

10. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
11. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 501 с.
12. Назаренко В. А., Невская Е. М. Комплексообразование алюминия с ксиленоловым оранжевым // ЖАХ. – 1969. – Т. 24. – № 4. – С. 536–540.
13. Николаев В. И., Алесковский В. В. Анализ сплавов металлов методами абсорбционной спектроскопии // ЖАХ. – 1963. – Т. 18. – № 7. – С. 816–821.
14. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 268 с.

УДК 621.357

Н.П. Матвейко, доцент

### ПОЛУЧЕНИЕ ИОДАТА КАЛИЯ С ЦЕЛЬЮ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ ИОДНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТИ

The electrochemical reception of kalium iodium with use of anodes on a basis silicide of transitive metals is investigated.

Иод накапливается во всех без исключения живых организмах, поэтому он относится к группе биомикроэлементов, без которых невозможно существование жизни на планете.

Иодная недостаточность признана наиболее распространенной в мире причиной возникновения таких поддающихся профилактике заболеваний, как эндемического зоба; узловых новообразований и рака; гипотиреоза (замедления обмена веществ); нарушений центральной нервной системы и развития умственной отсталости вплоть до явного критинизма. Дефицит иода вызывает снижение работоспособности, рождаемости и жизнеспособности потомства.

Общее количество людей, проживающих в зонах риска, превышает 1 млрд. 570 млн. человек, что составляет 29% от численности населения планеты. По последним данным, более чем в 130 странах выявлено наличие иододефицитных нарушений [1, 2].

Республика Беларусь относится к странам со средней или легкой степенью иодной недостаточности. Содержание иода в почвах колеблется в пределах от 0,64 до 9,23 мг/кг. В растительной продукции содержание иода составляет 0,1–0,49 мг/кг. Содержание иода в воде также незначительно и составляет: на севере страны – 3,2 мкг/л, в центре – 2,7 мкг/л, на юге – 1,9 мкг/л. В связи с этим, незначительно содержание иода и в основных продуктах питания. Так, 100 г колбасы содержит лишь четверть суточной нормы иода, которая составляет 100–150 мкг, а мясо, овощи, небогатый хлеб – и того меньше, порой в 50–60 раз [2]. Очевидно, что ликвидация иодной недостаточности является общенациональной проблемой, требующей проведения широкомасштабных мероприятий с привлечением многих министерств и ведомств [1].

Основным подходом к восполнению иодного дефицита является увеличение потребления иода путем йодирования наиболее часто употребляемых пищевых продуктов:

- соли для домашнего обихода;
- хлеба и хлебобулочной продукции;
- соли, используемой для пищевой промышленности и животноводства;
- минерально-витаминных комплексов, масляных капсул и лекарственных препаратов;
- питьевой воды.

Наиболее признанным способом ликвидации йодной недостаточности считается йодирование соли. Это обусловлено тем, что соль используется всеми слоями общества независимо от социального и экономического статуса, а также тем, что она добавляется непосредственно в пищу без специальной химической обработки.

Йодирование соли, как правило, проводят йодидом калия, который легко разрушается, меняет органолептические свойства продукции. В последнее время для йодирования соли предлагается использовать иодат калия, являющийся устойчивым соединением, не только не изменяющим, но в некоторых случаях даже улучшающим качество пищевой продукции, в том числе и домашних заготовок. Очевидно, что добавление в соль иодата калия потребует его производства в больших количествах. Одним из перспективных способов получения иодата калия для указанных целей может быть электролиз щелочного водного раствора йодида калия, выгодно отличающийся высокой чистотой образующего продукта, которая определяется в основном коррозионной устойчивостью материала анода. Из литературных данных следует, что в качестве анодных материалов при получении иодата калия чаще всего применяют платину, углеродные материалы и оксиды металлов [3–5]. Несомненный интерес вызывает применение в качестве анодов при получении иодата калия композиций углерода и бисилицидов переходных металлов, которые отличаются высокой химической инертностью и хорошей электрической проводимостью [6]. Однако исследования в этом направлении практически не проводились.

В настоящей работе приведены данные по изучению влияния состава композиционных материалов из углерода и бисилицидов переходных металлов на их электрокаталитические и коррозионные свойства в процессе анодного получения иодата калия.

Исследование активности модифицированных углеродом бисилицидных электродных материалов проводили в водных растворах электролитов, содержащих 0,1; 0,4; 0,8 и 1,2 моль/л KI, а также 30 г/л KOH и 2 г/л  $K_2Cr_2O_7$  при температурах 293, 313, 333, 353 К с помощью потенциостата марки ПИ-50-1.

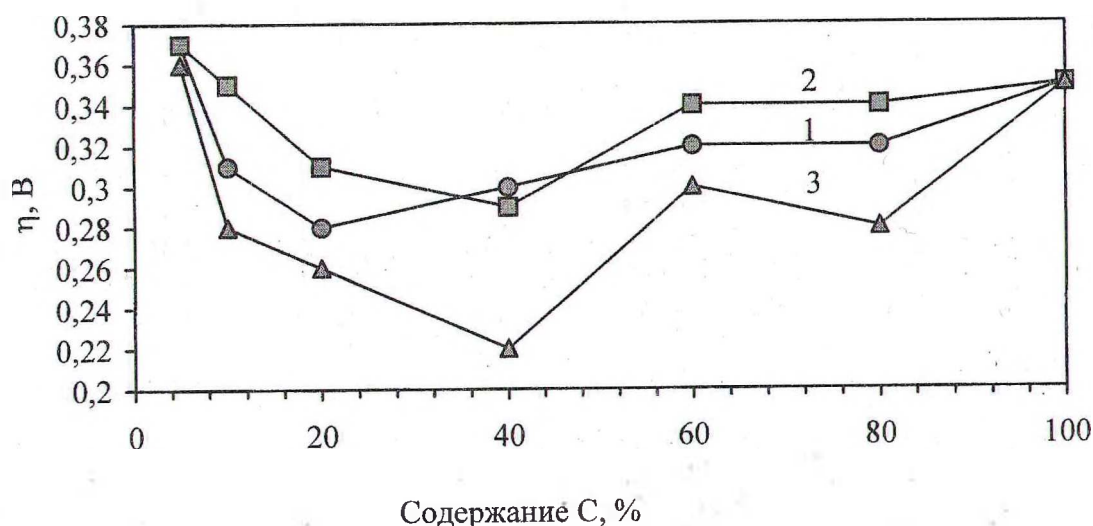


Рис. 1. Зависимость поляризации от состава электродов при плотности тока  $0,1 \text{ А/см}^2$  для процесса анодного получения иодата калия из 1,2 моль/л раствора KI, 2 г/л  $K_2Cr_2O_7$ , pH = 13,8.  
1 – TiSi<sub>2</sub>-C; 2 – NbSi<sub>2</sub>-C; 3 – NiSi<sub>2</sub>-C

Для каждой системы углерод – бисилицид металла скорость анодного окисления иодида калия изменяется в зависимости от состава электрода по кривой, имеющей максимум. Это видно из данных, представленных на рис. 1 в качестве примера для трех электродных систем.

На форму поляризационных кривых процесса анодного окисления иодида калия пористость электродов не влияет, они соответствуют кривым для непористых электродов, приведенным в работах [3–5]. По-видимому, данный процесс уже при небольшой плотности тока протекает лишь на внешней поверхности электродов, что отмечалось ранее для пористых графитовых электродов и объяснялось тем, что поры забиваются выпадающим в осадок иодатом калия [3].

На электродах из чистых бисилицидов металла анодное окисление иодида калия не происходит и электрод не разрушается. Это может быть связано с высокими защитными свойствами образующейся оксидной пленки и ее низкой электронной проводимостью.

Таблица 1

**Основные электрохимические параметры анодного окисления иодида калия**

Состав электрода, мас. %		Поляризация при 0,1 А/см <sup>2</sup> и 293 К	Коэффициенты уравнения Тафеля (В) и плотности тока обмена (А/см <sup>2</sup> ) при 293 К			Порядок реакции при 293 К	Значения $A_{\eta}$ (кДж/моль)	
1	2		4	5	6		7	8
С	TiSi <sub>2</sub>	$\eta$ , В	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^7$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
100	0	0,35	0,37	0,053	1,04	1,56	10,85	10,64
80	20	0,32	0,34	0,043	0,12	1,00	12,10	12,00
60	40	0,32	0,30	0,042	0,71	1,10	14,20	14,51
40	60	0,30	0,28	0,042	2,15	1,20	13,61	13,35
20	80	0,28	0,26	0,051	79,79	1,20	12,34	12,46
10	90	0,29	0,29	0,044	2,56	1,20	18,91	19,02
С	ZrSi <sub>2</sub>	$\eta$ , В	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^8$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,37	0,36	0,053	16,10	1,32	11,60	11,26
60	40	0,34	0,32	0,054	118,50	0,86	13,80	13,70
40	60	0,31	0,27	0,052	642,20	1,21	12,45	13,02
20	80	0,28	0,25	0,048	618,90	0,74	11,26	10,34
10	90	0,33	0,30	0,044	15,10	1,06	14,34	14,70
С	HfSi <sub>2</sub>	$\eta$ , В	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^8$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,30	0,28	0,040	10,00	0,59	11,35	11,40
60	40	0,28	0,28	0,040	10,00	0,57	12,28	12,30
40	60	0,27	0,27	0,040	17,70	0,54	10,76	10,50
20	80	0,26	0,25	0,040	56,20	0,55	10,25	10,23
10	90	0,25	0,26	0,045	16,68	0,52	11,46	12,03

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	VSi <sub>2</sub>	$\eta$ , B	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,30	0,33	0,100	501,19	1,06	14,31	14,20
60	40	0,27	0,32	0,090	278,26	1,17	12,52	12,56
40	60	0,26	0,31	0,090	359,38	1,20	13,41	13,43
20	80	0,31	0,33	0,080	74,98	1,22	14,25	14,15
10	90	0,32	0,34	0,080	56,23	1,26	13,42	13,21
C	NbSi <sub>2</sub>	$\eta$ , B	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,37	0,29	0,065	34,55	1,66	12,81	12,76
60	40	0,34	0,28	0,065	49,24	1,63	12,92	12,90
40	60	0,29	0,27	0,065	70,17	1,60	13,20	13,18
20	80	0,31	0,28	0,064	42,17	1,59	13,41	13,21
10	90	0,35	0,30	0,064	20,54	1,24	14,50	14,44
C	TaSi <sub>2</sub>	$\eta$ , B	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,3$
80	20	0,27	0,21	0,046	27,21	1,52	13,37	11,76
60	40	0,23	0,20	0,049	82,86	1,23	15,06	14,21
40	60	0,20	0,18	0,045	100,00	0,98	15,04	13,80
20	80	0,24	0,21	0,050	63,09	0,92	16,30	11,71
10	90	0,25	0,22	0,047	20,85	0,88	15,94	15,91
C	CrSi <sub>2</sub>	$\eta$ , B	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^7$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,15$
80	20	0,32	0,27	0,049	30,88	1,36	12,40	12,60
60	40	0,30	0,26	0,048	38,31	1,38	16,10	15,30
40	60	0,22	0,23	0,036	4,08	1,69	14,20	14,30
20	80	0,26	0,24	0,038	4,83	1,81	12,40	12,50
10	90	0,31	0,28	0,046	8,18	1,93	11,60	11,40
C	MoSi <sub>2</sub>	$\eta$ , B	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,45	0,35	0,085	76,27	1,01	15,00	14,76
60	40	0,43	0,33	0,080	75,00	1,06	15,70	15,31
40	60	0,41	0,32	0,080	100,00	1,03	14,91	14,89
20	80	0,39	0,31	0,088	203,95	1,07	15,03	14,97
10	90	0,33	0,29	0,076	152,83	0,98	15,10	15,06



Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	WSi <sub>2</sub>	$\eta$ , В	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta=0,3$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,34	0,32	0,065	11,94	0,83	17,55	18,01
60	40	0,31	0,30	0,068	38,75	0,81	19,43	19,48
40	60	0,30	0,29	0,068	54,36	0,80	14,75	15,06
20	80	0,29	0,28	0,068	76,27	0,72	12,95	12,70
10	90	0,27	0,25	0,066	162,96	0,76	14,83	14,21
C	NiSi <sub>2</sub>	$\eta$ , В	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^7$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,28	0,25	0,040	5,62	1,15	23,19	23,01
60	40	0,30	0,26	0,090	46,42	1,26	29,78	29,15
40	60	0,22	0,20	0,040	100,00	1,24	27,60	28,13
20	80	0,26	0,24	0,050	158,50	1,86	26,51	23,85
10	90	0,28	0,25	0,060	60,13	1,84	24,14	24,15
C	FeSi <sub>2</sub>	$\eta$ , В	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^7$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,15$
80	20	0,32	0,28	0,052	41,24	1,16	14,36	14,25
60	40	0,30	0,26	0,056	227,52	1,18	15,20	15,05
40	60	0,26	0,25	0,058	489,39	1,19	14,45	14,30
20	80	0,24	0,23	0,057	922,38	1,11	13,64	13,50
10	90	0,31	0,29	0,057	81,71	1,13	14,75	14,54
C	CoSi <sub>2</sub>	$\eta$ , В	$a$	$b$	$i_0 \cdot 10^7$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,34	0,30	0,055	35,11	1,11	13,20	12,76
60	40	0,31	0,28	0,050	25,11	1,16	13,60	13,31
40	60	0,29	0,26	0,060	464,15	1,13	13,81	13,52
20	80	0,26	0,23	0,058	1082,63	1,17	12,53	12,37
10	90	0,32	0,29	0,056	66,28	1,08	13,27	12,96

На рис. 2, как пример, представлены поляризационные кривые окисления иодида калия на электродах системы углерод – бисилицид титана. Показано, что в тафелевских координатах поляризационные кривые имеют прямолинейный участок лишь до плотности тока 10–40 мА/см<sup>2</sup>. При более высоких плотностях тока прямолинейная зависимость нарушается, что можно объяснить увеличением диффузионных ограничений. Это же наблюдается для всех других изученных электродных систем. Значения коэффициента  $b$ , рассчитанные из прямолинейных участков поляризационных кривых не велики и колеблются в интервале 0,04–0,09 (табл. 1). Аналогичные значения коэффициента  $b$  наблюдались ранее для стеклогуглерода и платины [3, 4].

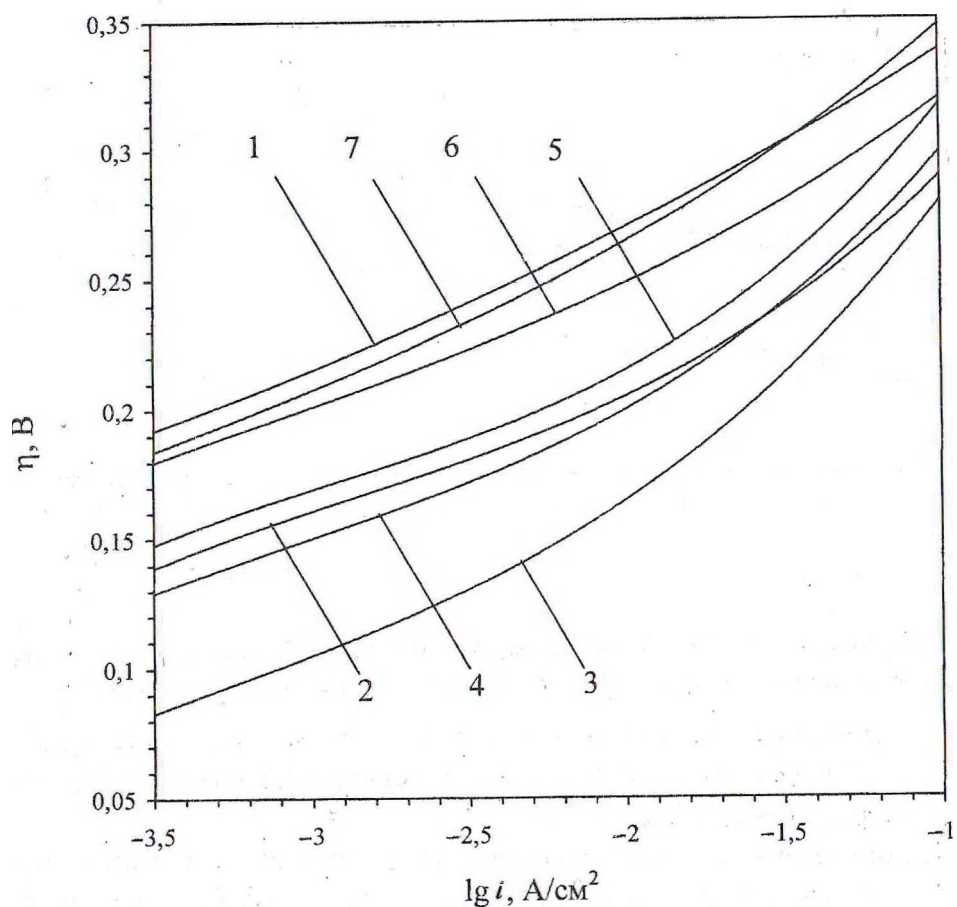


Рис. 2. Поляризационные кривые анодного получения иодата калия из 2 моль/л раствора KI, 2 г/л  $K_2Cr_2O_7$ , pH = 13,8 при температуре 298 К на электродах, содержащих углерод и бисилицид титана соответственно (мас. %): 1–5,95; 2–10,90; 3–20,80; 4–40,60; 5–60,40; 6–80,20; 7–100,0

Поляризационные кривые процесса анодного окисления иодида калия, снятые в электролитах с различной концентрацией иодид-ионов, были обработаны методом наименьших квадратов и построены зависимости  $\lg i - \lg C$ , которые в качестве примера представлены на рис. 3. По наклону  $\lg i - \lg C$  прямых были рассчитаны порядки реакции при различных поляризациях. Результаты приведены в табл. 1. В таблице показано, что порядок реакции анодного окисления иодида калия существенно зависит от природы бисилицида металла, входящего в состав электрода, и практически одинаков для одной и той же системы углерод – бисилицид металла. При этом для одних электродов порядок реакции больше единицы, а для других – меньше единицы, однако во всех случаях он имеет дробное значение.

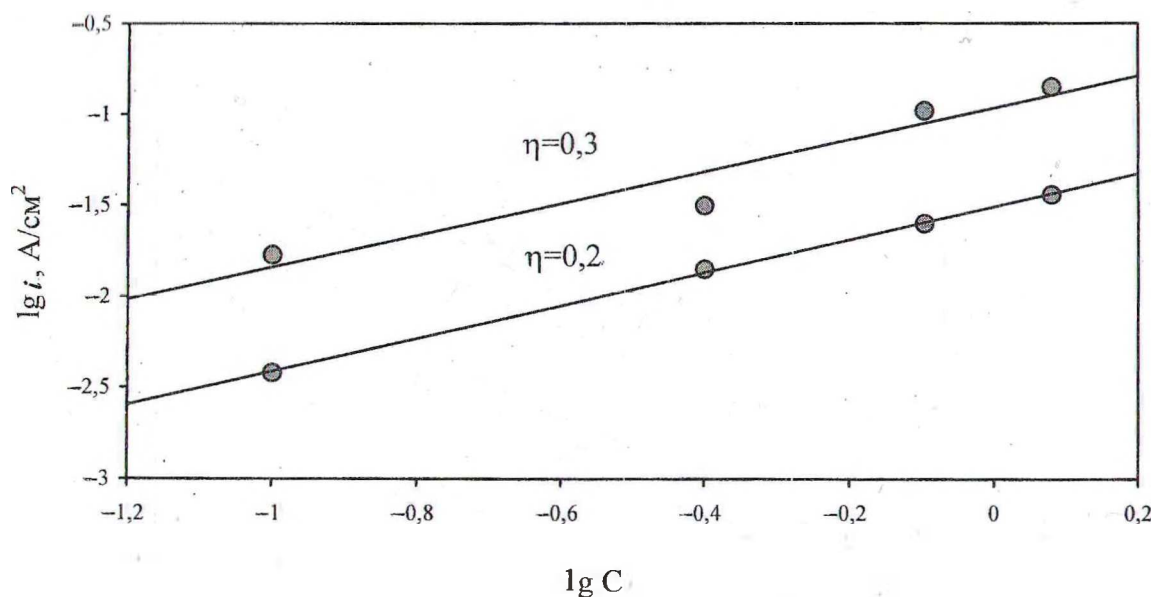


Рис. 3. Зависимость  $\lg i$  от  $\lg C$  для процесса анодного окисления иодида калия на электроде, содержащем 5 мас.% углерода и 95 мас.% Ta при температуре 298 К

Изменение температуры, как показали исследования, мало влияет на скорость процесса анодного окисления иодида калия. Температурный коэффициент составляет для разных электродов 1–1,3 мВ/К.

На основании температурной зависимости скорости процесса были построены зависимости  $\lg i$  от  $1/T$ , которые во всех случаях представляли собой прямые линии. По наклону  $\lg i - 1/T$  прямых при постоянной поляризации с использованием уравнения Аррениуса были рассчитаны значения эффективной энергии активации [7, 8]. Все результаты представлены в табл. 1. В таблице показано, что для всех электродных систем эффективная энергия активации невелика и практически не зависит от поляризации электродов. Можно предположить, что анодное окисление иодида калия на электродах системы углерод – бисилицид металла протекает в диффузионном режиме с замедленной стадией отвода образовавшегося иодата калия от поверхности электрода [3, 8], хотя нельзя исключить также замедленность последующей химической реакции выделяющегося в этих условиях иода с гидроксид-ионами [4, 6].

Важной характеристикой электродов является, как известно, коррозионная устойчивость в условиях проведения процесса, поскольку это определяет степень чистоты образующегося продукта и ресурс работы электродов.

Коррозионные испытания электродов проводили в водных растворах иодида калия 1,2 моль/л при различных температурах и анодной поляризации 0,1 А/см<sup>2</sup> в течение 200 ч. Расход анодов определяли весовым методом и по анализу раствора на содержание металла [9]. Результаты приведены в табл. 2. В таблице показано, что коррозионная устойчивость электродов содержащих бисилицид металла во всех случаях, за исключением бисилицида молибдена, выше, чем электродов из углерода (графита).

Таблица 2

Коррозионная стойкость анодов при температуре 333 К и плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup> в процессе получения иодата калия (1,2 моль/л KI, 2 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, pH=13,8)

Состав электрода, мас. %		Расход анода, г/(1000А·ч)	Содержание металла в электролите, мг/(1000А·ч)	Состав электрода, мас. %		Расход анода, г/(1000А·ч)	Содержание металла в электролите, мг/(1000А·ч)
углерод	бисилицид металла			углерод	бисилицид металла		
C	TiSi <sub>2</sub>			C	ZrSi <sub>2</sub>		
100	0	1,7	—	80	20	0,9	15
80	20	0,6	20	60	40	0,7	13
40	60	0,3	17	40	60	0,6	12
10	90	0,1	12	10	90	0,2	7
05	95	0,05	5	05	95	0,05	3
C	HfSi <sub>2</sub>			C	VSi <sub>2</sub>		
80	20	1,2	200	80	20	1,6	240
40	60	0,7	210	40	60	1,5	310
10	90	0,4	190	10	90	0,6	520
05	95	0,3	195	05	95	0,4	360
C	NbSi <sub>2</sub>			C	TaSi <sub>2</sub>		
80	20	1,6	40	80	20	1,5	4
40	60	0,8	60	40	60	0,9	2
10	90	0,6	70	10	90	0,2	нет
05	95	0,1	50	05	95	0,05	нет
C	CrSi <sub>2</sub>			C	MoSi <sub>2</sub>		
80	20	1,3	90	80	20	3,1	550
40	60	1,1	50	40	60	2,8	410
10	90	0,6	20	10	90	1,0	180
05	95	0,2	10	05	95	0,4	120
C	WSi <sub>2</sub>			C	TiSi <sub>2</sub>		
80	20	1,5	1	80	20	1,1	10
40	60	1,1	0,16	40	60	0,9	5
10	90	0,5	0,2	10	90	0,4	нет
05	95	0,2	нет	05	9	0,2	нет

При этом она возрастает с увеличением содержания в электроде бисилицида металла. Следует отметить, что практически для всех систем углерод – бисилицид металла, за исключением бисилицида гафния, ванадия и молибдена, присутствие металла в электролите после коррозионных испытаний незначительно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что электроды из бисилицидов переходных металлов, модифицированные углеродом, обладают высокой активностью.



стью и коррозионной устойчивостью в процессе анодного получения иодата калия. При этом исследованные электродные материалы являются более активными и коррозионно устойчивыми, чем широко используемые для этих целей графитовые аноды. Применение анодов на основе бисилицидов переходных металлов взамен графитовых позволит получать иодат калия высокой чистоты и с меньшими энергетическими затратами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Филонов В.П., Германович Ф.А., Мурах В.И. и др. // Национальная политика здорового питания в Республике Беларусь: Материалы Межд. конф. – Мн., 2001. – С. 19–24.
2. Технология пищевых производств / Под ред. Л.П. Ковальской. – М.: Колос, 1997.
3. Асташко В.И., Дроздович В.Б., Новиков Г.И. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. – 1981. – № 2. – С. 41–47.
4. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е., Писарчик Н.М. Электрохимическое окисление иодида калия в щелочных водных растворах. – М., 1984. – Деп. в НИИТЭХИМ. 30.03.84, № 276.
5. Байрамов Ф.Г., Мамедов М.Д. // Азербайджанский хим. журн. – 1975. – № 6. – С. 119–121.
6. Матвейко Н.П., Новиков Г.И. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – 1997. – № 3. – С. 25–31.
7. Герасимов Я.И. Курс физической химии. – М.: Высшая школа, 1973. Т. 2. С. 285–290.
8. Белевский С.Ф., Горбачев С.В. // Журн. физ. химии. – 1962. Т. 36. – С. 742–746.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971.

УДК 621.382+621.793

В.Г. Зарапин, ассистент; И.М. Жарский, профессор

#### ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{SnO}_x$ , ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ОЛОВА

The subject of investigation are electrophysical properties of  $\text{SnO}_x$  thin films. The temperature dependence of conductivity and thermo-EMF with study of physical properties were measured. For the description of physical properties of films is the barrier model of electrocarry with the contribution under barrier of tunneling most acceptable. The basic parameters of the barriers are established.

Интерес к разработкам в области приборов и устройств с применением тонких полупроводниковых пленок из неорганических и органических материалов в современной технике обусловлен широким использованием данных пленок в различных электронных устройствах в качестве гетероконтактов, МОП-структур, проводящих покрытий, фотоэлементов, чувствительных элементов сенсоров и т. д. Области применения полупроводниковых пленок определяются их электрофизическими свойствами, которые, в свою очередь, зависят от метода и условий получения. Среди большого разнообразия методов получения полупроводниковых пленок оксидов, свойства пленок, полученных методом окисления пленок металла до его оксида при высоких температурах, практически не изучены. В настоящей работе изучаются пленки  $\text{SnO}_x$ , полученные термическим окислением олова, об особенностях структурно-фазового состава которых