20-22 октября 1999 г.-Минск, БГТУ. - С.301-303.
31. Поспелова Н.В., Раков А.А., Веселовский В.И. Изучение состояния поверхности платинового и родиевого электродов в серной кислоте при высоких анодных потенциалах методом радиоактивных индикаторов // Электрохимия. - 1969. - Т.5. - №11. - С.1318-1320.
 32. Семченко Д.П., Любушкина Е.Т., Любушкин В.В. К вопросу электролитического получения озона // Электрохимия. - 1973. - Т.9. - №11. - С. 1746.
 33. Герович М.А., Каганович Р.И., Мазитов Ю.А., Горохов А.Н. О механизме образования озона при электролизе концентрированных растворов хлорной кислоты // ДАН СССР. - 1961. - Т. 137. - №3. - С. 634- 637.
 34. Потапова Г.Ф., Раков А.А. Электрохимический синтез озона в растворе хлорнокислого натрия на платиновом аноде при низкой температуре // Электрохимия. - 1971. - Т.7. - №4. - С.537-539.

УДК 546

А. И. Волков, доцент;
 О. Н. Компилова, доцент;
 А. А. Черник, ассистент;
 И. М. Жарский, профессор

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВЫСШЕГО ОКСИДА МЕДИ – Cu_2O_3

The copper oxide (III) was synthesized. Its thermal decomposition is investigated. The value of ΔH°_T of reaction of oxygen evolution are determined.

Изучение физико-химических свойств оксидов меди с различной степенью окисления (+1, +2, +3) представляет интерес в связи с возможностью исследовать еще одно звено в ряду свойств высокотемпературных сверхпроводников. Теоретически важным является изучение химизма вещества нового класса высокотемпературных сверхпроводников, структура и свойства которых во многом обусловлены разновалентностью атомов меди. С другой стороны, практически важным является изучение оксидов меди, в том числе Cu_2O , CuO и Cu_2O_3 , которые являются исходными материалами при твердофазном синтезе

высокотемпературных сверхпроводников. Следует отметить и тот факт, что оксиды меди стали классическим материалом большого числа исследований в области электронной техники. Значительное внимание нами было уделено вопросам чистоты исследуемых веществ и синтезу образцов.

В литературе известны данные, указывающие на возможность синтеза Cu_2O_3 [1], т.е. оксида, в котором медь проявляет валентность, равную трем. Однако вследствие его высокой окислительной активности и быстрого распада с выделением кислорода получение данного соединения в чистом виде связано с определенными трудностями. Наши попытки экспериментального синтеза высшего оксида меди путем действия на свежееосажденный гидроксид меди (II) таких окислителей, как $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Cl_2 , NaOCl , Na_2O_2 , не дали положительного результата. Неудачной явилась и попытка выделить Cu_2O_3 электрохимически на катоде при электролизе в сильно щелочном растворе (12 – 14 N NaOH).

Высший оксид меди получен нами по реакции между щелочным раствором купрата и гидропероксидом натрия. Свежеприготовленный гидроксид меди (II) растворяли в шестикратном избытке (по отношению к стехиометрии) 34 %-ного раствора NaOH в присутствии хлорида аммония до образования синего раствора купрата Na_2CuO_2 . Окислителем служила гидроперекись натрия, полученная по способу Таффеля [2], которая является сильным окислителем и в процессе окисления не образует побочных продуктов, способствующих разложению Cu_2O_3 . Во избежание разложения высшего оксида меди реагирующая масса щелочного раствора купрата и NaOH охлаждалась смесью снега и NaCl. Во время бурной реакции, протекающей с выделением кислорода и большого количества тепла, происходит постепенное изменение цвета раствора из синего в красноватый. При стоянии сосуда на дно оседает образующийся мелкодисперсный (10^{-2} - 10^{-4} см) красный осадок Cu_2O_3 , который отделялся от щелочного раствора NaOH, тщательно промывался и высушивался в эксикаторе до постоянного веса над P_2O_5 .

Результаты количественного электрохимического анализа на медь и на кислород по реакции восстановления исследуемого вещества водородом представлены в табл. 1.

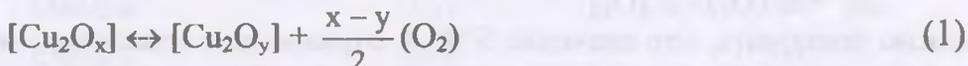
Таблица 1

Химический состав синтезированного оксида меди

№№ опыта	Содержание в %	
	Cu	O
1	72,49	27,38
2	72,58	27,40
3	72,54	27,39
4	72,57	27,43
5	72,52	27,41
Среднее значение	72,54	27,40
Теоретически		
в Cu ₂ O	88,82	27,40
в Cu ₂ O ₃	72,59	27,41

Синтезированный нами Cu₂O₃ дает отрицательную реакцию на обнаружение перекисного характера соединения при действии на него холодной разбавленной серной кислоты. Это подтверждает правильность интерпретации полученного соединения как Cu (III).

Изучение термического разложения высшего оксида меди (III) – Cu₂O_x (x=3) выполнено статическим тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром. Равновесие процесса



изучено нами в области температур 273-773 К и давлений 1-55 кПа.

Судя по рентгенографическим данным, этому процессу соответствует определенная область гомогенности твердой фазы, что отражает существование оксидов меди нестехиометрического состава [3].

Эксперименты позволили получить серии кривых, выражающих зависимость равновесного давления кислорода (P) над образцом от температуры (T) для опытов с разными величинами навесок исходного оксида меди и объемами мембранных камер. Зависимость $P = f(T)$ была аппроксимирована прямыми линиями Вант-Гоффа $\lg K = f(10^3/T)$ для соответствующих значений стехиометрического индекса x.

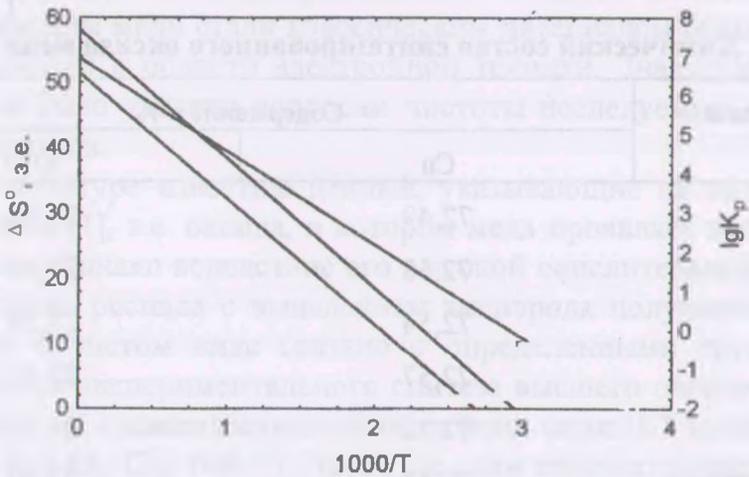


Рис. 1. Зависимость $\lg K_p$ от обратной температуры для соответствующих значений стехиометрического индекса (x)

В качестве примера на рис. 1 показана экстраполяция линий соответствующих составов при $x = 2,92$; $2,76$ и $2,49$, позволяющая определить ΔS° равновесного процесса (1). Полученные значения (46-52 э.е. в расчете на 1 моль O_2) лежат в пределах ошибки эксперимента. Небольшие изменения ΔS° наблюдаются для значений $x < 2,6$. Следует особо отметить, что найденные величины ΔS° близко соответствуют $S_{298}^\circ(O_2) = 49,0$ э.е. = $205,0$ Дж/моль К (O_2). Из изменения энтропии равновесного процесса (1), представленного выражением

$$\Delta S^\circ = S^\circ(O_2) - S^\circ[O_2] \quad (2)$$

можно заключить, что значение $S^\circ[O_2]$, отражающее изменение энтропии в твердой фазе, является относительно небольшой величиной и приблизительно постоянной. Это позволяет в первом приближении экстраполировать линии Вант-Гоффа к значению 49 э.е. в расчете на моль (O_2).

С учетом вышеизложенного были рассчитаны значения ΔH_T° из уравнения

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \quad (3)$$

представленные в табл. 2 и на рис. 2.

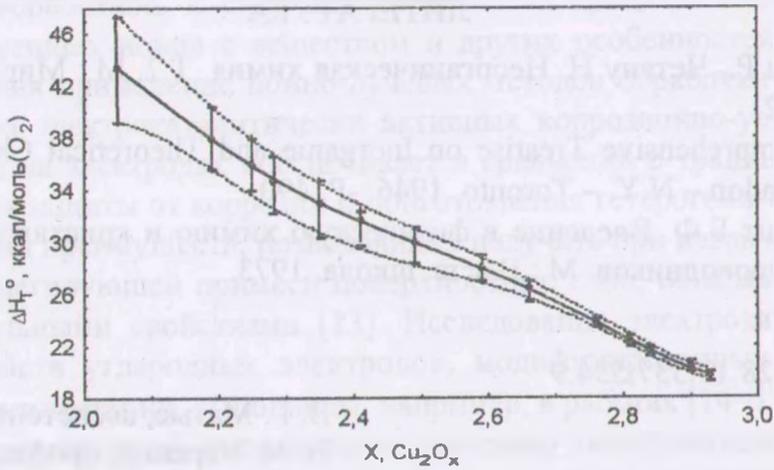


Рис.2. Зависимость величины ΔH_T^0 процесса (1) от состава (x)

Таблица 2

Значение ΔH_T^0 реакции газовой выделения кислорода оксидом меди (III) разного состава

Состав	ΔH_T^0	
	ккал/моль (O_2)	кДж/моль (O_2)
$Cu_2O_{2,92}$	19,4	81
$Cu_2O_{2,90}$	20,3	85
$Cu_2O_{2,84}$	21,6	90
$Cu_2O_{2,81}$	22,5	94
$Cu_2O_{2,76}$	23,8	99
$Cu_2O_{2,66}$	26,3	110
$Cu_2O_{2,59}$	28,1	118
$Cu_2O_{2,49}$	30,0	126
$Cu_2O_{2,41}$	31,6	132
$Cu_2O_{2,35}$	32,7	137
$Cu_2O_{2,28}$	34,5	144
$Cu_2O_{2,25}$	36,2	151
$Cu_2O_{2,19}$	38,0	159
$Cu_2O_{2,16}$	38,8	162
$Cu_2O_{2,06}$	43,3	181

ЛИТЕРАТУРА

1. Рипан Р., Четяну Н. Неорганическая химия. Т.2. М.: Мир, 1972. - С. 722.
2. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. II, London - N.Y. - Toronto, 1946. -P. 490.
3. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. школа, 1973.

УДК 541.128.13:537.534.9

В. Г. Матыс, ассистент;
И. М. Жарский, профессор;
В. В. Поплавский, доцент

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ,
СФОРМИРОВАННЫХ НА ГРАФИТЕ И СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ В
РЕЖИМЕ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ**

Electrocatalytic properties of coatings deposited on graphite and glassy carbon surfaces have been studied. The coatings were formed with ion beam assisted deposition of platinum or platinum and one of the following metals: Ag, Ni, Co, Pb, Ir, Cu, Sn, Ti. Ion beam treatment results in considerable increase of electrocatalytic activity of carbon electrodes in the hydrogen evolution reaction. Deposition of another metal on the platinum coating results in some decrease in activity, though this reduction does not correlate with the activity of pure metals. Influence of another metal on the activity may be explained by interaction between the metal and the platinum. Effect of carbon substrate on the studied electrocatalytic properties also is observed.

Углеродные материалы широко используются в качестве электродных как в электрохимических производствах [1–3], так и в электрохимическом анализе [4, 5]. Для улучшения рабочих характеристик углеродных электродов и повышения их электрокаталитической активности поверхность электродов подвергают активации. Наиболее часто применяется электрохимическая активация, в результате которой имеет место развитие поверхности электрода, формирование на поверхности различных функциональных групп, а также осаждение дисперсных частиц оксидов металлов [6–12]. Перспективным представляется и модифицирование поверхности электродов ионно-