

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

И.Б. Бутылина, Г.И. Новиков, А.Н. Третьяк, Г.А. Гришаева

Известно, что электрохимическое разложение воды требует равновесной разности потенциалов 1,23 В. С помощью деполяризации анодного процесса данную величину можно снизить. В этом плане перспективны комплексные соединения. В качестве комплексообразователей используют ионы металлов VIII группы периодической системы, среди которых наиболее предпочтителен ион железа.

Стандартный потенциал окислительно-восстановительной системы  $FeL_n^{Z_1}/FeL_n^{Z_2}$  связан со стандартным потенциалом системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  соотношением [1]

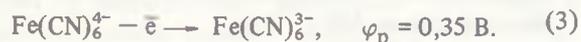
$$\varphi_{FeL_n^{Z_1}/FeL_n^{Z_2}}^0 = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta_1}{\beta_2}, \quad (1)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — общие константы устойчивости присутствующих в растворе высших комплексов  $FeL_n^{Z_2}$  и  $FeL_n^{Z_1}$ . Поскольку  $\beta_2 > \beta_1$ , то при переходе от простых ионов к комплексным потенциал окислительно-восстановительной системы смещается в отрицательную область.

Приведем значения окислительно-восстановительного потенциала  $\varphi^0$ , В, для разных систем:

$Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ЭДТА	0,117
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$ НТА	0,33
$Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$	0,35
$FeCl_4^-/FeCl_3$	0,78

В данной работе изучен процесс электроокисления хлоридных комплексов типа  $FeCl_4^-$  и цианидных комплексов типа  $Fe(CN)_6^{4-}$  в концентрированных растворах при условиях, приемлемых для промышленного электролиза. При этом на аноде протекают следующие реакции:



Скорость электроокисления зависит от ряда факторов: концентрации соли, материала электрода, температуры, рН раствора. Электрохимическая активность электродных материалов исследовалась методом снятия поляризационных кривых.

Результаты электроокисления ионов железа в кислой среде по реакции (2), полученные на анодах из графита марки МГ-1 (ос.ч.) и ОРТА, представлены на рис. 1. Поскольку предельный анодный ток имеет диффузионную природу, скорость электроокисления ионов

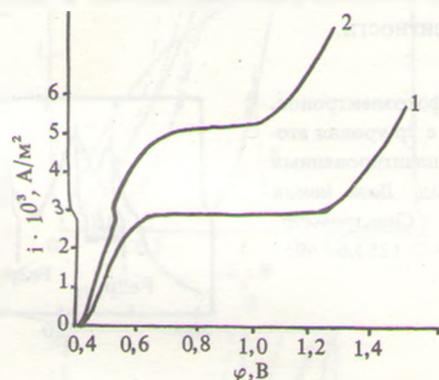


Рис. 1. Скорость электроокисления  $FeCl_4^-$  в 3 М растворе HCl, насыщенном ионами железа при 333 К на анодах из графита МГ-1 (ос.ч.) (1) и из ОРТА (2)

зависит от температуры. При 353 К она составляла на ОРТА  $7,5 \cdot 10^3$  А/м<sup>2</sup>, а на графите —  $3,8 \cdot 10^3$  А/м<sup>2</sup>. Незначительное увеличение скорости электроокисления ионов на графите с повышением температуры и уменьшение ее почти в два раза по сравнению со скоростью окисления ионов на ОРТА может быть связано с тем, что активная поверхность графита уменьшается с увеличением плотности тока за счет вытеснения процесса окисления ионов из глубины пор на его наружную поверхность. Следует отметить, что хрупкость графита ограничивает конструктивные формы электрода.

Результаты электроокисления ионов железа в слабощелочном растворе, насыщенном феррицианидом калия, представлены на рис. 2.

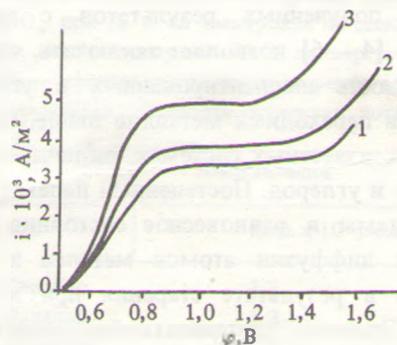


Рис. 2. Скорость электроокисления  $Fe(CN)_6^{4-}$  при 333 К на анодах из графита МГ-1 (ос.ч.) (1), ОРТА (2) и никеля (3)

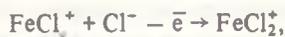
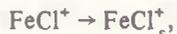
Реакция анодного окисления ионов  $Fe(CN)_6^{4-}$  характеризуется смешанной кинетикой (замедленностью переноса электрона и перенапряжением диффузии) [2]. Кине-

ческие характеристики: кажущийся коэффициент переноса  $\alpha^*$ , предельный ток  $i_{пр}$ , ток обмена  $i_0$ , константы  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля, рассчитанные на основании полупарифмической зависимости  $\eta - \lg(i_{пр} \cdot i_a / i_{пр} - i_a)$ , приведены в таблице.

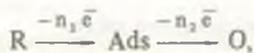
При сравнении значений токов обмена для реакции

в кислой и щелочной средах видно, что для графика значения  $i_0$  в кислой среде несколько больше, чем в слабощелочной, что, по-видимому, объясняется различным механизмом реакции. Так, для хлоридных комплексов вероятно образование смешанного комплекса  $FeFeCl_3^{2+}$  с последующим его распадом по схеме [3]

Материал анода	Щелочная среда					Кислая среда				
	$a$	$b$	$i_{пр}, A/m^2$	$\alpha^*$	$i_0 \cdot 10^3, A/cm^2$	$a$	$b$	$i_{пр}, A/m^2$	$\alpha^*$	$i_0 \cdot 10^3, A/cm^2$
T = 293 K										
МГ-1	0,35	0,142	1350	0,4	3,43					
ОРТА	0,5	0,2	1300	0,29	3,1	0,375	0,26	1260	0,22	36
Никель	0,26	0,103	1600	0,55	2,9					
T = 313 K										
МГ-1	0,3	0,167	2400	0,36	3,43					
ОРТА	0,32	0,11	2100	0,545	1,23	0,285	0,21	4000	0,28	44
Никель	0,2	0,094	2640	0,638	7,4					
T = 333 K										
МГ-1	0,3	0,167	3400	0,38	13,0	0,3	0,2	2650	0,32	31,6
ОРТА	0,305	0,14	3750	0,457	6,63	0,245	0,3	5400	0,21	150
Никель	0,167	0,1	4800	0,64	21,4					
T = 353 K										
МГ-1	0,27	0,182	3850	0,37	32,8	0,19	0,13	3950	0,52	34,6
ОРТА	0,295	0,15	4950	0,45	10,8	0,215	0,3	7600	0,23	192
Никель	0,14	0,1	6700	0,68	39,8					



то время как для цианидных комплексов реакция идет через образование адсорбированного на поверхности смешанного комплекса [4]:



где  $n_1$  и  $n_2$  — значения частичного переноса электрона. Большие значения  $i_0$  реакции окисления  $FeCl^+$  на ОРТА, возможно, связаны с каталитическим действием ОРТА.

Из данных таблицы следует, что наибольшей электрохимической активностью в реакции электроокисления  $Fe(CN)_6^{4-}$  обладает никель, а в реакции электроокисления  $FeCl^+$  — ОРТА.

Известно, что на скорость процесса решающее влияние оказывает подвод ионов к поверхности электрода за счет диффузии, конвекции и миграции. При этом миграция увеличивает скорость анодного процесса только в том случае, когда реагирующие на аноде ионы имеют отрицательный заряд. Такое явление наблюдает-

ся при окислении феррицианидных комплексов. Кроме того, являясь отрицательно заряженными ионами, феррицианидные комплексы могут уменьшать скорость катодного восстановления ионов железа. Это свойство может способствовать устранению необходимости разделения анодного и катодного пространств в электрохимической системе.

#### Список литературы

1. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1969.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. — М.: Химия, 1967.
3. Наумов Ю.И., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О механизме анодного окисления ионов железа (II) на Pt в концентрированных хлоридных растворах. — Электрохимия, 1982, т. 18, вып. 8, с. 1098.
4. Müller L. — J. Electroanal. Chem., 1981, vol. 121, p. 255.

Вопросы атомной науки и техники.  
Сер. Атомно-водородная энергетика  
и технология, 1987, вып. 1, с. 40 — 41.