

Растворы готовили из реактивов квалификации «хч» на бидистиллированной воде.

Потенциодинамические поляризационные кривые снимались на импульсном потенциостате ПИ-50-1 в специально изготовленной трехэлектродной ячейке с разделенными электродными пространствами в атмосфере аргона при 298 К на платиновом электроде. Платиновый электрод каждый раз перед снятием кривых подвергался

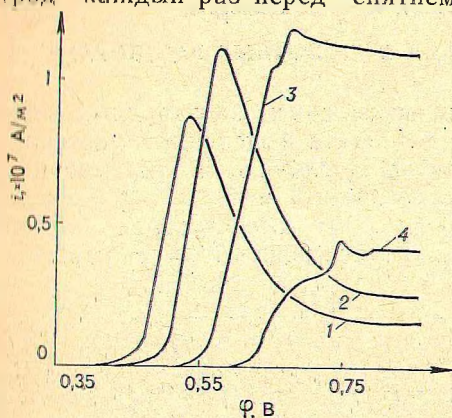


Рис. 1. Потенциодинамические кривые окисления иодида (10^{-2} кмоль/ $л^{-3}$) на платине ($d\phi/dt = 10^{-3}$ В/с):

1—рН 7; 2—рН 12,25; 3—рН 13; 4—рН 14; i —плотность тока; ϕ —потенциал окисления

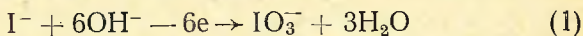
катодно-анодной обработке в фоновом растворе по специальной программе с целью достижения возможно более воспроизводимого состояния поверхности [2, 3]. Потенциалы измеряли относительно нормального оксидно-ртутного или насыщенного хлорсеребряного электродов сравнения и пересчитывали на водородную шкалу. Диффузионный потенциал элиминировали промежуточными сосудами.

При малых концентрациях иодида (рис. 1) на платине потенциалы начала окисления и спада тока зависят от рН. С ростом рН указанные потенциалы смещаются в область более отрицательных значений примерно на 0,012—0,014 В на единицу рН. В интервале рН 7—12,25 до максимума тока кривые имеют две волны и практически с начала окисления на платине визуально наблюдается образование характерно окрашенной пленки иода. По мере увеличения скорости процесса окраска становится более интенсивной. В области второй волны и максимума тока пленка приобретает черно-фиолетовый цвет, после чего наступает спад тока окисления, величина которого почти не зависит от потенциала. Последнее

обычно служит признаком предельного диффузионного тока, ограничиваемого диффузией разряжающихся ионов. Однако, как установлено при исследовании системы иод — подид в кислых и нейтральных растворах, ток на этом участке поляризационных кривых определяется кинетикой растворения иодной пленки и по своей природе не является диффузионным [4]. В данном случае это свидетельствует о замедленной стадии отвода иода. Собственно же спад тока обусловлен образованием фазовой пленки иода, обладающей высоким сопротивлением, что и приводит в конечном итоге к наблюдаемому максимуму [4].

Увеличение рН до 14 заметно изменяет характер кривых. При этом смещение потенциалов начала окисления и максимумов тока составляет примерно 0,06 В на единицу рН, что указывает на участие ионов гидроксида непосредственно в электродном процессе. Характерно, что в этом случае на поляризационных кривых отмечается только одна волна окисления иодида с последующим более глубоким спадом тока. Иодная пленка на поверхности электрода также не образуется.

Авторы работы [3] считают, что спад тока при $\text{pH} > 12$ вызван торможением реакции



вследствие пассивации поверхности платины кислородом. Причем стандартный потенциал данной реакции равен 0,35 В, а не 0,26 В, как указано в литературе [1] и следует из термодинамических расчетов.

Надо, однако, отметить, что в области максимума тока и после него поверхность электрода из первоначально зеркально-блестящей становится более тусклой, матовой. Это может быть вызвано наличием тонкого слоя осадка кристаллического иодата калия, который, как известно, является конечным продуктом окисления иодида в щелочном растворе и может образовываться непосредственно в результате электродной реакции или вследствие диспропорционирования иода в объеме раствора [1].

Растворимость иодата калия в щелочных растворах в данных условиях невелика (массовая доля 2,5—4,5%), а коэффициент диффузии иодата, иода и трииодида составляет $1,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с по сравнению с коэффициентом диффузии ионов иодида, равным $2,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

В результате диффузионных ограничений и пересыщения приэлектродного слоя раствора возможны кристаллизация иодата на поверхности электрода и блокирование последнего, что характерно для быстрых электродных реакций с лимитирующей стадией отвода продуктов реакции [5].

Кроме того, нами установлено, что при более высоких скоростях развертки потенциала (0,1 В/с и выше) при

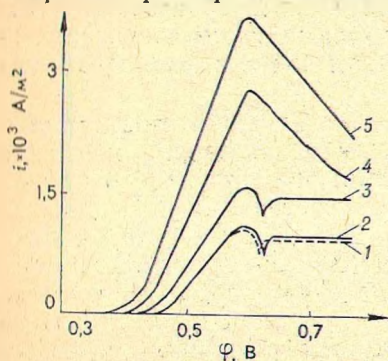


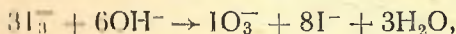
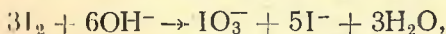
Рис. 2. Потенциометрические кривые окисления иодида (1,0 кмоль/м³) на платине ($d\varphi/d\tau = 10^{-3}$ В/с):

1—рН 7,2; 2—рН 12,2; 3—рН 13,2; 4—рН 13,75; 5—рН 14

рН 14 на восходящей ветви кривой, до максимума тока, вторая волна окисления иодида все же проявляется. Это косвенно указывает на идентичность процесса окисления иодида как в кислых и нейтральных, так и в щелочных растворах.

В более концентрированных растворах иодида (рис. 2) спад тока окисления происходит независимо от рН при одном и том же потенциале 0,6 В во всем интервале рН — от 7 до 14, как и спад тока при окислении иодида в кислых и нейтральных растворах [4].

С ростом рН потенциал, при котором на платине наблюдается пленка иода, соответственно возрастает. В области рН > 13 на поверхности электрода заметно чередование темных непрозрачных и прозрачных размытых участков подного покрытия. Это указывает на неоднородность пленки иода, существенно возрастающую с увеличением рН раствора, и, очевидно, связано с возрастающей скоростью диспропорционирования иода:



что в свою очередь влияет на скорость процесса в целом.

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