

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.25

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ Мо (VI) В УКСУСНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

С. И. САГРАДЯН, П. К. АГАСЯН и Е. Р. НИКОЛАЕВА

Ереванский институт пародного хозяйства
Московский государственный университет

Поступило 26 IV 1984

Изучено электрохимическое поведение Мо (VI) в уксуснокислой среде pH 2—10 на твердых электродах (Pt, Ni, C). На кривых катодной поляризации наблюдается одна волна восстановления Мо (VI). Катодная поляризация Ni- и Pt- электродов сопровождается образованием оксидной пленки, и прямая пропорциональность I пр. к. и $C_{\text{Мо(VI)}}$ отсутствует.

Изучены процессы окисления образующихся осадков на этих электродах в зависимости от времени накопления, pH и $C_{\text{Мо(VI)}}$ в катодном процессе. Во всех случаях на анодных кривых $I_a = f(E)$, хотя и наблюдается одна анодная волна, но полностью отсутствуют закономерности между $C_{\text{Мо(VI)}}$ и изученными электрическими и другими параметрами.

Пригодным для аналитических целей оказался прямой вольтамперметрический метод определения С-электродом Мо (VI) в пределах концентраций $1 \cdot 10^{-3} \div 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Рис. 3, библиограф. ссылки 2.

Соединения Мо (VI) в соответствующих условиях сравнительно легко восстанавливаются как химически, так и электрохимически [1]. В последнем случае поведение их в основном изучено на ртутном электроде в кислых растворах. Степень окисления восстановленных продуктов зависит от среды, материала и потенциала электрода. При электролизе нейтральных, слабокислых и слабощелочных растворов молибдатов аммония или щелочных металлов на катодах с большой поверхностью выделяются оксиды молибдена в виде пленок.

В литературе практически отсутствуют сведения о возможности использования прямой и инверсионной вольтамперметрии Мо (VI) на твердых электродах в слабокислых и слабощелочных растворах для аналитических целей. Брайниной [2] разработана теория инверсионной вольтамперметрии твердых фаз для металлов. Однако теоретическая интерпретация экспериментальных данных встречает затруднения, когда имеем дело с образованием оксидных пленок.

В настоящей работе изучено электрохимическое восстановление Мо (VI) в уксуснокислой среде в зависимости от ряда факторов (концентрации Мо (VI), материала электрода, pH среды [2—10], потенциала и времени катодного накопления твердой фазы), а также при анодном растворении выделенных пленок в различных режимах (гальваностатическом и потенциостатическом).

Электродные процессы Mo (VI) в указанном растворе при различных значениях pH изучали на Pt-, Ni-, C- электродах. Электродом сравнения служил х. с. э. В ряду этих электродов катодный разряд фона с $\text{pH} \sim 6$ при $i = 1 \text{ мА/см}^2$ в соответствии с перенапряжением на них водорода наступал соответственно при потенциалах $-0,8$; $-1,0$; $-1,4 \text{ В}$. На основании этого можно было ожидать достаточно глубокого электровосстановления Mo (VI) при менее отрицательных потенциалах, при условии отсутствия осложнений за счет побочных процессов.

При линейной развертке потенциала на кривых катодной поляризации этих электродов на ацетатном фоне ($\text{pH} \sim 6$), содержащем $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ деполаризатора, наблюдается четкая волна его восстановления с $E_{1/2} = -0,3 \text{ (Pt)}$, $-0,65 \text{ (Ni)}$ и $-0,6 \text{ В (C)}$.

Однако изучение концентрационной зависимости предельного тока (I пр. к.) показало отсутствие прямолинейной зависимости между I пр. к. и $C_{\text{Mo (VI)}}$ в случае применения Pt- и Ni-электродов. Это находит свое объяснение в том, что при pH буферного раствора $\geq 2,5$ электроды покрываются тонкой пленкой (заметной даже визуально), окрашенной в светло-коричневый, постепенно темнеющий цвет, что пассивирует их.

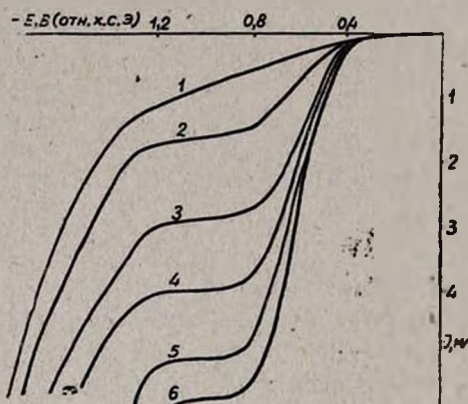


Рис. 1. Вольтамперные кривые восстановления Mo (VI) на графитовом стержне ($S_{\text{внд}} = 4,0 \text{ см}^2$). 1 — фон, ацетатный буфер ($\text{pH} \sim 6$), 2 — $6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ Mo (VI) на этом фоне, где $n = 1; 3; 5; 7; 9$, соответственно.

На кривых поляризации графитового электрода при $\text{pH} \sim 6$ также наблюдается четко выраженная площадка предельного тока (рис. 1), высота которой находится в прямолинейной зависимости от концентрации Mo (VI) в диапазоне $1 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (рис. 2).

Представленный градуировочный график пригоден для определения Mo (VI) в указанном узком пределе концентраций при катодной линейной развертке потенциала графитового электрода в растворе деполаризатора при $\text{pH} \sim 6$. Ограниченность области прямолинейной зависимости предельного тока от концентрации Mo (VI) , вероятно, имеет ту же причину, что и при применении Pt- и Ni-электродов. Разница в том, что из-за пористости поверхности C-электрода в некоторой степени на нем сохраняются центры, на которых электродные процессы протекают нормально, но по мере их заполнения наступает отклонение от указанной зависимости. Отсутствие ее при меньших концентрациях $C_{\text{Mo (VI)}}$, в свою очередь, связано с нестабильностью достаточно большого остаточного тока.

При исследовании электрохимического поведения Мо (VI) методом инверсионной вольтамперометрии на тех же электродах в уксуснокислом растворе ($\text{pH} \sim 6$) в потенциостатическом режиме получали оксидные пленки молибдена при $C_{\text{Мо(VI)}} = 1 \cdot 10^{-3} = \text{const}$ и переменных значениях времени (τ_k) катодного накопления.

Поддерживались потенциалы электродов, соответствующие площадкам предельных токов восстановления Мо (VI) на этих же электродах, т. е. $-0,6$ (Pt), $-0,8$ (Ni), $-1,0$ В (С). Анодный процесс растворения полученных пленок осуществляли в в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах как в исходном растворе, содержащем деполяризатор ($\text{pH} \sim 6$), так и после перенесения электродов с оксидными пленками в новый уксуснокислый фон с различными pH ($2,5-10,0$). Во всех случаях на анодных потенциодинамических кривых регистрировалась лишь одна волна, высота которой (I пр. а.) при прочих равных условиях зависела от материала электрода. При одной и той же $C_{\text{Мо(VI)}}$ зависимость I пр. а. от τ_k оказалась незакономерной (рис. 3), непропорциональной была зависимость I пр. а. от концентрации Мо (VI) в исходном растворе при $\tau_k = \text{const}$.

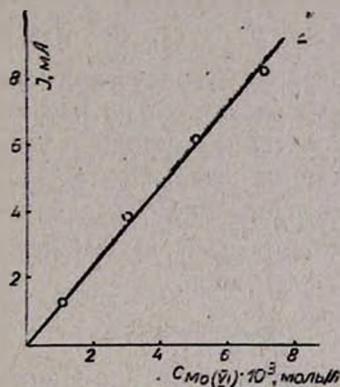


Рис. 2. Калибровочный график (условия см. рис. 1).

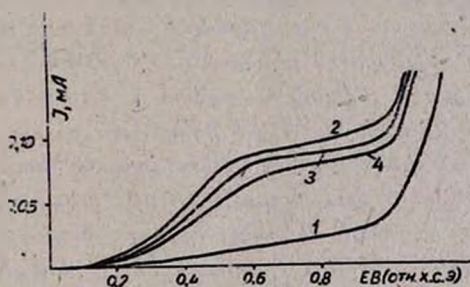


Рис. 3. Вольтамперные кривые окисления на ацетатном фоне ($\text{pH} \sim 6$) оксидных пленок молибдена, полученных на этом же фоне, содержащем 10^{-2} моль/л Мо (VI) при различном τ_k накопления на Pt-электроде ($S_{\text{вид}} = 3,26 \text{ см}^2$) при $E = -0,46 \text{ В}$ (отн. х. с. э.), 1 — ацетатный фон ($\text{pH} \sim 6$), 2—4 — оксидная пленка на Pt, накопленная при $\tau_k = 1, 5$ и 10 мин, соответственно.

Полученные хронопотенциограммы (гальваностатический режим) пленок на ацетатных фонах, не содержащих Мо (VI), показали, что независимо от концентрации Мо (VI) в исходных растворах и их pH , а также от времени накопления на этих кривых отсутствуют характерные перегибы. Установленные факты, вероятнее всего, связаны с заметным затруднением анодных процессов растворения пленок в слабокислых

растворах ($pH > 2$), между тем как при $pH < 2$ анодное растворение сопровождается химическим процессом за счет непосредственного взаимодействия кислоты с оксидом молибдена.

Несмотря на это установлено, что после химического растворения пленок в 2 М растворе H_2SO_4 содержание молибдена, найденное измерением оптической плотности (А) роданидного комплекса $Mo(V)$, прямо пропорционально времени накопления при условии, что катодный процесс не превышает 30 мин при постоянстве прочих условий (E_k , pH), между тем, при $\tau_k = const$ не наблюдается прямой зависимости $A = f[C_{Mo(VI)}]$, что иллюстрирует уменьшение скорости образования пленки с увеличением концентрации деполяризатора. Полученные данные указывают на невозможность использования метода инверсионной вольтамперометрии и хронопотенциометрии твердых фаз для аналитических целей. Пригодным для аналитических целей оказался лишь исследованный нами прямой вольтамперометрический метод определения $Mo(VI)$ в пределах концентрации $1 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л на С-электроде.

ՄՈԼԻԲԴԵՆ (VI)-Ի ԷԼԵԿՏՐՈԲԻՄԵԴԱԿԱՆ ՎԱՐՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԵՆԻ ԷԼԵԿՏՐՈԴՆԵՐԻ ՎՐԱ ՔԱՑԱԽԱԹՔՎԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ս. Ի. ՍԱՀՐԱԴՅԱՆ, Պ. Կ. ԱՂԱՍՅԱՆ Լ. Ն. Ռ. ՆԻԿՈԼԱՆԿԱ

Ուսումնասիրված է մոլիբդեն (VI)-ի էլեկտրաքիմիական վարքը պինդ էլեկտրոդների (Pt-, Ni-, C-) վրա բացախաթթվային միջավայրում pH 2—10 սահմաններում, նշված պայմաններում մոլիբդեն (VI)-ի կատոդային բեռնացման կորերի վրա նկատվում է նրա վերականգնման մեկ ալիք, նիկելե և պլատինե էլեկտրոդների կատոդային բեռնացման ժամանակ էլեկտրոդները պատվում են մոլիբդենի օքսիդի շերտով: Պարզված է, որ սահմանային կատոդային հոսանքի մեծության և մոլիբդեն (VI)-ի կոնցենտրացիայի միջև բացակայում է ուղիղ համեմատական կախումը: Հետազոտված են կատոդային պրոցեսում առաջացած նստվածքների օքսիդացումը նշված էլեկտրոդների վրա՝ կախված կատոդային պրոցեսի հոսանքի մեծությունից, պոտենցիալից, կուտակման ժամանակից, միջավայրի pH -ից և մոլիբդեն (VI)-ի կոնցենտրացիայից: Բոլոր դեպքերում անոդային կորերի վրա թեև նկատվում է մեկ անոդային ալիք, սակայն բացակայում է կախումը $C_{Mo(VI)}$ -ի և հետազոտվող էլեկտրական ու ալլ պարամետրերի միջև: Սպեկտրալուսաչափական անալիզը հաստատել է այդ արդյունքները:

Անալիտիկ նպատակների համար պիտանի է գրաֆիտե էլեկտրոդով մոլիբդեն (VI)-ի որոշման վոլտամպերոմետրիկ մեթոդը $1 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ մոլ/լ կոնցենտրացիայի սահմաններում:

THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Mo (VI) ON SOLID ELECTRODES IN ACETIC ACID SOLUTIONS

S. I. SAHRADIAN, P. K. AGHASSIAN and Ye. R. NIKOLAYEVA

The electrochemical behaviour of molybdenum (VI) on solid electrodes (Pt, Ni, C) in acetic acid media, in the range of pH values of 2—10 has been studied. Under these conditions a single reduction wave was observed on the cathode polarization curves of molybdenum (VI). During the cathode polarization of Ni and Pt electrodes, the latter are coated with a layer of molybdenum oxide. It has been found that no linear relation exists between the limit cathode current value and the concentration of Mo (VI). The oxidation processes of deposits formed on the electrodes during the cathode process depending upon the current magnitude, potential, accumulation time, pH values of the environment, and concentration of Mo (VI) have been investigated. No relation exists between $C_{\text{Mo(VI)}}$ and electrical and other parameters under investigation, although in all cases a single anode wave is observed on the anodic curves. The voltamperometric method for Mo (VI) determination in concentrations between $1 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-3}$ mole/l is of great use for analytical purposes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Ф. Сперанская, В. Е. Мерцалова, И. И. Кулев, Усп. хим., 35, 2129 (1966).
2. Х. З. Брайнина, Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз, Изд. «Химия», М., 1972.

Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 285—291 (1985 г.)

УДК 666.11.01

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛЮЮЩИХСЯ СИСТЕМ ПРИ СКОРОСТНЫХ СПОСОБАХ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВОВ

В. П. ПЕТРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 IV 1984

Изучена закономерность изменения свойств жидкости при ее скоростном охлаждении. Рассчитаны параметры жидкости с учетом отставания структуры от равновесной.

Рис. 5, библиографических ссылок 3.

Экспериментальные исследования зависимости свойств стеклющихся систем от их температуры при скоростных способах охлаждения расплавов показали, что в некотором температурном интервале наблюдаются их резкие изменения. Температура, при которой происходит изменение вида температурной зависимости параметров вещества, была названа температурой стеклования образца. Она оказалась функцией скорости охлаждения расплава [1—3].