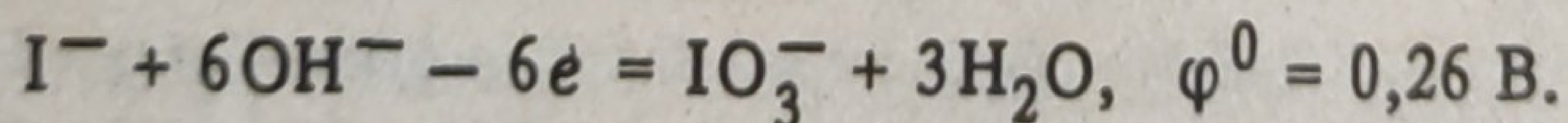


УДК 541.13

В. И. Асташко, В. В. Романовский, И. М. Жарский

## ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИДА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

При окислении иодида в кислых [1], нейтральных [1, 2] и щелочных [2, 3] растворах на поляризационных кривых, независимо от материала электрода, наблюдаются аномальный максимум анодного тока и последующий его спад. Природа этого явления довольно подробно изучена только для кислых и нейтральных растворов [4]. Для них установлено, что скачкообразное снижение тока окисления обусловлено образованием фазовой пленки молекулярного иода, блокирующей поверхность электрода. Как указывают авторы работы [2], в щелочных растворах при  $\text{pH} > 12$  спад анодного тока на платине вызван торможением реакции прямого электрохимического окисления иодида до иодата:



Однако полученные нами данные [3] позволяют предположить,

что рассматриваемый максимум обусловлен образованием иода в щелочных растворах при pH до 14.

Для доказательства справедливости этого предположения применяли метод циклической хроновольтамперометрии с треугольной разверткой потенциала, использовали импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве электрода – платиновый электрод с рабочей геометрической поверхностью площадью  $0,5 \text{ см}^2$ . Скорость развертки потенциала варьировали в интервале  $0,5-50 \text{ В/с}$ . В остальном методика исследования не отличалась от приведенной в работе [3].

Циклические потенциодинамические поляризационные кривые (рис. 1-3) отличаются высокой воспроизводимостью.

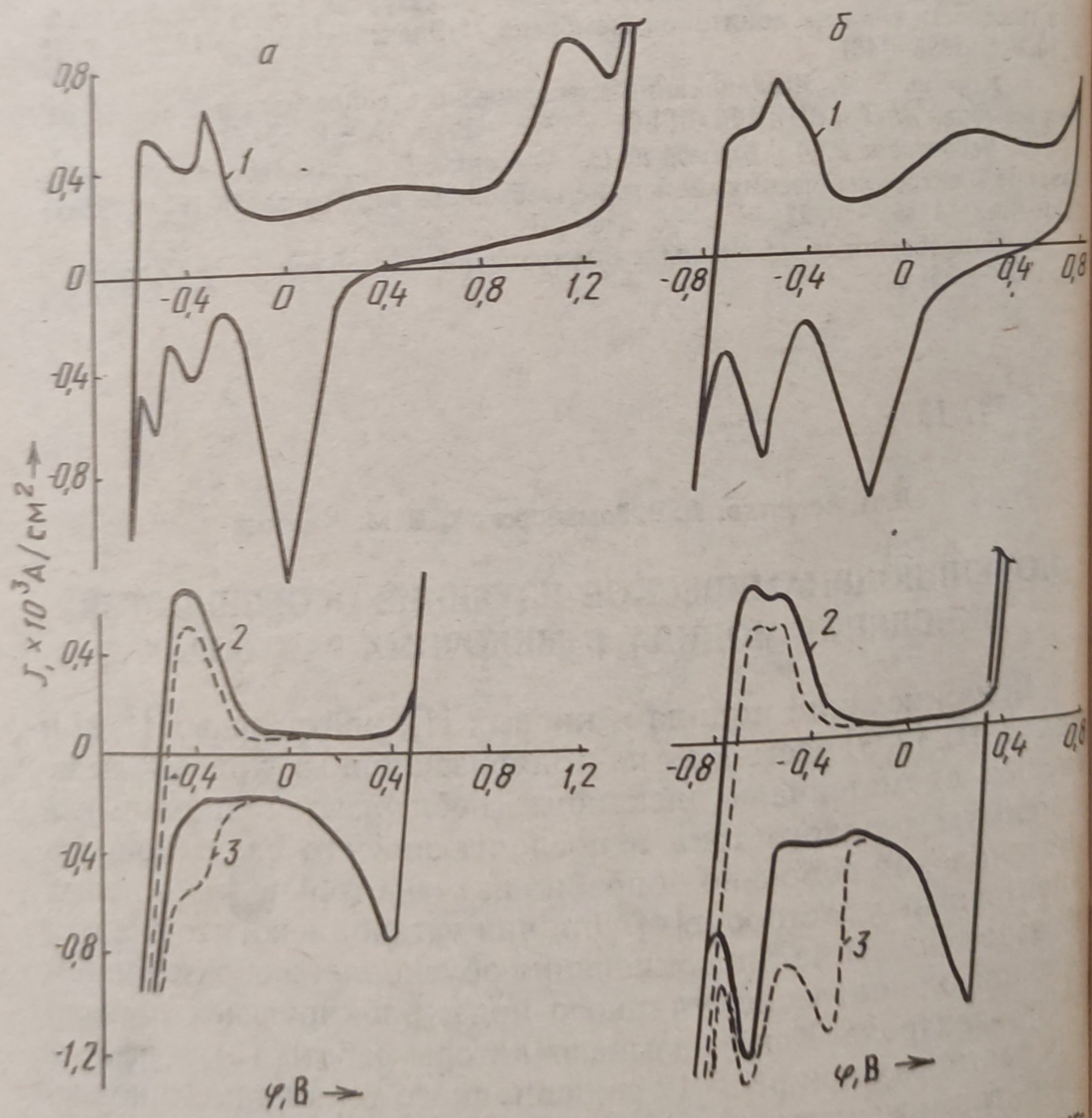


Рис. 1. Поляризационные кривые ( $d\phi/d\tau = 0,5 \text{ В/с}$ ) для платинового электрода:  
 а – pH 7; 1 –  $1,0 \text{ н. К}_2\text{О}_4$ ; 2 –  $0,1 \text{ н. КI} + 0,9 \text{ н. К}_2\text{О}_4$ ; 3 –  $0,1 \text{ н. КI} + 0,9 \text{ н. К}_2\text{О}_4 + 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ н. КIО}_3$ ;  
 б – pH 14; 1 – раствор КОН; 2 – КОН +  $0,1 \text{ н. КI}$ ; 3 – КОН +  $0,1 \text{ н. КI} + 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ н. КIО}_3$

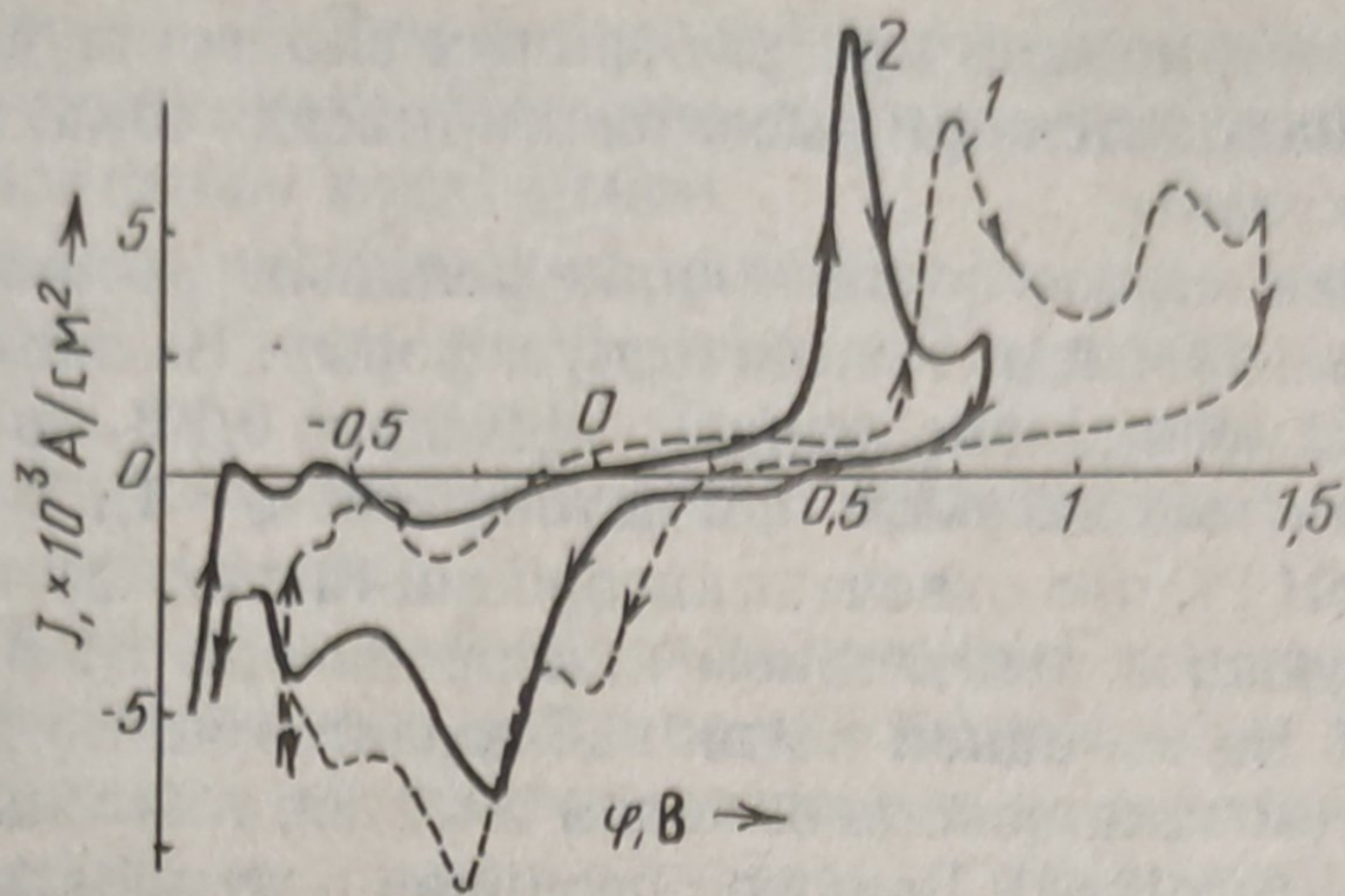


Рис. 2. Поляризационные кривые для платины ( $d\phi/d\tau = 0,5 \text{ В/с}$ ) в  $0,5 \cdot 10^{-3}$  н. растворе  $\text{KIO}_3$ : 1 — pH 7; 2 — pH 14

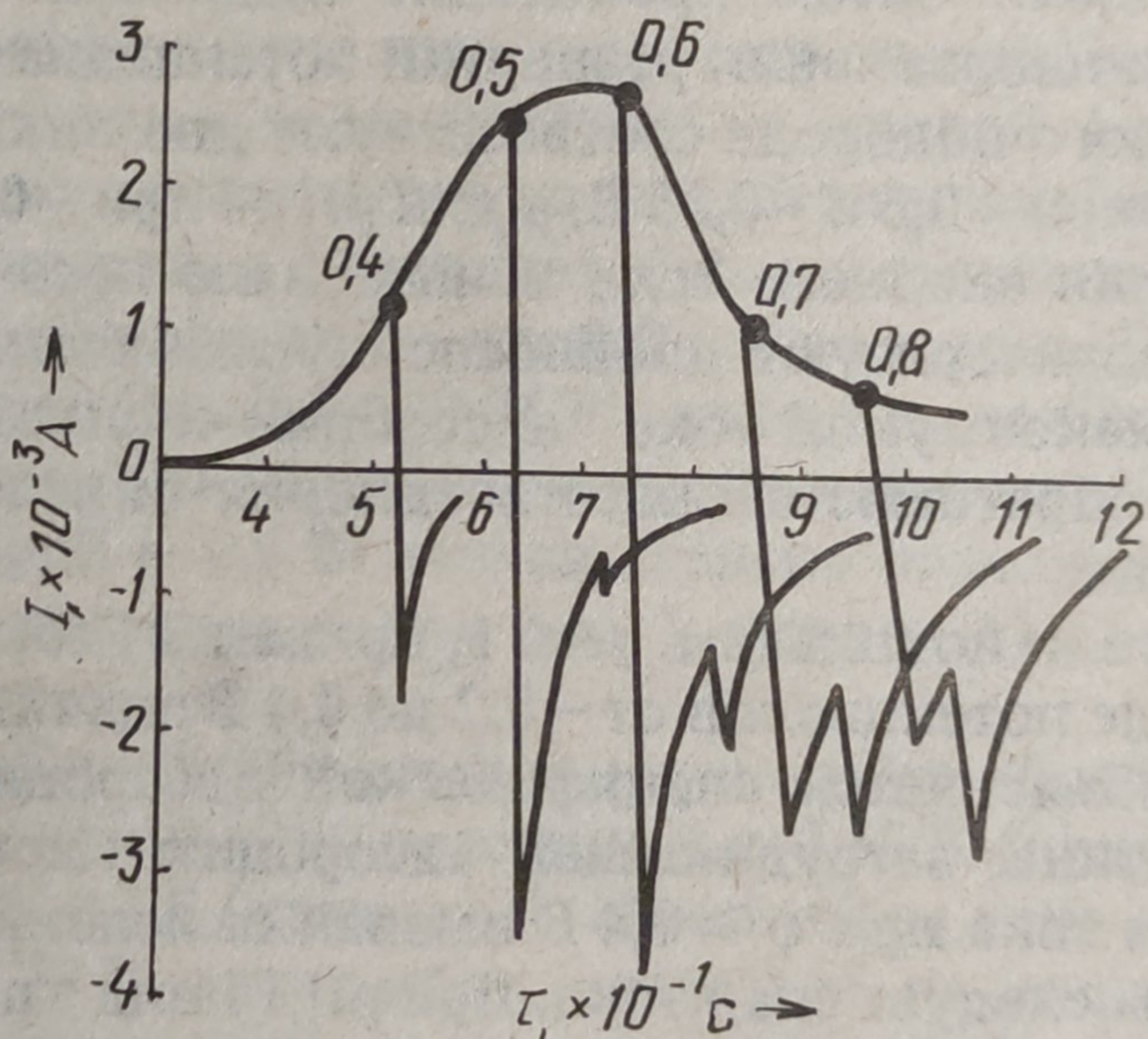


Рис. 3. Осциллограмма ток—время для платинового микроэлектрода ( $S = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ ) при pH 14 в 1 н. KI:

Скорость развертки потенциала: анодная — 1 В/с, катодная — 10 В/с

С целью идентификации максимумов тока  $I$  на вольт-амперных кривых для рабочих и фоновых растворов (рис. 1) представлены также поляризационные кривые для фоновых растворов при постоянной ионной силе. Изучаемые процессы рассматривались в интервале pH от 7 до 14, однако на рис. 1–3 отражены зависимости только для pH 7 и 14, так как зависимости для промежуточных значений pH качественно полностью аналогичны приведенным. Кроме того, поскольку максимумы

тока окисления иодида при выбранных скоростях развертки потенциала находятся при высоких плотностях тока, то они на рис. 1 не показаны.

Поляризационные кривые для фоновых растворов (см. рис. 1, кривые 1) имеют классическую форму. На анодной ветви кривых от потенциала, равного примерно 0,1 В, происходит подъем тока с максимумом при потенциале  $\varphi = 1,1$  В для рН 7 и 0,2 В для рН 14, что отвечает адсорбции кислорода на платине с последующим выделением кислорода при 1,3 В (рН 7) и 0,8 В (рН 14). На катодной ветви наблюдается четко выраженный максимум тока восстановления оксидов платины при 0 В (рН 7) и -0,1 В (рН 14). Большое различие потенциалов пиков адсорбции и восстановления кислорода связано с необратимостью этого процесса. Далее при рН 7 появляются два максимума, отвечающих адсорбции прочно (-0,4 В) и слабо (-0,6 В) связанных форм водорода, а при рН 14 — один максимум при потенциале -0,6 В. Затем происходит выделение водорода. При изменении направления развертки потенциала ионизации адсорбированного водорода соответствуют два пика анодного тока: для рН 7 при -0,6 и -0,35 В, а для рН 14 при -0,7 и -0,5 В. Низкие значения анодного тока в интервале потенциалов от -0,2 до 0 В характеризуют двойнослойную область. Близость потенциалов максимумов тока адсорбции-ионизации водорода вызвана обратимостью восстановления-окисления водорода на платине.

В присутствии иодида (см. рис. 1, кривые 2) ток поляризации в интервале потенциалов от -0,2 до 0,4 В значительно снижается. Это объясняется специфической адсорбцией иодид-ионов на платине, затрудняющей адсорбцию кислорода [5]. Резкий подъем тока при  $\varphi \geq 0,4$  В вызван окислением иодида при рН 7, затем следует спад тока. При рН 14 вид кривой идентичен виду кривой для рН 7. На катодной ветви кривых как для рН 7, так и для рН 14 отражается катодное восстановление продуктов анодной реакции. Для рН 7 этому отвечает пик восстановления адсорбированного иода [1, 4], начиная с  $\varphi \leq 0,4$  В; для рН 14 отмечается аналогичный максимум, несколько смещенный в отрицательную область потенциалов (0,35 В). Наличие иодид-ионов, адсорбированных на платине, препятствует, очевидно, адсорбции водорода, что выражается в отсутствии при рН 7 соответствующих максимумов на кривой 2. Максимум тока для рН 14, судя по потенциалу (-0,6 В), относится к адсорбции водорода. Максимум тока ионизации водорода в обоих случаях находится при потенциале -0,4 В.

Добавление в раствор иодата существенным образом сказывается только на характере катодных участков кривых (см.

рис. 1, кривые 3). При потенциалах отрицательнее  $-0,2$  В появляется волна тока, которую, по-видимому, можно отнести к восстановлению иодат-ионов.

С целью идентификации максимумов тока для рН 14 при потенциале  $0,35$  В (см. рис. 1, кривые 2) и волны тока при  $\varphi \leq -0,2$  В (см. рис. 1, кривые 3) нами получены циклические кривые для фоновых растворов в присутствии иодата калия, но без иодида (см. рис. 2).

В первом цикле развертки потенциала в анодную область до выделения кислорода какие-либо максимумы тока, кроме соответствующих адсорбции кислорода на платине и выделению кислорода, на кривых отсутствуют и они имеют типичный вид (см. рис. 1, кривые 1). С изменением направления развертки потенциала в катодную область (первый цикл) на катодных ветвях кривых появляются при рН 7 три, а при рН 14 два пика, которые можно отнести к следующим процессам. Для рН 7 первый ( $0$  В) соответствует восстановлению оксидов платины, его высота зависит от тока выделения кислорода, а потенциал отвечает аналогичному максимуму на кривой 1 рис. 1; второй ( $-0,30$  В) – восстановлению иодата, его высота зависит от концентрации иодата, а потенциал близок к потенциалу реакции его образования; третий – адсорбции водорода. Для рН 14 имеются два пика. Первый ( $-0,24$  В) зависит от концентрации иодата и с учетом его потенциала соответствует восстановлению иодата; второй ( $-0,6$  В) зависит только от скорости развертки и с учетом потенциала (см. рис. 1, кривая 1) отвечает адсорбции водорода.

Во втором цикле развертки в анодную область (см. рис. 2) появляются пики при потенциалах  $0,55$  В (кривая 2),  $0,75$  В (кривая 1) и  $1,2$  В (кривая 2). Максимумы тока при потенциалах  $0,55-0,75$  В однозначно относятся к окислению иодид-ионов, образующихся в результате восстановления иодата аналогично восстановлению кислородных соединений хлора [6]. Пик при  $\varphi \approx 1,2$  В соответствует посадке кислорода (см. рис. 1, кривая 1).

Из приведенных данных видно, что процесс восстановления иодата необратим и происходит в катодной области потенциалов. При наличии же иодида в растворе (см. рис. 1, кривые 2) на циклических кривых ( $\varphi \approx 0,4$  В) наблюдается единая анодно-катодная волна независимо от рН, соответствующая обратимому процессу, которым при рН  $> 12$ , как в кислых и нейтральных растворах, может быть только процесс окисления-восстановления в системе  $I^-/I_2$  или  $I^-/I_3^-$ .

Чтобы исключить возможность влияния обратимого восстановления других кислородных форм иода (гипоиодит и др.),

нами снята осциллограмма ток – время в интервале скоростей развертки потенциала 1–50 В/с (см. рис. 3). Учитывая высокие скорости изменения потенциала, наличие обратимых анодных максимумов можно, очевидно, однозначно отнести к восстановлению продуктов, образующихся в результате электродной реакции, а не вторичной химической.

Осциллограмму снимали на платиновом микроэлектроде. Анодная развертка (окисление иодида) проводилась при скорости изменения потенциала 1 В/с, а катодная – начиная с точек, указанных на рис. 3, со скоростью 10 или 50 В/с. Причем характер катодных кривых не зависит от скорости развертки. Последняя сказывается лишь на высоте максимумов.

Так как количество окисленной формы, соответствующее анодному участку кривой, при прочих равных условиях возрастает по мере увеличения поляризующего тока, то пропорционально этому должен расти и максимум катодного тока восстановления продуктов анодной реакции, что и наблюдается экспериментально. Первый максимум на катодной кривой по положению и потенциалу (рассчитанному исходя из времени и скорости развертки) отвечает восстановлению адсорбированного иода, второй – восстановлению иодата.

Таким образом, можно утверждать, что в щелочных растворах первичным электродным процессом является окисление иодида до иода или трииодида с последующей химической реакцией образования иодата.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Феттер Н. Электрохимическая кинетика. – М., 1967. – 683 с.
2. Заходякина И. А. и др. Исследование процесса окисления иодида на платиновом микроэлектроде. Зависимость спада тока от рН фона // Электрохимия. – 1965. – Т. 1, вып. 2. – С. 138–141.
3. Асташко В. И., Романовский В. В., Жарский И. М. Окисление иодида в щелочных растворах // Химия и хим. технология. – 1987. – Вып. 1. – С. 33–37.
4. 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.
5. Казаринов В. Е., Балашова Н. А., Кулезнева М. И. Строение поверхностного слоя платины в щелочных растворах // Электрохимия. – 1965. – Т. 1, вып. 8. – С. 975–978.
6. Веселовский И. Е., Кучинский Е. Н., Молочко Л. В. Катодное восстановление хлората // Журн. прикл. химии. – 1964. – Т. 37, № 1. – С. 76–83.