

вая и третья — одноэлектронные, вторая — двухэлектронная. Следует отметить, что термины «одноэлектронная» и т. д. носят приближенный характер, так как вследствие наложения волн они более или менее искажены.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что, если при изучении реального N-электронного процесса в условиях полярографии наблюдаются, например, две L- и (N—L)-электронные волны, то это еще не означает, что протекает двухстадийный процесс с переносом L- и (N—L)-электронов на каждой из них. Вероятнее всего, процесс осуществляется через N одноэлектронных стадий, поскольку одновременный перенос даже двух электронов в одном элементарном акте с позиций современной теории представить довольно сложно [7].

Применение полярографического метода в случае образования нестабильных промежуточных форм не может дать исчерпывающей информации о процессе.

На наш взгляд, окончательный вывод о реальной кинетической схеме можно сделать, используя комплекс релаксационных методов. Для этого необходимы дальнейшие теоретические исследования многоэлектронных электродных процессов для случая неустановившихся равновесий химических и электрохимических стадий.

1. *Bradička R.* Die zweistufige reversible Elektroreduktion unter entstehung von Semichinonen und ihren Dimeren an der Quecksilbertropfenelektrode.— *Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, N 4, S. 314—326.
2. *Vlček A. A.* Relations between the electronic structure and polarographic behavior of inorganic depolarizers. III. Electrode processes involving unstable intermediates.— *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1957, **22**, N 6, p. 1736—1746.
3. *Ružic I.* Logarithmic analysis of two overlapping d. c. polarographic waves. II. Multistep electrode reaction.— *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **25**, N 1, p. 144—147.
4. *Взаимодействие окислов металлов с углеродом* / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, С. Б. Шеболдаев.— М.: Металлургия, 1976.— 359 с.
5. *Андрийко А. А., Чернов Р. В.* К теории хронопотенциометрии многоэлектронных электрохимических реакций.— *Укр. хим. журн.*, 1980, **46**, № 12, с. 1257—1264.
6. *Делимарский Ю. К.* Электрохимия ионных расплавов.— М.: Металлургия, 1978.— 248 с.
7. *Воротынцев М. А., Кузнецов А. М.* К теории электрохимических реакций с переносом нескольких электронов.— *Электрохимия*, 1970, **6**, № 2, с. 208—211.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 04.02.83

УДК 541.135.6

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ $\text{MoO}_4^{2-}$ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

**В. И. Шаповал, В. И. Тараненко, Н. Н. Ускова, Г. С. Семенова**

Реализация практически важных процессов электролитического получения покрытий молибдена или вольфрама либо из соответствующего металла требует знания кинетики и механизма процессов, протекающих на аноде.

Исследованию анодного процесса в молибдат- и вольфраматсодержащих расплавах на молибденовых и вольфрамовых электродах посвящены работы [1, 2]. Анодные процессы на инертном электроде в таких системах не исследованы. Поэтому нами изучены анодные процессы на электродах из стеклоглерода СУ-2500 в молибдатсодержащих расплавах в условиях изменяющихся кислотно-основных свойств электролита.

Фоном для исследования процесса электроокисления  $\text{MoO}_4^{2-}$  выбран эквимольный расплав хлоридов натрия и калия. Использована трехэлектродная кварцевая ячейка с атмосферой очищенного обезвоженного аргона. Анодом служил полностью погруженный в расплав стержень из стеклоглерида СУ-2500, запаянный в тугоплавкий пирекс. В качестве катода и контейнера для расплава использован тигель из стеклоглерида. Электрод сравнения свинцовый  $\text{Pb/KCl-NaCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  (2,5 мол. %). Анодные хроновольтамперограммы в диапазоне температур  $710-810^\circ$  и скоростей поляризации  $0,004-46$  В/с снимали на установке, описанной в [3].

Добавление к хлоридному расплаву молибдата калия вызывает появление на вольт-амперных кривых, характеризующих протекание анодного процесса, волны с четко выраженным предельным током (рис. 1) при потенциалах менее электроположительных, чем потенциал выделения хлора, и более положительных, чем потенциал окисления  $\text{O}^{2-}$  [3].



Рис. 1. Анодные хроновольтамперограммы, снятые на электроде СУ-2500 в расплаве  $\text{KCl-NaCl-KMoO}_4$  ( $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>). Скорость поляризации  $0,126-46$  В/с.

В условиях поляризации, близких к стационарным ( $v = 0,004$  В/с), при  $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 0,5 \div 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup> потенциал полуволны  $\phi_{1/2}$  составляет  $\sim 0,7$  В относительно свинцового электрода. С увеличением скорости поляризации и  $C_{\text{MoO}_4^{2-}}$  волна смещается в область более электроположительных потенциалов ( $\phi_{p/2} \approx 1$  В). Линейный характер зависимости пикового тока от концентрации молибдата (рис. 2) сохраняется при низких концентрациях  $\text{MoO}_4^{2-}$  (до  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>) либо в широком диапазоне  $C_{\text{MoO}_4^{2-}}$  при высоких скоростях поляризации. При несоблюдении этих условий экспериментальная зависимость  $i_p - C_{\text{MoO}_4^{2-}}$  отклоняется в сторону больших значений плотностей тока.

Последнее, вероятно, обусловлено интенсивным перемешиванием расплава в приэлектродной зоне выделяющимися газообразными продуктами окисления. Для проверки этого предположения изучены анодные продукты электролиза расплава.

При электролизе молибдатсодержащих расплавов на катоде в зависимости от условий электролиза происходит выделение молибдена либо низших окислов молибдена [4]. Продукты анодного процесса в таком расплаве не идентифицированы. С целью их идентификации проведены длительные потенциостатические электролизы расплава  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{MoO}_4$  ( $5-15$ )  $\cdot 10^4$  моль/см<sup>3</sup> в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством в диапазоне потенциалов  $0,9-1,5$  В относительно свинцового электрода. Анод из стеклоглерида помещали в кварцевую пробирку с капилляром, забитым асбестом и пропитанным расплавом. Время электролиза  $1-4$  ч.

В диапазоне выбранных потенциалов электролиза наблюдались процессы от окисления молибдата вплоть до окисления хлора. В про-

цессе электролиза выделялись газообразные продукты. При потенциалах электролиза 0,9—1,3 В анодные газы состоят из  $O_2$  и примесей  $CO$  и  $CO_2$  (появление  $CO$  и  $CO_2$  обусловлено окислением материала анода). Повышение потенциала до 1,5 В приводит к образованию газообразного хлора. Окраска застывшего электролита изменяется от белого (без электролиза) до светло-желтого и светло-коричневого (после электролиза). Окраска анолита зависит от длительности и потенциала электролиза: чем более положительный потенциал и продолжи-

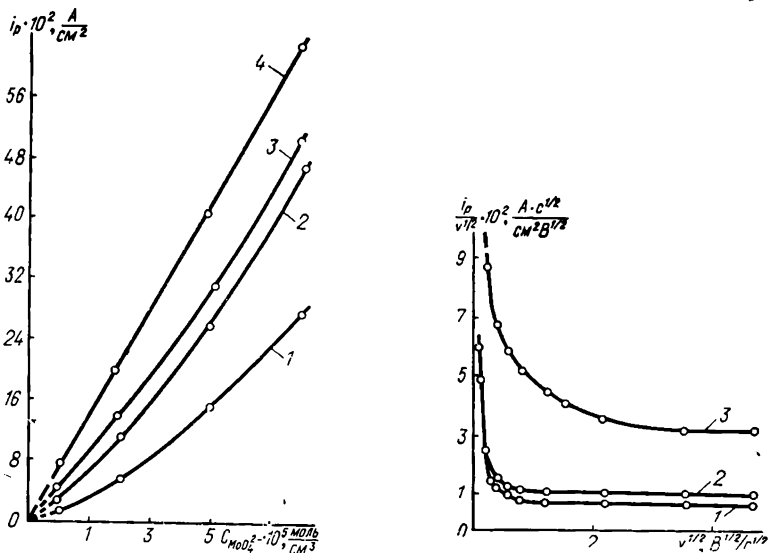
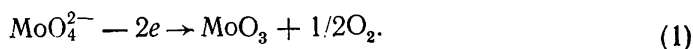


Рис. 2. Зависимость пиковых токов окисления  $MoO_4^{2-}$  от  $C_{MoO_4^{2-}}$  при скорости поляризации, В/с: 1—0,08; 2—2,52; 3—5,04; 4—12,6.

Рис. 3. Зависимость  $i_p / v^{1/2} - v^{1/2}$  для волны окисления  $MoO_4^{2-}$  в расплаве  $KCl - NaCl$ , содержащем: 1— $1 \cdot 10^{-5}$ ; 2— $3 \cdot 10^{-5}$  моль/ $cm^3$   $K_2MoO_4$ ; 3— $3 \cdot 10^{-5}$  моль/ $cm^3$   $K_2MoO_4 + 1 \cdot 10^{-3}$  моль/ $cm^3$   $CaCl_2$ .

тельное время электролиза, тем интенсивнее окраска анолита. Это свидетельствует о наличии хлоридов и оксихлоридов молибдена [5]. Качественный анализ с помощью ИК-спектроскопии показал, что в составе анолита кроме исходных веществ ( $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $K_2MoO_4$ ) возможно присутствие продуктов электролиза: при 1,3 В —  $K_2MoCl_6$ ,  $MoO_3$ ,  $MoO_2Cl_2$ ; 1,4 В —  $K_3MoCl_6$ ,  $MoCl_4$ ; 1,5 В —  $K_3MoCl_6$ ,  $MoCl_4$ ,  $K_3MoCl_5$ . Появление в анолите хлоридов и оксихлоридов молибдена обусловлено, по-видимому, накоплением при электролизе трехокси молибдена и его взаимодействием с электролитом фона.

Исходя из изложенного, количественный анализ экспериментальных данных целесообразно проводить в условиях, максимально исключающих возможность появления на электроде газообразных продуктов окисления. Диффузионная постоянная  $\kappa = i_d / nFC$  ( $i_d$  — предельный ток окисления  $MoO_4^{2-}$  при  $v = 0,004$  В/с) при  $C_{MoO_4^{2-}} \rightarrow 0$  составляет  $(2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  см/с для  $n = 2$ . Это свидетельствует о диффузионном способе доставки вещества к аноду. В результате анализа полярографических волн, снятых в условиях стационарной поляризации в координатах  $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ , получаем значение  $n(an_n) \approx 1$ , что возможно при необратимом процессе.



Анализ зависимости пикового тока окисления  $MoO_4^{2-}$  от скорости поляризации в координатах  $i_p / v^{1/2} - v^{1/2}$  (рис. 3) показывает, что с увеличением скорости соотношение  $i_p / v^{1/2}$  уменьшается; при больших скоростях поляризации наблюдается постоянство значений  $i_p / v^{1/2}$ . Это

свидетельствует о достижении условий диффузии, которая не нарушается выделяющимися газообразными продуктами. Скорость, при которой выполняется это условие, зависит от концентрации  $\text{Mo}_4^{2-}$ . Увеличение значений  $i_p/v^{1/2}$  при понижении скорости поляризации обусловлено конвекцией расплава в приэлектродном слое выделяющимися газообразными продуктами.

Смещение потенциала пика  $\varphi_p$  при повышении скорости поляризации подтверждает вывод о замедленности переноса заряда. Величина произведения  $\alpha n_\alpha$ , определенная по уравнению [6]

$$\varphi_{p/2} - \varphi_p = 1,857 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \quad (2)$$

(где  $\varphi_{p/2}$  — потенциал полупика) при  $v < 1$  В/с, близка к значениям  $\alpha n_\alpha$ , полученным из стационарных измерений. С повышением скорости поляризации величина  $\alpha n_\alpha$  уменьшается, достигая значений  $\sim 0,5$  при  $v = 46$  В/с. Значения  $\alpha n_\alpha$  при различных скоростях поляризации ( $C_{\text{K}_2\text{MoO}_4} = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>) приведены ниже:

$v, \text{В/с}$	0,126	0,252	0,504	1,26	2,52	5,04	12,3	23,1	46,3
$\alpha n_\alpha$	0,9	0,82	0,74	0,67	0,68	0,62	0,60	0,54	0,52

Очевидно, при стационарных условиях поляризации протекает суммарный процесс окисления молибдат-иона по реакции (1) с участием двух электронов; при больших скоростях возможно проявление отдельных стадий.

Обработка экспериментальных данных при соблюдении условий  $i_p/v^{1/2} = \text{const}$  по уравнению [7]

$$\frac{i_p}{v^{1/2}} = 0,496 \left( \frac{\alpha n_\alpha}{RT} \right)^{1/2} n F C D \quad (3)$$

позволяет рассчитать коэффициент диффузии  $D$   $\text{MoO}_4^{2-}$ . При  $n=2$  и  $T=983$  К он составляет  $(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Расчет  $D$  в условиях диффузионного контроля ( $v < 1$  В/с) дает лишь порядок величины коэффициента диффузии из-за неточной экстраполяции полученных значений  $i_p/v^{1/2}$  на  $v \rightarrow 0$ .

Анализ зависимости пиковых токов от температуры позволяет определить энергию активации  $E$  диффузионного процесса, используя уравнение Аррениуса

$$\lg i_p = \lg i_p^0 + \frac{E}{2,3 RT} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (4)$$

В интервале температур 983—1083 К  $E$  составляет  $20,5 \pm 2,5$  кДж. На основании полученной величины  $E$  можно предположить, что процесс окисления не осложнен предшествующими процессами диссоциации молибдат-иона.

В работах [8, 9] было показано, что процессу электровосстановления  $\text{MoO}_4^{2-}$  в расплаве  $\text{NaCl—KCl}$  предшествует реакция диссоциации с образованием электроактивных частиц  $\text{MoO}_3$ . Причем концентрация электроактивных частиц  $\text{MoO}_3$  и, следовательно,  $\text{O}^{2-}$  намного меньше концентрации молибдат-иона, введенного в расплав. Так, при  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>  $[\text{O}^{2-}] = 0,7 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup> [9].

В случае анодного процесса с участием молибдат-иона можно было бы ожидать, что наблюдаемая волна обусловлена окислением кислородных ионов, источником которых является  $\text{MoO}_4^{2-}$ . В этом случае скорость процесса должна определяться кинетикой реакции диссоциации (5). Однако полученные данные не подтверждают кинетическую природу процесса.

С целью уточнения потенциалопределяющей реакции при окислении молибдат-иона исследовано влияние кислотно-основных свойств

расплава на характеристики процесса. Согласно [10—12], изменение кислотно-основных свойств электролита влияет на скорость и механизм процесса электровосстановления кислородсодержащих соединений молибдена. В нашем случае при условии, что волна на анодных кривых обусловлена окислением  $O^{2-}$ , введение в расплав акцепторов кислорода увеличивало бы скорость диссоциации  $MoO_4^{2-}$  и, следовательно, вызвало бы повышение  $i_p$ . В качестве акцепторов кислорода выбраны  $Ca^{2+}$  и  $PO_3^-$  (в виде  $CaCl_2$  и  $NaPO_3$ ). При всех изученных скоростях поляризации в диапазоне мольно-долевых соотношений  $[MoO_4^{2-}] : [Ca^{2+}]$  от 1 : 0,5 до 1 : 2500 отмечается независимость предельных токов окисления от содержания  $Ca^{2+}$ . Лишь при  $[Ca^{2+}] : [Mo_4^{2-}] > 25$  наблюдается уменьшение  $i_p/v^{1/2}$  (рис. 3), связанное, вероятно, с увеличением омического сопротивления электролита вследствие повышения вязкости расплава в присутствии  $CaCl_2$  [13] и с уменьшением объемной концентрации  $MoO_4^{2-}$  вследствие прибавления значительных количеств  $CaCl_2$ .

Аналогичные зависимости получены при использовании в качестве акцепторов кислорода  $PO_3^-$  при малых  $C_{PO_3^-}$ . Увеличение  $C_{PO_3^-}$  приводит к ухудшению воспроизводимости  $i$ — $\varphi$ -кривых, появлению дополнительных волн, резкому увеличению вязкости расплава.

Таким образом, на основании проведенных исследований очевидно, что молибдат-ион в расплаве  $KCl$ — $NaCl$  на инертном электроде окисляется непосредственно и необратимо; продукт окисления не влияет на потенциал реакции. Возможно, реакция (1) является суммарной, и механизм процесса более сложный и требует дальнейших исследований.

1. *Перевозкин В. К., Барабошкин А. Н.* Анодные и катодные процессы при электролизе хлоридно-вольфраматных расплавов.— Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР, 1968, вып. 11, с. 35—45.
2. *Барабошкин А. Н., Шунайлов А. Ф., Мартынов В. А.* Катодные процессы при электролизе хлоридно-молибдатного расплава.— Там же, 1970, вып. 15, с. 44—50.
3. *Возможность хроповольтамперометрического исследования окисления  $O^{2-}$  на стеклоуглероде в расплаве  $KCl$ — $NaCl$*  / В. И. Шаповал, В. И. Тараненко, Н. Н. Ускова, В. П. Луговой.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 8, с. 835—839.
4. *Барабошкин А. Н., Шунайлов А. Ф., Мартынов В. А.* Получение молибденовых покрытий электролизом хлоридно-молибдатного расплава.— Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР, 1970, вып. 15, с. 51—59.
5. *Ripap P., Истяну И.* Неорганическая химия.— М.: Мир, 1972.— Ч. 2. 871 с.
6. *Matsuda H., Ayabe A.* Zur theorie der Randles sevciksenen Kathodenstrahl — polarographic.— Z. Electrochim., 1955, Ed. 59, N 6, p. 494—503.
7. *Делахей П.* Новые приборы и методы в электрохимии.— М.: Изд-во иностр. лит., 1957.—512 с.
8. *Шаповал В. И., Делимарский Ю. К.* Полярографические закономерности кинетических волн с учетом кислотно-основных свойств расплавленных электролитов.— Теорет. и эксперим. химия, 1973, 9, № 6, с. 748—754.
9. *Шаповал В. И., Гасвиани Н. А., Сунаташвили Д. Г.* Анализ полярографических волн электровосстановления молибдат-иона в расплаве и расчет кинетических параметров.— В кн.: Катодные процессы в ионных расплавах. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с. 45—67.
10. *Шаповал В. И., Авалиани А. Ш., Гасвиани Н. А.* Кинетические волны электровосстановления  $MoO_4^{2-}$  на фоне  $KCl$ — $NaCl$ .— Электрохимия, 1976, 12, № 7, с. 1097—1101.
11. *Шаповал В. И., Гасвиани А. Ш., Циклаури О. Г.* Осциллополярографическое изучение кинетической стадии при электровосстановлении  $MoO_4^{2-}$  на фоне расплава  $KCl$ — $NaCl$ .— Сообщение АН ГССР, 1975, 79, № 3, с. 609—612.
12. *Роров В. Н., Laitinen H. A.* Electrochemical reduction of molybdenum (VI) compounds in molten lithium chloride potassium chlouride cutectic.— J. Electrochem. Soc., 1973, 120, N 10, p. 1346—1350.
13. *Стрелец Х. Л., Бондаренко Н. В.* Исследование некоторых физико-химических свойств расплавов системы  $MoCl_2$ — $NaCl$ — $KCl$ — $CaCl_2$  и  $MoCl_2$ — $NaCl$ — $KCl$ — $BaCl_2$ .— В кн.: Физико-химические расплавы солей и шлаков. М.: Металлург, 1962, с. 107—109.