

Спад тока после максимума происходит по зависимости, близкой к линейной (рис. 2, кривые 4, 5) в отличие от стационарных значений тока, устанавливающихся при  $pH < 13,2$ . Последнее объясняется образованием на электроде точечных включений белого цвета, постепенно покрывающих большую часть поверхности. Анализ осадка, специально полученного в рассматриваемых условиях на платиновом электроде большой площади, показал, что он состоит из иодата калия.

Подобные зависимости получены нами и на пироуглероде марки УПВ-1.

Таким образом, есть основания полагать, что наблюдаемые характерные особенности окисления иодида в щелочных растворах обусловлены не природой электродного материала, а специфическими свойствами исследуемой системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах.— М., 1954.— 396 с.
2. Заходякина Н. А., Новицкий М. А., Соколов Л. А., Луковцев П. Д. Исследование процесса анодного окисления иодида на платиновом микроэлектроде: Зависимость спада тока от  $pH$  фона // Электрохимия.— 1965.— Т. 1, вып. 2.— С. 138—142.
3. Гохштейн А. Я. О кинетике образования и растворения анодных пленок иода // Электрохимия.— 1967.— Т. 3, вып. 1.— С. 32—38; 1965.— Т. 1, вып. 3.— С. 285—291; 1965.— Т. 1, вып. 8.— С. 905—909; 1965.— Т. 1, вып. 9.— С. 1052—1057.
4. Яралиев Я. А., Гадиев Н. К. Потенциодинамическое исследование анодного процесса в щелочных иодидных растворах // Азерб. хим. журн.— 1979.— № 3.— С. 115—119.
5. Haimovich O., Trenin A. The disproportionation of hypoidit // J. Phys. Chem.— 1967.— Vol. 71, N 6.— P. 1941—1942.
6. Лосев В. В. Стационарные поляризационные кривые быстрых электродных процессов, сопровождающихся газовой выделением // Электрохимия.— 1981.— Т. 17, № 5.— С. 733—736.

УДК 661.8.6.095.51

Н. П. Иванова, В. И. Сонин, И. М. Жарский

#### ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА, КАРБИДА И БОРИДА ВОЛЬФРАМА

Тугоплавкие бориды, силициды и карбиды молибдена и вольфрама широко используются в технике как материалы порошковой металлургии. Изучение окисления

этих веществ в компактном виде (пористость 0—1%) показало, что они устойчивы на воздухе до температур  $T = 1073 \pm 1173$  К [1, 2]. Это позволило предположить, что указанные соединения можно использовать в качестве электродных материалов в различных высокотемпературных электрохимических устройствах с твердыми электролитами [3], так как эти вещества обладают высокой электронной проводимостью, приближающейся

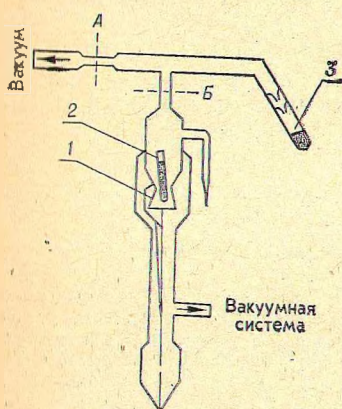


Рис. 1. Система заполнения нуля-манометра

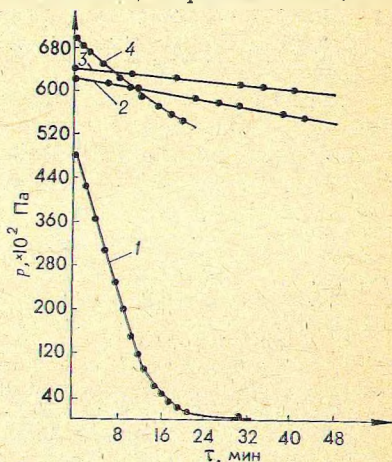


Рис. 2. Кинетические кривые окисления:

1— $\text{MoSi}_2$  при 673 К; 2— $\text{WC}$  при 647 К;  
3— $\text{WC}$  при 611 К; 4— $\text{W}_2\text{B}_5$  при 723 К

к проводимости металлов [4]. Поскольку электроды на поверхности твердых электролитов имеют развитую поверхность, встает вопрос об устойчивости мелкодробленых электродных материалов в среде активных окислителей, в частности кислорода. Однако сведения о кинетике окисления этих порошкообразных материалов кислородом отсутствуют.

Нами была изучена кинетика окисления кислородом мелкодисперсных порошков  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WC}$  и  $\text{W}_2\text{B}_5$  (размер частиц 5—10 мкм) статическим методом с помощью кварцевого мембранного нуля-манометра [5] при повышенных температурах и определены температурные границы устойчивости этих соединений. В работе использовались образцы порошков  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WC}$  и  $\text{W}_2\text{B}_5$  квалификации «ч».

Экспериментальная установка в основном не отличается от описанной в литературе [5]. Давление в системе измеряли манометром МБП, точность отсчета давления  $\pm 5$  Па, температуру регулировали и устанавливали вручную с помощью автотрансформатора РНО-250-10 и определяли хромель-алюмелевой термопарой, термо-ЭДС измеряли потенциометром ПП-63 класса точности

Т а б л и ц а

Условия проведения опытов

Вещество	Навеска, мг	Объем мембранной камеры, $\times 10^{-6}$ м <sup>3</sup>	Исходное давление кислорода ( $T=293$ К), кПа
MoSi <sub>2</sub>	185,75	15,30	26,0
WC	284,85	14,40	31,4
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	3,00	4,64	30,6

0,05. Погрешность измерения температуры не превышала  $\pm 0,5$  К.

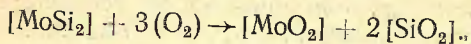
Для подготовки к работе нуль-манометра использовали систему, изображенную на рис. 1. В мембранную камеру 1 известного объема помещали кварцевую ампулу 2 с навеской порошкообразного вещества. К камере был припаян генератор кислорода 3 с высушенным перманганатом калия. Систему вакуумировали до давления 8 Па, прогревали до температуры 473 К для удаления адсорбированных влаги и газов и отпаивали по разрезу А. Осторожным нагреванием перманганата калия задавали нужное давление кислорода и отпаивали систему по разрезу Б. Таким образом, в мембранной камере были заданы точная навеска вещества и точное количество кислорода (см. таблицу).

О скорости протекания реакции при заданной температуре судили по убыли во времени давления кислорода в мембранной камере нуль-манометра.

*Дисилицид молибдена.* Как показали измерения, порошкообразный дисилицид молибдена начинает заметно реагировать с кислородом уже при температуре 573 К. Кинетика реакции окисления MoSi<sub>2</sub> была определена при 673 К (рис. 2, кривая 1). Практически полное поглощение кислорода избыточным количеством MoSi<sub>2</sub>



происходило за  $\tau=35$  мин. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции окисления показал наличие диоксидов молибдена и кремния. Таким образом, реакцию окисления дисилицида молибдена при недостатке кислорода можно представить в следующем виде:



Результаты расчета методом подстановки в кинетические уравнения полученных экспериментальных данных

указывают на дробный порядок реакции по кислороду, равный 0,5, с константой скорости  $18,09 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{Па}^{1/2}$ .

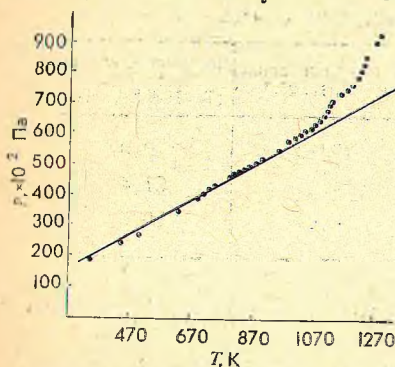
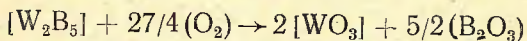


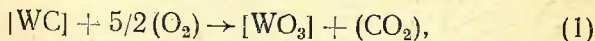
Рис. 3. Зависимость давления от температуры для реакции (2)

**Борид вольфрама.** Окисление борида вольфрама начинается при температуре 543 К. Данные по кинетике окисления при 823 К приведены на рис. 2 (кривая 4). Предполагаемая схема реакции



свидетельствует о том, что данная реакция — первого порядка с константой скорости  $0,021 \text{ мин}^{-1}$ .

**Карбид вольфрама.** Мелкодисперсный карбид вольфрама начинает окисляться кислородом при 583 К. Кинетика реакции окисления была определена при двух температурах: 611 и 647 К (рис. 2, кривые 3, 2). Предполагая, что реакция окисления идет по схеме



получаем результаты, указывающие на то, что происходит реакция нулевого порядка.

Энергия активации  $E_a$ , рассчитанная по уравнению

$$E_a = \frac{4,575 \lg (K_2/K_1)}{(1/T_1 - 1/T_2)},$$

где  $K_1, K_2$ —константы скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , составила 59,87 кДж/моль.

Нагревание продуктов реакции (1) выше 973 К приводит к росту общего давления в системе, что можно, вероятно, объяснить взаимодействием избытка карбида вольфрама с диоксидом углерода (реакция идет с увеличением количества газа, в молях):

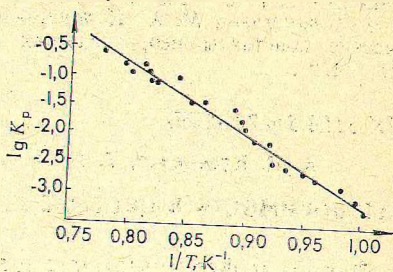
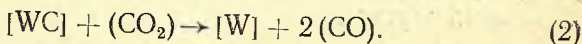


Рис. 4. Зависимость  $\lg K_p$  от  $1/T$  реакции (2)



По экспериментальным данным (рис. 3) были определены константы равновесия  $K_p$  реакции (2) при разных температурах (рис. 4).

Методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты уравнения  $\lg K_p = A + B/T$  ( $A = 8,2 \pm 0,2$  и  $B = -11\,274,1 \pm 300$ ), а также термодинамические характеристики реакции (2): энтальпия  $\Delta H_T^0 = (215,89 \pm 586)$  кДж и энтропия  $\Delta S_T^0 = (157,74 \pm 3,77)$  Дж/К. С учетом теплоемкости участников реакции [6]  $\Delta C_{p,298}^0 = (12,13 \pm 4,18)$  Дж/К ( $C_{p,298}^0[\text{WC}] = (33,47 \pm 4,18)$  Дж/моль·К по аналогии с ThC; TiC [6]),  $\Delta H_{298}^0$  реакции (2) составляет  $(205,43 \pm 9,2)$  кДж, а  $\Delta S_{298}^0 = (141,42 \pm 7,11)$  Дж/К, что приводит к энтальпии образования карбида вольфрама, равной  $\Delta H_{\text{обр},298}^0[\text{WC}] = (-33,05 \pm 9,2)$  кДж/моль, практически совпадающей с приведенным [6] значением  $\Delta H_{\text{обр},298}^0[\text{WC}] = -35,15$  кДж/моль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Войтович Р. Ф. Окисление карбидов и нитридов.— Киев, 1981.— 192 с.
2. Войтович Р. Ф., Пугач Э. А. Окисление тугоплавких соединений: Справ.— М., 1978.— 112 с.

3. Гирилова А. Г., Пеймин А. Д., Пальгуев С. Ф. Электрохимическое поведение электрода из карбида хрома в контакте с электролитом на основе  $ZrO_2$  // Тез. докл. II Всесоюз. науч. конф. «Электрохимически энергетика». — М., 1984. — С. 61—62.

4. Куницкий Ю. А., Морозов В. В., Шлюко В. Я. Высокотемпературные электродные материалы / Под общ. ред. Г. В. Самсонова. — Киев, 1977. — 232 с.

5. Суворов А. В. Термодинамическая химия паробразного состояния. — Л., 1970. — 208 с.

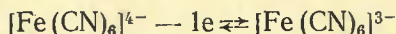
6. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М., 1968. — 472 с.

УДК 541.8:546.72'32'267

А. Л. Кузьменко, Т. А. Матвеева, Л. Т. Томашева

### РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $K_3[Fe(CN)_6]—K_4[Fe(CN)_6]—H_2O$

Ферро- и феррицианиды щелочных металлов обладают комплексом хороших электрохимических свойств. Взаимный переход



осуществляется электрохимически с низкими поляризационными эффектами, что делает данную систему интересной в практическом отношении. Поэтому важным является вопрос о химической устойчивости и растворимости компонентов в системе на основе ферро- и феррицианидов щелочных металлов, обладающих хорошей растворимостью.

В работе [1] показано, что комплексный анион  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  в водных растворах устойчив. Полная константа его диссоциации по схеме  $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{+2} + 6CN^-$ , определенная потенциометрически, составляет  $10^{-35}$ , в то время как термодинамический расчет дает значительно большую величину —  $10^{-24}$  [2]. В щелочной среде при отсутствии кислорода наблюдалась последовательная замена  $CN^-$  на  $OH^-$ , что выступает в качестве причины медленного разложения ферроцианидных растворов до  $Fe(OH)_2$  [3], а при наличии кислорода — до  $Fe(OH)_3$  [4]. В обычных условиях скорость процессов разложения водных растворов ферроцианидов мала и железосинеродистые соли обычно рассматривают как химически устойчивые соединения [5].

Растворимость в системах  $K_3[Fe(CN)_6]—H_2O$  и  $K_4[Fe(CN)_6]—H_2O$  в широком диапазоне температур