

УДК 541.138 : 546

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИОДА

Яралиев Я. А.

Обобщены результаты исследований окислительно-восстановительных процессов в различных системах, включающих иод. Обсуждены данные по адсорбции иода на металлах и рассмотрена связь между природой адсорбции иода и механизмом его электродных реакций.

Библиография — 190 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Специфическая адсорбция ионов иода	990
II. Стандартные и равновесные потенциалы в системах, включающих иод	995
III. Окислительно-восстановительные процессы в системах I^-/I_2 и I^-/I_3^-	998
IV. Окислительно-восстановительные реакции в системах I^-/IO_3^- , I_2/IO_3^- и I_2/I^+	1009

I. СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ИОДА

Адсорбция иодид-ионов на различных электродах из разных сред исследована достаточно подробно [1—72]. Основная цель этих исследований заключалась в изучении строения двойного электрического слоя (ДЭС) и, в частности, влияния специфически адсорбированных ионов на различные электродные процессы (растворения металлов, выделения водорода и т. д.). В настоящей главе приводится качественное обобщение данных по адсорбции ионов иода на металлах с целью выяснения общего характера и природы их адсорбции, что необходимо для понимания кинетики и механизма окислительно-восстановительных реакций иода.

Как известно, скорость электрохимических процессов существенным образом зависит от строения ДЭС, которая в свою очередь определяется характером адсорбции реагирующих ионов на поверхности электрода. Характер адсорбции, особенно если ион адсорбируется специфически, в основном зависит, с одной стороны, от устойчивости комплексов (или химических соединений), образующихся между адатомом (ионом) и поверхностными атомами электродного металла при возникновении ψ' -потенциала [1]; с другой стороны, от числа первичной гидратации [2] (сольватации) иона в объеме раствора. Этими факторами определяется адсорбция ионов иода из разных сред и на различных электродах.

На ртути. На ртутном электроде [3—7] адсорбция ионов иода приводит к возрастанию емкости ДЭС [3], аномальному изменению потенциала нулевого заряда с логарифмом концентрации I^- («эффект Есина — Маркова») [5], снижению и смещению в более электроотрицательную сторону электрокапиллярного максимума [1, 3], уменьшению перенапряжения выделения водорода (η_{H_2}) в кислых растворах [4, 7], линейному падению теплоты адсорбции с заполнением поверхности [6], смещению ψ' -потенциала в сторону отрицательных значений [4, 7]. Если при образовании поверхностного соединения ионы иода полностью (или частично) теряют свой заряд, то емкость ДЭС должна уменьшаться, а если наоборот ввиду меньшей устойчивости поверхностного комплекса ионы иода накапливаются в плотной части ДЭС, емкость его должна возрастать.

Смещение ψ' -потенциала в отрицательную сторону (вызывающее понижение η_{H_2}) и возрастание емкости свидетельствуют о слабом химическом взаимодействии $Hg—I^-$. В данном случае анионы I^- адсорбируются в ионной «обкладке» ДЭС и, создавая ψ' -потенциал отрицательного знака, в соответствии с теорией замедленного разряда увеличивают скорость выделения водорода. Однако экспериментальные данные [8] сви-

действуют о том, что смещение ψ' -потенциала в отрицательную сторону не приводит к накоплению H^+ -ионов на поверхности ртути. Автор [8] предполагает, что влияние I^- и других анионов не связано с ψ' -эффектом, а практически целиком обусловлено резким снижением коэффициента активности активированного комплекса. Помимо этого, в случае ртутного электрода существенным фактором, определяющим адсорбцию I^- , является взаимное отталкивание хемосорбированных на поверхности ионов I^- , т. е. их большая подвижность на однородной поверхности ртути [6].

Несомненно, количество ионов в ДЭС зависит от степени их сольватации (гидратации) в растворе. Поэтому наблюдающийся ряд специфической адсорбируемости ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) из водных растворов почти на всех исследованных металлах связывается в основном с уменьшением степени гидратации этих ионов. В отличие от протонных растворителей (например, вода, метанол, уксусная кислота) ион иода в диполярных аprotонных растворителях, таких как диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетон, ацетонитрил, легко сольватируется [9]. Это заметно отражается на характере специфической адсорбции I^- на границе ртуть/электролит в случаях неводных растворителей. Например, поверхностная активность анионов иода на границе ртуть/ДМФА меньше, чем на границе ртуть/вода [10, 11, 14], и снижение пограничного напряжения при адсорбции I^- на незаряженной поверхности ртути в воде больше, чем в ДМФА (и еще меньше в формамиде) [10].

Дамаскин и сотр. [10, 11] объясняют это конкурирующей адсорбцией анионов I^- и молекул растворителя. Очевидно, в данном случае также принимается во внимание большая сольватация I^- в аprotонных растворителях, поскольку разность в энергиях сольватации анионов при переходе от Cl^- к I^- для воды убывает, а для ДМФА, наоборот, возрастает [11]. Свободная энергия адсорбции I^- на незаряженной поверхности ртути из водных растворов равна 37,1 ккал/моль, а для растворов в ДМФА в тех же условиях — 29 ккал/моль. По сравнению с границей ртуть/вода на границах ртуть/ДМФА [11], ртуть/Н-метилформамид (МФА) [12], ртуть/формамид [15] и ртуть/ДМСО [13, 16] имеет место более сильное отталкивательное взаимодействие специфически адсорбированных анионов между собой, о чем свидетельствует уменьшение второго вириального коэффициента (B) при переходе от ДМФА к воде.

В определенных условиях даже различные органические поверхностно-активные ионы почти не влияют на адсорбцию I^- на ртути [7, 17].

На железе, кобальте и никеле. В отличие от ртути адсорбция I^- на твердых металлах, особенно на Fe [18—24], Co [25, 26] и Ni [27—29], объясняется сильной химической природой связи $M-\text{I}^-$. Ионы иода, хемосорбируясь [18, 19, 21] на поверхности железа, оказывают пассивирующее действие на поверхность металла: увеличивается $\eta_{\text{п}}$ [19, 22] и замедляется реакция ионизации железа [20]. Емкость железного электрода снижается более чем в два раза в присутствии даже очень малого количества KI (0,002 N), дальнейшее увеличение количества KI до 0,2 N приводит лишь к незначительному снижению емкости [21]. Эффект снижения емкости возрастает с увеличением концентрации H_2SO_4 от 1 до 8 N [21].

Методом радиоактивных атомов установлено, что количество адсорбированных на Fe ионов иода достигает $4 \cdot 10^{-10}$ г-ат/см²; это соответствует 50%-ному заполнению поверхности железа иодид-ионами. Поэтому обычно приходят к заключению, что действие I^- на пассивацию Fe нельзя объяснить образованием на поверхности химического соединения. Однако снижение емкости ДЭС железа от 33—35 мкФ/см² в 1 N H_2SO_4 до 10—15 мкФ/см² при добавлении в раствор 0,001 моль/л KI указывает на хемосорбцию ионов иода [21]. Интересно отметить, что емкость железа в серной кислоте не меняется от добавления в раствор органического поверхностно-активного иона (катиона тетрабутиламмония), а введение в тот же раствор иодид-ионов обусловливает более сильное снижение (до 7—10 мкФ/см²) емкости электрода [19]. Это объясняется тем, что

при адсорбции I^- на поверхности Fe также образуются дипольные молекулы Fe — I^- , отрицательным концом направленные в раствор, что облегчает адсорбцию положительно заряженных частиц. Этот поверхностный комплекс Fe — I^- устойчив только в кислой среде [24].

Установлено также, что при адсорбции на Fe галогены сохраняют некоторый избыточный отрицательный заряд, хотя он и меньше по абсолютной величине, чем в случае адсорбции на ртуть [22]. Оше [23] в данном случае предполагает даже внедрение анионов галогенов в поверхностный слой железа и разрушение при этом его кристаллической решетки.

Галогенные ионы, адсорбируясь на поверхности кобальта [25, 26], как и в случае железа, увеличивают перенапряжение как катодного процесса разряда ионов водорода, так и анодной реакции ионизации кобальта. С увеличением i_a и φ_a ускоряется процесс удаления адсорбированных ионов вместе с ионизирующими атомами поверхностью анионами кобальта [26].

Иодид-ионы ослабляют прочность связи Ni—Н, вытесняют с поверхности Ni адсорбированные атомы водорода и повышают η_{H_2} тем больше, чем выше концентрация I^- в растворе [27, 28]. При низких концентрациях I^- ($\lg c_{I^-} < -4$) дифференциальная емкость никеля снижается с ростом концентрации I^- вследствие возрастания хемосорбции I^- . При дальнейшем увеличении концентрации I^- в поверхностном слое появляются менее прочно связанные ионы I^- , и емкость слоя начинает возрастать [29].

На свинце и олове. Адсорбция ионов иода на свинце [30—34] протекает в две стадии. Колотыркин и сотр. [30] установили, что в первой стадии происходит быстрое вхождение анионов в ДЭС, сопровождающееся ростом емкости. Во второй, медленной стадии происходит упрочнение связи анионов с поверхностными атомами металла, приводящее к уменьшению емкости. В кислых растворах с повышением концентрации KI от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3} N$ повышается степень заполнения поверхности свинцового электрода иодид-ионами от 0,37 до 38,5% от монослоя. В области малых заполнений (0—15%) повышение количества адсорбированных ионов иода вызывает понижение η_{H_2} , в то время как при заполнениях более 15% наблюдается обратная зависимость: в этом случае увеличение адсорбции вызывает заметный рост значения η_{H_2} , которое при заполнении больше 30% от монослоя достигает величин, превосходящих перенапряжение в чистом растворе кислоты.

Поверхностный избыток специфически адсорбированного I^- при одинаковой суммарной плотности заряда на свинце меньше, чем на ртутi [32]; сдвиг потенциала нулевого заряда на ртутi под действием анионов больше, чем на свинце [31, 33]; минимум на с φ -кривой на ртутi [3] получается при $10^{-5} N$ KI, тогда как на свинце [31] (и на олове [37]) — при концентрации $10^{-3} N$ KI. Эти данные показывают, что специфическая адсорбция I^- на свинце меньше, чем на ртутi. В [34] приводится обобщенная модель ДЭС, позволяющая вычислить изменение η_{H_2} на свинце при адсорбции I^- .

На кадмии и таллии. На кадмievом и таллиевом электродах [30, 35] в растворе с I^- сдвиг потенциала в положительную сторону, так же как и в случае свинцового электрода, приводит сперва к снижению, а затем к повышению η_{H_2} . Адсорбция диполей воды отрицательным концом к поверхности электрода в случае кадмия выражена сильнее [36], чем в случае свинца. Сопоставление энергии адсорбции иона иода на кадмии $\Delta G_{I^-}^0 = -22,0$ ккал/моль и на ртутi $-37,1$ ккал/моль находится в согласии с величинами поверхностных избыточков ионов иода на этих металлах и свидетельствует о том, что иодид-ионы адсорбируются на кадмии слабее, чем на ртутi [36].

На серебре. Адсорбция анионов I^- на грани (100) монокристаллов серебра [38] выражена заметно сильнее, чем для других твердых электродов. Это объясняется крайне плохой растворимостью в воде галогенидов серебра [39, 40], что приводит к значительному (в 2—3 раза) сни-

жению дифференциальной емкости ДЭС [40], как в случае железа. В отличие от Pb адсорбция I^- на Ag в широком интервале концентраций KI от 10^{-9} до 10^{-3} г-экв/л сопровождается только повышением η_{H_2} [40].

Потенциал, соответствующий полной адсорбции, заметно меняется с изменением pH раствора. Повышение pH при постоянном потенциале сопровождается в каждом случае заметным снижением величины адсорбции; при этом наиболее значительный эффект наблюдается в кислых растворах ($pH < 6$), в то время как в щелочных растворах влияние pH проявляется значительно слабее [40]¹.

Учитывая очень небольшое заполнение поверхности серебра адсорбированными ионами ($\sim 10\%$ монослоя [39]), авторы [40] утверждают, что проникновение I^- в решетку металла маловероятно. Однако в [42, 43] указывается, что адсорбция I^- на Ag сопровождается внедрением их в решетку металла в результате относительно быстрого обмена местами с поверхностными атомами серебра.

На висмуте. Адсорбируемость I^- на Bi [44—47, 50] меньше, чем на ртути, но несколько сильнее, чем на Pb [31] и Cd [35]. Однако поверхностная активность иодид-ионов, т. е. смещение минимума ϵ , ф-кривой в отрицательную сторону, на Bi и In меньше, чем на Pb и Tl [51].

При низких концентрациях KI ($< 10^{-2}$ M) точки нулевого заряда грани (111) монокристалла висмута сдвигаются несколько меньше, чем для висмута с оплавленной поверхностью, а при более высоких концентрациях KI ($> 10^{-2}$ M) этот сдвиг для монокристалла больше, чем для поликристаллической поверхности. Отталкивание между специфически адсорбированными анионами I^- на грани (111) при $\epsilon < 0$ значительно больше, чем на поликристалле, а при $\epsilon > 0$ имеет место обратное соотношение. На оплавленном висмуте усиление специфической адсорбции сопровождается приближением внутренней плоскости Гельмгольца к поверхности электрода [44].

Адсорбция I^- на Bi из водных растворов больше, чем из метанольных [48, 49], причем с ростом концентрации I^- адсорбция I^- из водных растворов более сильно увеличивается, чем из растворов в метаноле. При переходе от водных растворов I^- к метанольным происходит значительное раздвижение обкладок ДЭС на Bi [48]. Увеличение расстояния от поверхности внешней плоскости Гельмгольца (x_2) в метаноле сопровождается заметным (в 2—3 раза) усилением отталкивания между адсорбированными ионами, что обусловлено приближением внутренней плоскости Гельмгольца (x_1) к поверхности электрода по мере увеличения адсорбции иона [49]. Стандартная свободная энергия адсорбции $\Delta G_{I^-}^0$ на Bi из водных растворов равна $-23,9$ ккал/моль, а из метанольных $-25,6$ ккал/моль [48]. Увеличение $\Delta G_{I^-}^0$ при переходе от воды к метанолу в основном связано с уменьшением сольватации анионов, однако определенное влияние оказывает также изменение энергии взаимодействия адсорбированных на Bi молекул растворителя с метанолом [48, 49].

Более слабая адсорбция I^- на Bi, чем на Hg, наблюдается также и в этиленгликоле [52]. Но в отличие от водных, метанольных и этиленгликольных растворов в ДМФА [53] и ДМСО [54] поверхностные концентрации специфически адсорбированных анионов на Bi и Hg практически совпадают. Ориентационная поляризация диполей ДМФА на поверхности висмута усиливается в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$. В этом же ряду возрастает и энергия сольватации галогенидов в среде ДМФА [53]. Специфическое взаимодействие растворителей с незаряженной поверхностью висмута уменьшается в ряду: $ДМФА > ДМСО > H_2O \geqslant CH_3OH \geqslant$ ацетонитрил, а отношение $(x_2 - x_1)/x_2$, характеризующее степень приближения внутренней плоскости Гельмгольца к поверхности электрода, при адсорбции I^-

¹ Такое же влияние pH наблюдается при адсорбции I^- на Cu, Au, Pt, Ni и нержавеющей стали. Но на стекле адсорбция I^- значительно возрастает с увеличением pH [41].

на Bi из различных растворителей увеличивается в ряду: $\text{H}_2\text{O} < \text{ацето-нитрил} < \text{ДМСО} = \text{этанол} < \text{метанол} < \text{ДМФА}$ [53].

На галлии. Адсорбция I^- на галлии также меньше, чем на ртути, но прочность связи $\text{M}-\text{I}^-$ на галлии больше, чем на ртути [55]. Повышение η_{H_2} в присутствии I^- на твердом галлиевом электроде больше, чем на жидком [56]. При плавлении галлия в растворах серной и хлорной кислот, содержащих соли I^- , величина η_{H_2} мгновенно уменьшается и принимает значение, соответствующее η_{H_2} на жидком электроде в исследуемом растворе. При повторном замораживании галлия в том же растворе η_{H_2} растет во времени до предельных значений $\eta_{\text{пп}}$. При переходе галлия из жидкого состояния в твердое прочность связи анионов галогенов с металлом возрастает и увеличивается во времени, что объясняется [56] расширением кристаллической решетки в твердом галлии.

Возрастание емкости ДЭС при адсорбции на Ga при сдвиге ϕ к менее отрицательным значениям Фрумкин и сотр. [55] объясняют не адсорбцией анионов, хотя последняя и играет некоторую роль, особенно в случае ионов I^- , а адсорбцией молекул воды на галлии. Интересно отметить, что на галлии высокой степени чистоты (99,9998—99,9999%) [57] добавки анионов галогенов повышают η_{H_2} , а на галлии с чистотой 99,996% — его снижают [58].

На платине. На гладкой платине адсорбция I^- из раствора $1\text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{ N KI}$ составляет $1,5 \cdot 10^{-9}$ г-ион/см² геометрической поверхности, что близко к величине, необходимой для образования одного монослоя [59]. Неполное заполнение поверхности наблюдали авторы [60, 61]. Максимальная величина адсорбции ионов иода на платинированной платине (при $\phi=0,4$ В) составляет $3,7 \cdot 10^{-9}$ г-экв/см², для гладкой платины в тех же условиях получена величина адсорбции иода $6,5 \cdot 10^{-8}$ г-экв/см², т. е. в ~ 20 раз больше, чем на платинированной при расчете на одинаковую поверхность [61]. Однако с гладкой платины десорбируется в 2—2,5 раза большее количество иода, чем с платинированной.

Различие в адсорбируемости гладкой и платинированной платины автор [61] объясняет нарушениями в решетке гладкой платины, получающимися на ее поверхности при технологической обработке. Увеличение необратимости адсорбции иода на платине и уменьшение адсорбции и повышение десорбции с температурой автор [61] связывает с проникновением адсорбированных частиц в глубь металла. Ионы гидроксила препятствуют адсорбции иода при всех потенциалах платины отрицательнее 1,0 В по н. в. э. [59]. При высоких анодных потенциалах (потенциал выделения кислорода) в щелочном растворе наблюдается, однако, значительная адсорбция иода, превышающая несколько монослоев в расчете на I^- . Это объясняется образованием стойкого поверхностного химического соединения иода с окислами платины, образующимися в данных условиях. Получающиеся поверхностные соединения легко растворяются в кислоте, но устойчивы в растворе щелочи даже при катодной поляризации [59]. Однако, по мнению авторов [62—64], адсорбция I^- в отличие от I_2 [62] не имеет места на покрытой окислами поверхности платины.

В работах [65, 66] указывается, что в системе иодид—иод—иодидный комплекс на платине адсорбируется не I_3^- , а I_2 (или атомы иода), причем адсорбции I_2 намного больше, чем адсорбция I^- . Следует также учитывать двоякую (обратимую и необратимую) природу адсорбции I_2 и I^- на платине [65, 66]: I_2 адсорбируется необратимо на той части поверхности платины, где отсутствует адсорбированный иодид; на поверхности, покрытой I^- или I_2 в необратимо адсорбированном состоянии, адсорбция I_2 имеет обратимый характер. Вместе с I^- в необратимом состоянии адсорбции участвует также и I_2 [63, 65]. Из различных окисленных форм иода наибольшую величину адсорбции имеет I^- , при этом даже уменьшается количество других адсорбированных ионов или молекул [63, 64]. Этим объясняется резкое снижение на платине емкости ДЭС, электропроводности границы платина — раствор, уменьшение ко-

личества адсорбированного водорода и энергии связи его с поверхностью платины в присутствии I^- [59, 60, 67, 68].

На палладии, родии и иридии. Основные закономерности адсорбции I^- на Pd [69, 70], Rh [71] и Ir [72] описываются логарифмической изотермой Темкина и уравнением Рогинского — Зельдовича. На поверхности палладия [69] при адсорбции I^- образуется фазовое химическое соединение PdI_2 . В области ϕ , в которой I^- еще не образует химических соединений с металлом, он находится в виде диполей $Pd—I^-$. Поверхность Pd и Rh в растворе NaI несет больший положительный заряд, чем в растворе $NaBr$, как и на Pt. На Rh, как и на Pt, степень заполнения поверхности иодидом возрастает сначала быстро, а затем медленно [71]. На родии I^- не может конкурировать с кислородом за места на поверхности [71]. Так же, как на Pt [61] и Pd [69], на Ir [72] имеет место частичный переход заряда от I^- к электроду.

По уменьшению степени вытеснения адсорбированного водорода ионами иода металлы платиновой группы можно расположить в ряд: $Rh > Ir > Pt > Pd$. Наклон изотерм адсорбции I^- на металлах платиновой группы, по мнению авторов [71], определяется одновременным действием двух факторов: характером неоднородности поверхности и силами взаимного отталкивания между анионами.

Таким образом, адсорбция иодид-ионов на различных электродах имеет в основном химическую природу. Однако ряд обстоятельств противоречит этому предположению: а) очень редко наблюдалось полное покрытие поверхности металла адсорбированными ионами; б) адсорбция I^- на Cd, Pb, Ga и Bi меньше, а на Ag и Pt больше, чем на Hg, тогда как энергия образования химических соединений (в ккал/моль) PbI_2 (41,85), CdI_2 (48), Gal_3 (51,2) намного больше, а энергия образования AgI (14,91) и PtI_4 (21,6) меньше, чем энергия образования HgI_2 (25) или HgI_2 (29) [73, 74]; в) радиус атома Pt (1,38 Å) или иона Pt^{2+} (0,93 Å) почти в два раза меньше радиуса иона I^- (2,2 Å) [74] и, следовательно, маловероятно, что на поверхности Pt образуются соединения типа PtI_2 и особенно PtI_4 .

Исследованные металлы по степени адсорбции на них I^- можно расположить в следующий ряд: $Cd (-0,402) \approx Tl (-0,336) < Sn (-0,140) \approx \approx Pb (-0,126) < Ga (-0,520) < Bi (+0,200) < Hg (+0,788) < Co (-0,277) \approx Ni (-0,25) < Fe (-0,036) < Ag (+0,799) \approx Pt (\sim +0,8) \approx \approx Pd (+0,987) \approx Ir (+1,00) < Pt (\sim +1,200)$. В скобках указаны стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (в вольтах) этих металлов в водных растворах [75]. Видно, что адсорбция I^- увеличивается с повышением положительного стандартного потенциала металлов (исключение составляют галлий и элементы семейства железа). Следовательно, можно предполагать, что адсорбция I^- на металлах имеет не чисто химическую, а физико-химическую природу, т. е. зависит также от заряда поверхности металла. Такое предположение согласуется с данными [76] о том, что стандартная свободная энергия адсорбции I^- на ртути линейно увеличивается с ростом положительного заряда электрода.

Сильное уменьшение емкости ДЭС твердых металлов при адсорбции I^- и наблюдаемый при этом частичный или полный переход заряда от I^- к металлу [77] (особенно на металлах с более положительно заряженной поверхностью), очевидно, объясняется деформацией внешних электронных облаков адсорбированных ионов, что обусловливает отклонение от дискретного распределения последних на твердой поверхности электрода (в отличие от ртути).

II. СТАНДАРТНЫЕ И РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В СИСТЕМАХ ИОДА

Равновесные потенциалы системы I_2/I^- с суммарной электродной реакцией



и системы I_3^-/I^- с суммарной электродной реакцией:



соответствуют уравнению Нернста [78—80]:

$$\varphi_{(1)} = \varphi_{(1)}^0 + (RT/nF) \ln ([I_2]/[I^-]^2) \quad (3)$$

$$\varphi_{(2)} = \varphi_{(2)}^0 + (RT/nF) \ln ([I_3^-]/[I^-]^3) \quad (4)$$

Здесь n — число электронов в суммарной электродной реакции, F — число Фарадея. Стандартные потенциалы системы I_2/I^- в водных растворах равны (в вольтах): 0,621 [81—83] или 0,628 [82, 84] с $I_2(aq)$ и 0,535 [83, 85] или 0,536 [82] с I_2 (тв), а для системы I_3^-/I^- — 0,536 [81—83, 85] или 0,545 [82, 84].

Как видно из уравнений (3) и (4), предлогарифмический множитель не меняется в случаях реакций (1) и (2), так как в обоих случаях $n=2$, и является функцией только температуры: $\partial\varphi_p/\partial \ln([I_2]/[I^-]^2) = \partial\varphi_p/\partial \ln([I_3^-]/[I^-]^3) = 0,02958$ при 25°C [79].

С повышением концентрации I^- в растворе иод переходит в иодидный комплекс (I_3^-), и равновесный потенциал зависит не только от активности I^- , но и от активности I_3^- . При постоянной концентрации I_3^- равновесный потенциал системы I_3^-/I^- экспоненциально уменьшается с концентрацией I^- :

$$\varphi_p = \varphi_0' - (RT/nF) \ln [I^-]^3 = \varphi_0' - (3RT/2F) \ln [I^-] \quad (5)$$

Если предполагать, что электродной реакции соответствует уравнение (1), то при постоянной концентрации I_2 скорость уменьшения равновесного потенциала с ростом концентрации I^- описывается другим выражением

$$\partial\varphi_p/\partial \ln [I^-] = -(RT/F)$$

При низкой постоянной концентрации иода [78] и при отсутствии иода в исходном растворе [80] экспериментально определяемое уменьшение φ_p с концентрацией I^- соответствует уравнению (5), т. е. имеет место равновесие (2). Такое предположение подтверждается также температурной зависимостью равновесного потенциала, а именно [80]:

$$\partial\varphi_p/\partial T = -3R(\ln [I^-])/2F$$

При всех исследованных концентрациях I^- платиновый [78, 80] и графитовый [80] электроды имеют положительный потенциал (рис. 1),

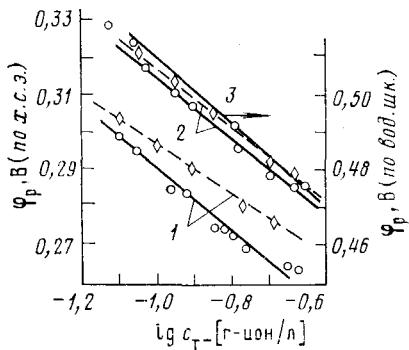


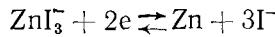
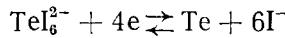
Рис. 1. Зависимость равновесного потенциала φ_p от логарифма концентрации иодид-ионов на платине (1, 2) и на графите (3) в присутствии (пунктирные) и в отсутствие (сплошные) нафтеновых кислот [80]: 1, 3 — без фосфатов; 2 — в присутствии 1 N Na_2SO_4

возникающий благодаря дипольному характеру связи $\text{Pt}-\text{I}^-$ [59], причем изменение скачка потенциала происходит не только вследствие изменения заполнения поверхности, но и за счет энергии взаимодействия электрода с адсорбированным ионом [51] и изменения дипольного момента связи платина — иодид благодаря возрастанию прочности связи [59].

Равновесный потенциал платины смещается в более положительную сторону в присутствии 1 N Na_2SO_4 (рис. 1), что, очевидно, связано с

изменением состояния I^- во внешней плоскости Гельмгольца (т. е. с изменением ψ' -потенциала) [80]. Нафтеновые кислоты также смещают потенциал платины в иодидных растворах в более положительную сторону (рис. 1).

На теллуровом [86] и цинковом [87] электродах в иодидных растворах устанавливаются равновесные потенциалы, отвечающие реакциям:



Стандартные потенциалы системы I_2/I^- уменьшаются с увеличением содержания уксусной кислоты в смесях $CH_3COOH + H_2O$; этот эффект составляет 200 мВ при изменении ее содержания от 0 до 80% [88]. Очевидно, такое влияние уксусной кислоты на стандартный потенциал системы I_2/I^- нельзя объяснить повышением устойчивости I_3^- , ибо иодидный комплекс увеличивает потенциал системы согласно уравнению (4).

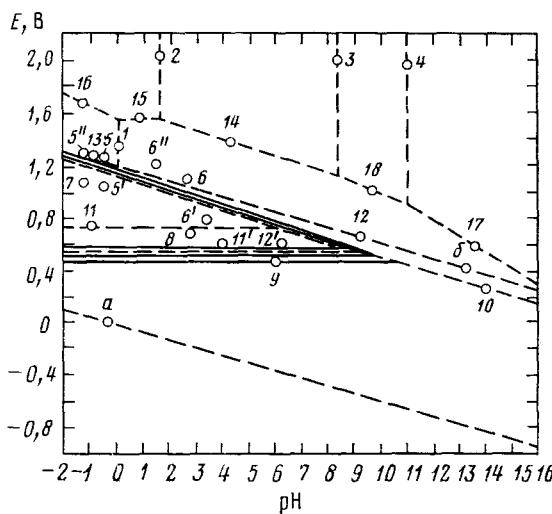


Рис. 2. Диаграмма потенциал -- pH иода [81] для систем: a -- H_2H^+ ; β -- O_2/O_2^- ; 1 -- HIO_3/IO_3^- ; 2 -- HIO_4/IO_4^- ; 3 -- IO_4^-/HIO_5^{2-} ; 4 -- HIO_5^{2-}/IO_5^{3-} ; 5 -- I_2/HIO_3 ; 5' -- I_2/HIO_3 и I_2 (тв.); 5'' -- I_2 (тв.)/ HIO_3 ; 6 -- I_2/IO_3^- ; 6' -- I_2/IO_3^- и I_2 (тв.); 6'' -- I_2 (тв.)/ IO_3^- ; 7 -- I_2/I^+ и I_2 (тв.); 8 -- I^-/I_3^- ; 9 -- I^-/I_2 ; 10 -- I^-/IO_3^- ; 11 -- I_3^-/I_2 и I_2 (тв.); 11' -- I_3^-/I_2 (тв.); 12 -- I_3^-/IO_3^- ; 12' -- $I_3^-//IO_3^-$ и I_2 (тв.); 13 -- I^+/HIO_3 и I_2 (тв.); 14 -- IO_3^-/IO_4^- ; 15 -- IO_3^-/HIO_4 ; 16 -- HIO_3/HIO_4 ; 17 -- IO_3^-/IO_5^{3-} ; 18 -- IO_3^-/HIO_5^{2-} .

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (в вольтах):

Растворитель	Нитрометан	Ацетон	Ацетонитрил	ДМФА	CH_3COOH
I_3^-/I^-	0,11 [82, 90]	0,11 [82, 90]	0,06 [82, 90]	-0,37 [82]	-0,112 [82]
I_2/I_3^-	0,36 [82]	0,86 [82, 90]	0,396 [82]	0,27 [82]	0,344 [82]
I_2/I^-	0,71 (90)		0,65 [90]		
	0,31 [82, 90]	0,36 [82, 90]	0,26 [82, 90]	—	0,273 [82, 89]

Нормальные потенциалы (в вольтах):

Среда	Нейтральная	Щелочная
I^-/IO_3^-	0,99 [82, 85]; 1,313 [81]	0,49 [82, 85]; 0,485 [83]
I^-/IO_5^{2-}	1,195 [84, 85]; 1,085 [81, 82]	0,26 [82—85]

В хлоридсодержащих растворах: $\varphi_{I_2/ICl}^0 = 1,19$ В [82, 83, 85];

$\varphi_{I_2/ICl_2}^0 = 1,06$ В [82, 85]; 1,056 В [83].

Для системы I_3^-/IO_3^- значение $\varphi^0 = 1,154$ [81], а для I_2/IO_3^- значения φ^0 приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	25	37,5	50
$\varphi^0, \text{В}$	1,1942 [91]; 1,195 [82,83]; 1,178 [81]	1,1903 [91]	1,1863 [91]

Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от рН для различных соединений иода приведена на рис. 2.

III. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ I_2/I^- И I_3^-/I^-

1. Электроокисление иодид-ионов

а) Исследование методами фарадеевских импеданса и выпрямления

Изучение кинетики анодных и катодных реакций в системах I_2/I^- и I_3^-/I^- представляет определенные трудности в основном из-за того, что процессы полностью контролируются диффузией [92]. Изучение этих систем осложняется также и тем, что анодные и катодные реакции сопровождаются сильной адсорбцией как реагирующего вещества, так и продукта реакции, и суммарный процесс реализуется через большое количество независимых путей.

Феттер [92] установил, что суммарная электродная реакция (2) протекает через следующие этапы:



причем реакция (6) является скоростью определяющей. Порядок анодной реакции (p_a) по I^- равен 1, а катодной (p_k) по I_2 равен 1/2. В [93, 94] в основном принимается этот механизм (с коэффициентом переноса $\alpha = 0,6$), но указывается, что при низкой концентрации I^- скорость определяющим является процесс адсорбции I^- и дальше имеет место замедленный электронный переход через очень тонкий адсорбированный слой.

Авторы [95] считают, что в общем случае уравнения Феттера [92], неприменимы, так как в них не принимается во внимание изменение степени покрытия поверхности I_2 и I^- , и приходят к выводу, что адсорбция I^- и I_3^- не оказывает влияния на импеданс системы I_2/I^- на Pt-электроде и скорость определяющей стадией является реакция Гейровского (реакция электрохимической десорбции):



Однако автор работы [96], используя данные фарадеевского выпрямления, проводил расчеты по кинетическим уравнениям элементарных стадий разряд — рекомбинация (реакции (6) и (7)), разряд — электрохимическая десорбция (реакции (6) и (9)), рекомбинация — электрохимическая десорбция (реакции (6) и (9)) с учетом изотерм адсорбции Ленгмюра, Темкина и Фрумкина и установил, что для системы Pt— I_3^-/I^- механизм электродной реакции представляет последовательность реакций разряд — рекомбинация при замедленной стадии разряда в рамках изотермы Ленгмюра.

Зависимость кинетики электродных процессов от неоднородности поверхности электрода исследовалась с помощью измерений фарадеевского импеданса иридиевого электрода в системе иод — иодид [97]. Было установлено, что электродная реакция на иридиевом происходит лишь на активных местах поверхности, размеры которых малы по сравнению с толщиной диффузионного слоя. С ростом температуры возрастает степень блокировки Iг-электрода.

б) Исследование методами вольтамперометрии и осциллополярографии

При снятии анодных вольтамперных кривых окисления I^- в растворах 3 и 6 M H_2SO_4 наблюдается одна волна, соответствующая обратимому процессу (1) окисления иодида до иода [98]; во всех случаях, независимо от состава фона и от его рН, этот процесс начинается при потенциале 0,55 В. В работе [99] наблюдался спад тока при анодном окислении I^- в области потенциалов 0,68—0,70 В (по н. в. э.). При изменении рН среды приблизительно от 0 до 12 не происходит сдвига потенциала, при котором начинается спад силы тока. Спад силы тока обусловлен или торможением процесса (2) [99], или же, особенно при более высоких потенциалах (1,6—1,7 В), покрытием поверхности платины окислами [98].

На осциллополярограммах окисления I^- при 51° С и при скорости изменения потенциала $v=0,09$ В/с обнаружен [100] участок более крутого подъема силы тока с последующим спадом, чему предшествует четко выраженный другой участок, удлиняющийся при высоких температурах и исчезающий при низких (20° С). Этот дополнительный участок автор [100] связывает с выделением на электроде жидкого иода, дальнейшее затвердение которого обусловливает спад тока. Поверхностная иодная пленка состоит [101] из прилегающей к электроду плотной части и пористого внешнего слоя, причем частичное растворение внешнего слоя происходит одновременно с утолщением плотного внутреннего слоя. Спад силы тока происходит именно потому, что анодная пленка иода обладает высоким сопротивлением ($0,18 \cdot 10^5 \div 7,0 \cdot 10^5$ Ом·см).

Анализ осциллополярограмм с одновременным исследованием зависимостей интенсивность света — время ($\rho—t$) позволили автору [102] сделать вывод, что выделению на аноде жидкого иода соответствует уменьшение ρ , а с дальнейшим затвердеванием жидкого иода ρ растет. Максимум и последующее уменьшение ρ автор связывает с уплотнением пленки иода.

В водных растворах процесс (1) является обратимым на Pt-электроде [63, 103], а в среде $HClO_4$ [103] имеет место также реакция (2), причем потенциал реакции (1) более положителен, чем реакции (2). Вторая волна может соответствовать образованию или I^+ [103, 104], или пленки окисла [105, 106].

Вольтамперометрия I^- исследована также в других растворителях: уксусной кислоте [107—110], ацетонитриле [90, 111—117], ДМФА [117—119], ДМСО [120], фторсерной кислоте [121], нитрометане [90, 122], пиридине [104, 123, 124], метаноле [119, 125], пропаноле [126], этиленкарбонате [127], пропиленкарбонате [128], сульфолане [129] и ацетоне [90, 113].

При переходе от воды к органическим растворителям механизм реакций в системе I_2/I^- существенно не меняется: окисление I^- в разных растворителях может протекать либо в одну, либо в две стадии. Как указывает автор работы [130], изменение энергии сольватации радиоактивного иона непосредственно не влияет на перенапряжение электродной реакции. Косвенно это влияние может оказаться существенным с точки зрения повышения концентрации несольватированных ионов и степени устойчивости комплексного иона I_3^- в разных (протонных и аprotонных) растворителях. Константа равновесия (8) равна: в воде — 10^3 [92, 113], трет-бутилоле — $10^{6,73}$ [131], метаноле — $10^{4,2}$ ($10^{4,94}$) [125, 129, 131], изопропаноле — $10^{4,36}$ [131], ДМСО — $10^{4,9}$ [131], уксусной кислоте — $10^{5,0}$ ($10^{5,24}$) [107, 132], ацетонитриле — $10^{6,6}$ ($10^{6,75}$; $10^{4,0}$) [90, 111, 113, 131], нитрометане — $10^{6,7}$ [90], ДМФА — $10^{7,35}$ [133], сульфолане — $10^{7,4}$ [129], ацетоне — $10^{8,3}$ [90].

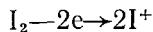
Одностадийное окисление I^- наблюдается в основном в протонных растворителях (вода, метанол, уксусная кислота и др.), причем скорость анодной реакции резко (почти в два раза) уменьшается при переходе от воды к спирту и незначительно — при переходе от метанола к CH_3COOH ; однако энергия активации при этом почти не меняется [119].

В аprotонных растворителях (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО, нитрометан и др.) наблюдается двухстадийное окисление: первая стадия — образование комплекса I_3^- (2), а вторая — разряд этого комплекса



ввиду большей степени устойчивости I_3^- в указанных растворителях.

В разбавленных (до 1 мМ) метанольных растворах I^- показывает [125] одну волну окисления до I_2 (по уравнению (1)), тогда как в более концентрированных растворах — по двум стадиям, через образования I_3^- . В кислом метанольном растворе (рН 4,0) существует только одна волна — по уравнению (1). В слабощелочных растворах (рН 8,5) имеют место две волны приблизительно равной высоты по уравнению (1).



В [112] изучена система I_2/I^- в ацетонитриле на пирографитовом электроде методами нестационарной и циклической вольтамперометрии и обнаружены для I^- три волны окисления. Первая волна, согласно [113, 114], соответствует необратимой реакции (2). Вторая волна относится к реакции (10); методом циклической вольтамперометрии установлено (как и в [112, 127]), что она является обратимой. Когда добавляется избыток иода в раствор KI в ацетонитриле, I^- превращается в I_3^- , и на поляризационной кривой наблюдается только вторая волна с

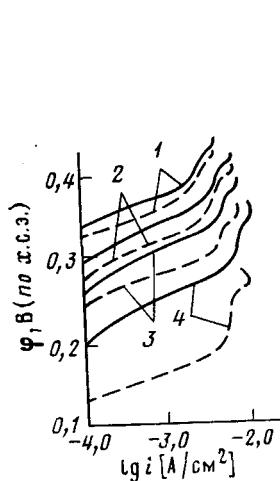


Рис. 3

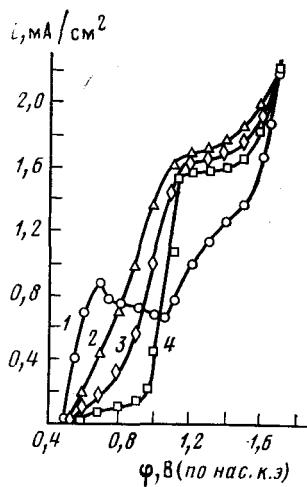


Рис. 4

Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые в растворе ($c_{KI} = 0,09$ моль/л), подкисленном серной кислотой (рН 0,62) в присутствии (пунктирные) и в отсутствие (сплошные) нафтеновых кислот при различной скорости развертки потенциала [136]: 1 — 0,04; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 1,0 В/мин

Рис. 4. Анондые поляризационные кривые окисления иодид-ионов в искусственном концентрате на электроде из двуокиси свинца в зависимости от концентрации нафтеновых кислот [138]: 1 — 0; 2 — 0,65; 3 — 1,02; 4 — 1,30 г/л

высотой, равной сумме высот двух волн окисления I^- , полученных при отсутствии I_2 [114]. Циклической вольтамперометрией установлено, что высота катодного пика в два раза больше высоты анодного пика; авторы [112] связывают это со значительной адсорбцией электроактивного I_2 на поверхности, в согласии с [63, 65]. Вторая волна показывает хорошо выраженный анодный пик и относительно маленький катодный пик при низких v , что объясняется нестабильностью продукта, соответствующей второму пику. Циклическая вольтамперограмма третьей волны не показывает катодной волны в нейтральных и кислых средах [112]. Окисление I^- по реакциям (2) и (10) наблюдалось также в [129].

В пиридине в кислой среде установлены [124] четыре стабильные формы: I^- , I_2 , I_2^- и I^+ . Концентрация пиридина даже выше 3 M не влияет на величину первой и второй волн в водных растворах, однако потенциал полуволны второй волны смещается в более отрицательную область [113]. Соотношение токов уменьшается в ряду пиридин $>$ 2-пиколин \gg 2,6-лутидин (диметилпиридин), что соответствует уменьшению основности молекул.

При низких концентрациях I^- (0,06 г-ион/л) и особенно в присутствии H_2SO_4 на вольтамперных кривых, снятых потенциодинамическим методом [134], получаются два тафелевских участка, соответствующих процессам (2) и (1), причем первой стадии соответствует предельный ток, а второй — пик тока. Из параллельности линейных участков φ , $lg i$ -кривых для первой стадии при различных концентрациях KI определено, что порядок анодной реакции $p_a = 2$.

Наклон, φ , $lg i$ -прямых для первой стадии меняется в зависимости от участия фонового электролита, а именно: в растворе без фона тангенс угла наклона равняется 0,042 В ($\alpha = 0,7$), а с фоном ($1 N Na_2SO_4$) — 0,034 В ($\alpha = 0,87$) [135, 136]. В присутствии избытка фонового электролита снижается степень гидратации ионов I^- , благодаря чему облегчается разряд. Действительно, в присутствии $1 N Na_2SO_4$ температурный коэффициент перенапряжения ($d\eta/dT$) уменьшается от $3,5 \cdot 10^{-3}$ до $0,85 \cdot 10^{-3}$ В/град. Кроме того, энергия активации процесса в $1 N Na_2SO_4$ намного ниже, чем в отсутствие фона [135]. Даже нафтеновые кислоты, обычно считающиеся поверхностно-активными веществами, уменьшают перенапряжение окисления I^- (рис. 3), и когда в растворе присутствуют и нафтеновые кислоты и $1 N Na_2SO_4$, процесс окисления иодида на платине более приближается к безбарьерному процессу ($\alpha = 0,97$) [136]. Однако на графитовом электроде [137], и особенно на аноде из двуокиси свинца [138], нафтеновые кислоты заметно тормозят процесс окисления I^- (рис. 4).

в) Исследование методом вращающегося дискового электрода

Скорости анодного и катодного процессов в системе I_2/I^- по-разному зависят от скорости вращения дискового электрода ω [139]: а) i , φ -кривые для анодного и катодного процессов при различных ω несимметричны; б) анодная реакция идет с большей в ~ 10 раз скоростью, чем катодная; в) на скорость обоих процессов существенно влияет перемешивание, причем на катодный процесс в большей степени, чем на анодный.

При потенциалах поляризации < 30 мВ скорость анодного процесса почти не зависит от ω , а при $\varphi > 30$ мВ она сначала значительно возрастает с $\omega^{1/2}$, но уже при $\omega^{1/2} = 115 - 130$ мин $^{-1/2}$ становится постоянной [140]. Значения силы тока при одном и том же потенциале и при постоянной величине v возрастают с увеличением ω ; спад тока при этом делается резким, и на поверхности электрода возникает большое количество центров кристаллизации [141]. В более концентрированном растворе ($0,5 N KI + 0,01 N I_2$) при $\omega = 580$ мин $^{-1}$ явление спада силы тока исчезает, на основании чего делается [141] вывод о пассивирующем действии пленки иода на электродный процесс.

При малых скоростях вращения электрода на начальном участке i , φ -кривой величина перенапряжения близка к вычисленной по уравнению Нернста (3) [97, 142]. Однако с ростом ω возрастает вклад поляризации, обусловленной медленностью электрохимической реакции. Поэтому для определения кинетических токов ($i_{кин}$) окисления I^- пользуются [142] экстраполяцией тока при данном потенциале на бесконечно большое значение ω по методу Фрумкина и Тедорадзе [143], так как в координатах $lg i$ — φ не наблюдаются линейные тафелевские зависимости. Экстраполяцией линейных участков $lg i_{кин}$, η -кривых к значению $\eta = 0$ определены токи обмена (i_a^0) и установлено [142], что они не совпадают между собой для анодного и катодного процессов, причем всегда $i_a^0 > i_k^0$. Вычисленные по наклонам линейных участков $lg i_{кин}$, η -кривых

значения α_a и α_k (коэффициентов переноса для анодных и катодных реакций) в сумме не равны 1. Для растворов с $c_{I^-} \gg c_{I_2}$ всегда $\alpha_a + \alpha_k > 1$ (даже равна 2), для растворов с близкими концентрациями I^- и I_2 сумма $\alpha_a + \alpha_k \leq 1$ [142]. Порядок p_a по I^- равен 1, а по $I^- - 0$. На основании этих результатов авторы [142] приходят к заключению, что суммарная электродная реакция (2) в системе I^-/I_3^- протекает через две последовательные реакции (6) и (9), причем i^0 реакции (6) больше, чем i^0 реакции (9).

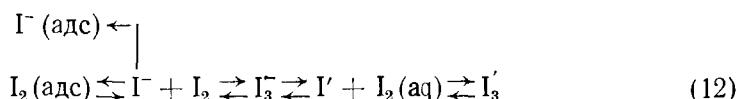
Анодное окисление I^- становится в большой степени необратимым при увеличении рН раствора ($pH > 1$) [104] и обратимым, когда отношение $c_{I_3^-}/c_{I^-}$ уменьшается при $c_{I^-} \leq 2,5 \cdot 10^{-4}$ [144]. В очень разбавленных растворах не получается удовлетворительных кинетических токов [145].

Порядок анодной реакции по I^- зависит, хотя и незначительно, от наличия в электролите фонового электролита [142]: без фона $(\partial \lg i_{\text{кип}} / \partial \lg c_{I^-})_\phi = 1,3$, а в $1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ $(\partial \lg i_{\text{кип}} / \partial \lg c_{I^-})_\phi = 1,0$. Это объясняется, согласно теории Фрумкина [146], наличием ψ' -эффекта в системе I_2/I^- . Исходя из того, что в присутствии ионов иода SO_4^{2-} специфически не адсорбируются, и I^- , необратимо хемосорбированные на Pt, не электроактивны [63], авторы [142] считают, что реагирующие частицы находятся в диффузионном слое скорее всего на внешней плоскости Гельмгольца, потенциал которой ψ' меняется с увеличением концентрации фона. Кроме того, возрастание i^0 с увеличением концентрации электролита фона возможно только в том случае, если величина ψ' отрицательна.

По нашему мнению, в данном случае следует также учесть уменьшение степени гидратации I^- с повышением концентрации фона. Поэтому в присутствии фона концентрация негидратированного I^- у поверхности электрода увеличивается, и облегчается акт разряда. Следовательно, в присутствии фона должен увеличиваться не только i^0 , но и α . В отсутствие молекулярного иода в растворе при равновесных условиях внутренний слой Гельмгольца образован из необратимо адсорбированных I^- (адс), а внешний его слой — из негидратированных (или же частично гидратированных) ионов иода (I^-), которые находятся в равновесии с полностью гидратированными ионами I' :



Когда в растворе присутствует и окисленная форма I_2 , (если учесть, что и она адсорбируется на поверхности), картина существенно осложняется:



Очевидно, ток обмена будет увеличиваться с повышением концентрации I^- в обоих случаях, но зависимость скорости анодного процесса от $[I^-]$ в случае (11) будет больше, чем в случае (12) благодаря отсутствию I_3^- . С повышением концентрации I_2 равновесия (12) смещаются в сторону образования I_3^- , в результате чего уменьшается концентрация I^- , и должен снижаться предельный ток на анодной кривой, что и наблюдается в [139]. При отсутствии окисленной формы и в избытке фонового электролита равновесие (11) сильно смещается влево, скорость анодного процесса увеличивается и становится почти пропорциональной квадрату концентрации иодид-ионов [134, 147].

Возникает вопрос о том, способен ли адсорбированный иодид окисляться. Если на поверхности металлического электрода образуется химическое соединение типа MI_2 , то удовлетворительно ответить на этот вопрос нельзя, а если принять физико-химическую адсорбцию, зависящую от заряда поверхности, то, наоборот, должен облегчаться разряд адсорбированного иодида.

На предварительно выдержанном некоторое время в растворе KI платиновом электроде наблюдался резкий подъем тока (при $\varphi=0,53$ В) с дальнейшим небольшим его спадом. Наблюдается даже вторая волна окисления иода до иодата (при $\varphi=1,19$ В). Автор [148] объясняет это окислением адсорбированного иодида. Однако в [65] утверждается, что на Pt-электроде, предварительно выдержанном в растворе I^- , не наблюдается процесс окисления иодида и, по мнению авторов, адсорбированный иодид не электроактивен, так как адсорбция иодида необратима и обменная реакция I^- (адс)— I^- (р-р) является медленным. Такое утверждение противоречит работам [92, 94, 144, 147]. Авторы [149] считают, что отсутствие анодной волны окисления I^- на электроде, выдержанном в растворе KI [65], обусловлено действием атомов кислорода, появляющихся в результате обработки поверхности. Луковцев и сотр. [142, 150, 151] принимают во внимание неэлектроактивность адсорбированного иода.

Введение добавок (ClO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , цитрат-ион) в раствор I^- снижает $E_{\text{эфф}}$ (эффективную энергию активации) анодного процесса, и тем в большей степени, чем больше концентрация добавок [152]. По мнению авторов [152], причиной этого является дегидратирующее действие добавляемых ионов. При более высокой концентрации добавок скорость анодного процесса снижается благодаря адсорбции на поверхности Pt добавляемых анионов [153]. Добавки катионного типа (Hg_2^{2+} , Zn_2^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{12+}) уменьшают величину предельного тока как анодного, так и катодного процессов [151] вследствие адсорбции катионов на электроде или же образования соответствующих устойчивых химических соединений с иодидом.

Порядок реакции (2) по I^- в растворах ДМФА равен 1, и авторы [117] предполагают, что замедленной стадией реакции (2) является адсорбция I^- на электроде, так как ДМФА адсорбируется на платине сильнее, чем вода, что затрудняет адсорбцию I^- . Спад тока на i , η -кривых авторы [117] также объясняют не образованием фазовой пленки иода, как в случае водных растворов, а замедленной десорбцией иода с поверхности электрода.

С увеличением концентрации ДМФА в смеси вода+ДМФА перенапряжение анодной реакции возрастает постепенно и приобретает максимальное значение в чистом ДМФА [118]. На аподных кривых окисления I^- в среде со сравнительно малыми добавками воды к ДМФА (2,2 и 11 M H_2O в ДМФА) наблюдаются, как и в чистом ДМФА [117], две волны окисления I^- . При увеличении содержания воды в смеси первая волна становится менее четко выраженной, а при потенциалах второй волны происходит резкий подъем тока с последующим спадом, как это имеет место в воде при образовании на поверхности электрода пленки [101, 141]. С увеличением содержания ДМФА в смеси i^0 уменьшается и сумма α_a и α_k меняется от 2 (в чистой воде) до 1 (в чистом ДМФА). По мнению авторов [118], в ДМФА и его смесях с водой, как и в воде, суммарная электродная реакция протекает через две последовательные стадии — разряда и электрохимической десорбции (реакции (6) и (9)), токи обмена которых имеют одинаковый порядок. В ДМСО [120] и ацетонитриле [111] такой же механизм².

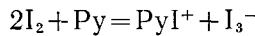
г) Исследование методом хронопотенциометрии

В работе [64] исследована кинетика электродных реакций в системе I^-/I_2 путем наложения очень коротких гальванических импульсов; приняли механизм анодной и катодной реакции, предложенный в [92].

Хронопотенциограммы электроокисления I^- в воде, метаноле, 1-бутаноле, 2-пропаноле и уксусной кислоте показывают [104, 110] единственную одноэлектронную стадию образования I_2 . Двухстадийное окис-

² При высоких положительных потенциалах и низкой степени покрытия поверхности в ДМСО скорость определяющей стадией второй волны считается [120] реакцией: $I_3^- + M \rightleftharpoons M(I_3) + e^-$.

ление I^- до I_2 наблюдалось [110] в этиленгликоле, ацетонитриле, ацетоне, 1,2-диметилоксиэтане, нитрометане [154], ДМСО и уксусном ангидриде. В пиридине (Py) [110, 113] протекают следующие анодные реакции: $I^- \rightarrow I$ и $I \rightarrow I^+$, несмотря на то, что I_3^- более стабилен, чем PyI_2^- [155]. При добавлении NaI к раствору I_2 в пиридине наблюдаются три стадии на хронопотенциограмме со значениями $E_{1/4}$, равному 0,35; 0,5 и 0,9 В, которые соответствуют реакциям (2), (10) и последующему окислению I_2 до I^+ [110], что связано с диссоциацией I_2 в пиридине [123]:



В присутствии хлорид-ионов окисление I^- в нитрометане [154] протекает по реакции:



2. Электровосстановление иода и иодиодидного комплекса

а) Исследование методами фарадеевских импеданса и выпрямления

Методом фарадеевского импеданса Феттер [92] определил p_k электрохимического процесса восстановления иода на платине по суммарной реакции



и пришел к заключению, что механизм ее можно представить следующей схемой уравнений:



причем замедленной является стадия разряда. Такой же механизм электровосстановления I_3^- наблюдается на графитовом пористом электроде в кислых и нейтральных проточных растворах со следующими кинетическими параметрами [156]:

α_k	α_a	p_k (по I_3^-)	p_a (по I^-)	p_k	p_a
0,5	0,5	0,5	0	-0,5	1

Совместное измерение фарадеевского импеданса и выпрямления [157] подтверждает схему реакций (16), (17). Коэффициент переноса стадии разряда по данным [157] равен 0,47 ($\pm 0,04$), а по данным [144, 150, 151] значение α закономерно изменяется при изменении концентрации иода в растворе. Константа скорости катодной реакции восстановления I_3^- равна $(1 \div 5) \cdot 10^{-2}$ см/с [157]. Авторы [157] считают, что при условии малости степени заполнения поверхности адсорбированным иодом ($\theta \rightarrow 0$) значение $p_k(I_2) = p_k(I_3^-) = \alpha = 1$, и катодное восстановление иода на CdS- и CdSe-электродах осуществляется по механизму разряд — электрохимическая адсорбция:



при одновременном торможении обеих электрохимических стадий.

б) Исследование методами вольтамперометрии и осциллополярографии

Характер катодной волны на вольтамперных кривых, снятых на платиновом электроде, не зависит от направления изменения потенциала [104]. Диффузионный ток пропорционален концентрации I_2 , и отношение i_d/c_{I_2} равно 190 мА/мМ. При отсутствии в растворе Cl^- иод восстанавливается по реакции:



а в 4 M HCl иод в основном существует в виде иодхлоридного комплекса (I_2Cl^-), и электродный процесс соответствует реакции:



В 0,1 *M* хлорной кислоте в присутствии 0,05 *M* цианида натрия катодная волна восстановления иода не наблюдается. Цианид иода, образующийся по уравнению:



не восстанавливается на платине, и в этом случае свободный иод не присутствует [104].

На Pd-электроде восстановление иода происходит необратимо до перенапряжения ~ 500 мВ, затем наблюдается резкий подъем тока, связанный, по мнению авторов [158], с восстановлением пленки иода на поверхности электрода. После восстановления этой пленки процесс электровосстановления иода значительно ускоряется, так что достигается значение предельного диффузионного тока. Существование «предволны» на поляризационной кривой электровосстановления иода на Pd объясняется тем, что в области η до 0,5 В электродная реакция происходит на частично заблокированном электроде, поэтому наблюдаемые предельные токи имеют более низкие значения, чем для электрода с однородной поверхностью.

Ввиду того, что I_3^- в ДМФА гораздо более устойчив, чем в водных растворах, в ДМФА восстанавливается не I_2 , а I_3^- [118]. В ДМФА на потенциодинамической кривой восстановления I_3^- после площадки предельного тока наблюдается (начиная с $\eta = 0,8$ В) спад тока, что, по мнению авторов [159], связано с отрицательным зарядом реагирующей частицы. Данное предположение исходит из того, что в отличие от случая большого содержания I^- , при избытке I_2 в растворе в области потенциалов до $-2,0$ В спада силы тока не наблюдается. При восстановлении I_3^- обратный ход кривых всегда проходит ниже, чем прямой. Кроме того, глубина минимума силы тока (после его спада) уменьшается с увеличением скорости наложения потенциала и при достаточно больших скоростях ($v \geq 40$ мВ/с) полностью исчезает. Как предполагают авторы [159], при потенциалах, достаточно близких к равновесным, I_2 восстанавливается до I_3^- :



а при большей концентрации в растворе KI иод-иодидный ион восстанавливается до I^- реакции (14). Эти процессы протекают с адсорбцией I_2 и I_3^- на электроде. При достаточно больших отрицательных потенциалах иод десорбируется с поверхности, поэтому дальнейшее восстановление протекает без адсорбции. При восстановлении иода наблюдаются «растянутые» необратимые волны, а при восстановлении I_3^- — торможение реакции; таким образом, процесс определяется скоростью проникновения I_3^- в ДЭС.

Двухстадийное восстановление иода по реакциям (22) и (14) наблюдается также в уксусном ангидриде [107].

в) Исследование методом вращающегося дискового электрода

При восстановлении I_3^- на Pt-электроде [104, 144, 151, 160] наблюдается предельный ток, контролируемый диффузией. Как при турбулентном, так и при ламинарном режимах размешивания раствора 0,1 *M* $\text{I}_2 + 1 *M* KI получаются хорошо выраженные площадки на катодных *i*, φ -кривых при различных ω и наблюдается линейная зависимость предельного тока диффузии от $\omega^{1/2}$ [160], причем энергия активации катодного процесса при ламинарном режиме размешивания почти вдвое меньше, чем при турбулентном. Энергия активации процесса ($E_{\text{акт}}$) также является функцией скорости вращения электрода: сначала $E_{\text{акт}}$ увеличивается с ростом $\omega^{1/2}$, а при дальнейшем повышении ω (начиная с $\omega^{1/2} = 110$ с $^{-1/2}$) $E_{\text{акт}}$ остается постоянной [139]. Кроме того, скорость катодного процесса увеличивается пропорционально концентрации I_2 [139].$

Приведенные данные подтверждают, что лимитирующим процессом, как и в случае анодного процесса, является диффузия реагирующего иона к электроду. Но ввиду того, что продукты анодных и катодных про-

цессов отводятся от электрода с различной скоростью, а именно: продукт анодного процесса (иод-иодидный комплекс) довольно медленно, а продукт катодного процесса (иодид-ион) — быстро, величина ω по-разному влияет на окислительно-восстановительные процессы в системе I_2/I^- . При $\omega=3000 \text{ мин}^{-1}$ скорость катодного процесса возрастает в 22,4 раза (по сравнению со случаем $\omega=0$), в то время как для анодного процесса — всего в 9,6 раза [139]. Однако в растворе с более высокой концентрацией I_2 , чем I^- (в ~ 10 раз), скорость катодного процесса в ~ 10 раз больше, чем скорость анодного [140]. При больших скоростях вращения электрода ω перестает сказываться на величине скорости катодной реакции [139, 140], что характерно для процессов с электрохимической кинетикой.

Благодаря тому, что иод на вращающемся Pt-электроде восстанавливается с большим перенапряжением [158], удается определить порядок p_k по I_2 , исходя из кинетических токов, полученных при экстраполяции $i^{-1}, \omega^{-1/2}$ -кривых к $\omega \rightarrow \infty$: при $\eta=100-150 \text{ мВ}$ $p_k=1$ [158]. На Pt-электроде значение p_k по I^- и I_2 точно определить не удается [142, 158], так как наклон линейных участков $\lg i_{\text{кин}}$, ф-кривых меняется с изменением концентраций I^- и I_2 . При использовании кривых с близкими значениями наклона величины p_k по I^- и I_2 определены приближенно: $p_k(I_2)=1$, $p_k(I^-)=-1$ [142]. Отрицательный порядок p_k по иодиду, по мнению авторов [142], указывает на то, что кинетической единицей в катодном процессе является I_2 , а не I_3^- . Действительно, с повышением отрицательного потенциала электрода связь между I^- и I_2 в молекуле I_3^- должна ослабляться благодаря отталкиванию иодида, что, как указано в [64], благоприятствует образованию на поверхности электрода адсорбированных атомов или молекул иода.

Авторы работы [144] изучали электровосстановление иода на вращающемся Pt-электроде и по начальным участкам i , ф-кривых вычислили кинетические параметры катодной реакции, причем порядок p_k получился зависящим от концентраций I_2 , I^- и от ω . Они объяснили этот результат влиянием неоднородности поверхности электрода. Показано, что медленной стадией является перенос электрона от платины к адсорбированному атому иода. Высота катодных волн восстановления I_2 на Pt не меняется (в пределах ошибок опыта) при изменении кислотности фона [98], но при увеличении времени погружения электрода в раствор предельный ток падает [151]. Такие изменения предельного тока на активированном электроде достигают 20—30% от величины i_d первой волны для растворов, содержащих избыток фонового электролита (Na_2SO_4). Для растворов, содержащих только I_2 и I^- , изменения i_d во времени меньше; при уменьшении концентрации иода эффект изменения i_d со временем выражен в меньшей степени. Изменение предельного тока авторы [151] объясняют неоднородностью поверхности платины, причиной которой является необратимая адсорбция иода на Pt.

Вследствие неоднородности поверхности платинового [139], и особенно иридиевого [97] электродов, наблюдалась аномальная зависимость i_d от $\omega^{1/2}$: при низких температурах (1°C) экстраполяция $i_d, \omega^{1/2}$ прямых восстановления иода не проходит через начало координат [150] (рис. 5). Для количественной интерпретации этого факта авторы [150] вводят дополнительный член в уравнение Левича, согласно теории Ландсберга и сотр. [161], не зависящий от ω и определяющийся числом активных мест на поверхности электрода и расстояниями между ними:

$$1/i_d = 1,61v^{1/6}/nFD^{2/3}c\omega^{1/2} + |\sum A_n|/nFDc \quad (23)$$

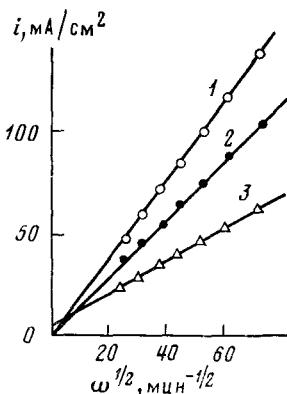
где $|\sum A_n|$ — функция неоднородности поверхности электрода, которая возрастает с увеличением неоднородности, т. е. с уменьшением отношения радиуса активных мест (r_1) к расстоянию между ними (r_2).

Согласно [161], если $r_2 > \delta$ (δ — толщина диффузионного слоя), то величина i_d определяется уравнением [151]:

$$i_d = nFD^{2/3}\omega^{1/2}/1,61v^{1/6}(1 + |\sum A_n|r_n/r_2) \quad (24)$$

Если же $r_2 \ll \delta$, то величина i_a определяется уравнением (23). Авторы [151] делают вывод о том, что при обычных температурах для поверхности Pt выполняется соотношение $r_2 > \delta$ и i_a определяется уравнением (24). При пониженных температурах размеры активных мест уменьшаются и реализуется случай $r_2 < \delta$, что приводит к нелинейной зависимости i_a от $\omega^{1/2}$ (уравнение (23)), а причиной уменьшения размеров активных мест при понижении температуры предполагается хемосорбция ионов на поверхности электрода [150]. Поверхность иридевого электрода в системе I_2/I^- частично заблокирована и размеры активных мест

Рис. 5. Зависимость катодных предельных токов от скорости вращения платинового электрода для раствора $0,2 M KI + 2 \cdot 10^{-2} M I_2$, снятые при различных температурах [150]: 1 — 50; 2 — 25; 3 — 1°C



малы. Поэтому зависимость i_a от $\omega^{1/2}$ соответствует уравнению (23) [97]. Поверхность палладиевого электрода относительно однородна: на активной поверхности палладия имеется большое число активных мест малого размера. Однако со временем число активных мест уменьшается, и Pd-электрод становится похожим на иридевый с относительно небольшим числом активных мест малого размера, т. е. для частично отравленного Pd-электрода имеет место условие $r_2 \ll \delta$. Когда поверхность электрода однородна, значение $E_{\text{эфф}}$ предельного тока диффузии определяется энергией активации вязкого потока, что наблюдается в случае Pt-электрода³. Однако для Ig-электрода [97] она имеет более низкие значения и зависит от ω . Активность поверхности иридия уменьшается с ростом температуры; возрастание скорости диффузии частично компенсирует это.

В присутствии в растворе ионов цинка и ртути еще сильнее выражается эффект уменьшения i_a со временем [151]. При достаточно отрицательных потенциалах поверхность электрода блокируется пленкой иодистого цинка, вследствие чего происходит резкое падение тока, и процессы электровосстановления I_2 и электроосаждения цинка прекращаются. Ионы ртути адсорбируются вместе с иодом, что приводит к снижению скоростей анодной и катодной реакций. Ионы цинка увеличивают также количество необратимо адсорбированного иода на поверхности электрода, но этот эффект проявляется в меньшей степени, чем в случае добавок ртути. Ионы кадмия влияют на катодный процесс восстановления иода в меньшей степени, чем Zn^{2+} . Они адсорбируются на Pt в широкой области потенциалов [162] и почти не влияют на катодный процесс, а уменьшают скорость анодного процесса. По мнению авторов [162], это происходит потому, что адсорбированные Cd^{2+} уменьшают адсорбцию иода и, следовательно, скорость реакции электрохимической десорбции (9). Адсорбция Cu^{2+} на Pt, препятствуя укреплению связи Pt—I[—], практически не изменяет количество обратимо адсорбированного иода на поверхности электрода [151]. В отличие от ионов ртути, которые, образуя иодистые соединения, блокируют поверхность, металлическая ртуть, осажденная на поверхности Pt, незначительно из-

³ Величина энергии активации предельного тока, определенная в [97] из $\lg i_a$, T^{-1} -прямых, наклон которых не зависит от ω , равна $2,2 \pm 0,1$ ккал/моль, что согласуется с данными работ [160, 163] — 2,08 и 1,88 ккал/моль соответственно.

меняет величину тока [151]. Присутствие Cl^- не оказывает никакого влияния на потенциал полуволны восстановления I_2 до I^- и на обратимость процесса [164].

С неоднородностью поверхности связывается также явление флюктуации предельного тока восстановления I_2 [165]. На платинированном платиновом электроде средняя амплитуда колебания предельного тока почти в два раза меньше, чем на гладкой платине, и уменьшение амплитуды колебаний с увеличением ω на платинированной платине происходит быстрее [165]. В работе [84] тоже описаны колебания потенциала и тока в системе I_2/I^- , связанные, по мнению автора, с турбулентностью потока электролита. В случае адсорбции Hg^{2+} на поверхности электрода флюктуация предельного тока уменьшается [165], а в случае адсорбции ДМФА — исчезает. В ДМФА, в отличие от водных растворов, после предельного тока происходит спад силы тока, при котором резко возрастает его флюктуация [159].

В ДМФА наблюдаются два предельных тока катодного восстановления иода, не сопровождающихся колебаниями. Эти волны соответствуют процессам (22) и (19) [117].

Исходя из того, что наклоны $\Delta\phi$, $\lg(1-i/i_d)$ -зависимостей как для первой волны, так и для второй, намного превышают теоретическое их значение, авторы [159] пришли к выводу о необратимости процессов, особенно по реакции (19), вследствие отсутствия адсорбированного иода. При избытке в растворе I^- на катодной кривой наблюдается одна волна, и реакция происходит по схеме:



Для растворов с большей концентрацией I_2 , чем I^- , реакция восстановления I_2 протекает по первому порядку, причем вероятной замедленной стадией электродной реакции является адсорбция иода на поверхности электрода [159]. В этиленгликоле [166] и ацетонитриле [111] при $[\text{I}_2] > [\text{I}^-]$ происходит последовательное восстановление I_2 и I_3^- по уравнениям (22) и (14). В ацетонитриле как первый, так и второй катодные процессы проходят через скоростьопределяющую стадию (18) [111]. В ДМСО [120] скоростьопределяющей стадией является реакция:



В метанольных растворах [119] восстановление иода происходит так же, как в водных растворах, причем влияние перемешивания на катодный процесс больше, чем на анодный.

г) Исследование методом хронопотенциометрии

Хронопотенциометрические исследования восстановления иода в ДМСО дают результаты, аналогичные полученным в случае метода вращающегося дискового электрода: реакция (14) необратима. Однако ее

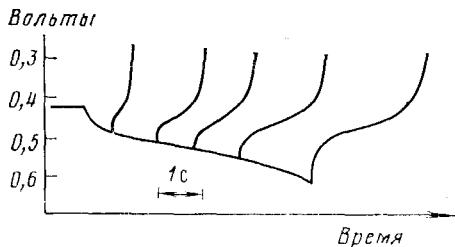


Рис. 6. Эффект обратного тока на различных токах вдоль хронопотенциограмм окисления иодид-ионов [65]

константа скорости, определяемая хронопотенциометрически ($1,12 \pm 2,86 \cdot 10^{-4}$ см/с), ниже, чем полученная на вращающемся дисковом электроде ($6,8 \cdot 10^{-4}$ см/с) [120].

На основе хронопотенциограмм получены противоречивые выводы о неэлектроактивности адсорбированного иода. По данным [63], подвер-

гается катодному восстановлению только обратимо адсорбированный на поверхности иод, причем количество электроактивного иода на поверхности Pt значительно меньше, чемочно связанного. Однако в [65] обратные (катодные) хронопотенциограммы, снятые в различных точках анодной хронопотенциограммы, дают переходное время, пропорциональное количеству анодно-выделенного и адсорбированного на электроде иода (рис. 6). По мнению авторов [64], даже α_k зависит от числа адсорбированных на Pt атомов иода. В [62] отмечена высокая скорость окисления I_2 , хемосорбированного на PbO_2 .

IV. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМАХ I^-/IO_3^- , I_2/IO_3^- И I_2/I^+

1. Анодные процессы

В отличие от реакции электроокисления иодида до иода глубокое окисление I^- до кислородных соединений, в частности по реакции:



зависит от pH электролита, что подтверждается экспериментально. С изменением pH в пределах 5,85÷1,72 [98] наблюдается линейный сдвиг потенциала в более положительную область, причем при изменении pH на единицу потенциал изменяется на 0,06 В, что находится в соответствии с уравнением (27). При дальнейшем увеличении кислотности потенциал уже не изменяется.

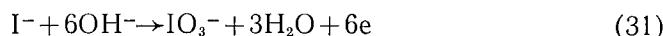
Исходя из того, что «обратный ход» вольтамперных кривых, т. е. уменьшение положительного потенциала после анодной волны образования IO_3^- , не повторяет волну окисления иодида до иодата [98, 104], авторы [98] принимают механизм с участием кислорода поверхностных окисных слоев платины:



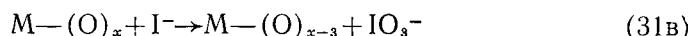
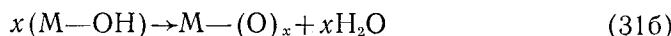
Спад тока, наблюдаемый на поляризационных кривых, также приписывается образованию поверхностных окисных слоев на платине. Предполагается, что в области потенциалов 0,9÷1,2 В имеет место реакция (27), а при более положительных потенциалах окисление I^- протекает по схеме (28). В [148] указывается, что вторая анодная волна окисления I^- соответствует глубокому окислению иода:



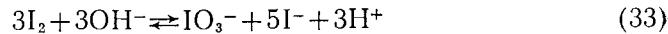
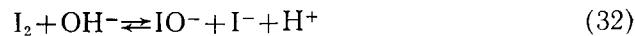
На электроде, содержащем смесь графита и азобензола [167], и на пиролитическом графитовом электроде [112, 168] наблюдаются две волны окисления иодида — до гипоидита и иодата, высота которых пропорциональна концентрациям I^- и I_2 и зависит от ω . Суммарная высота волн также определяется диффузией OH^- к электроду (при умеренной концентрации OH^-). Для стадии образования иодата реакция электронного перехода имеет первый порядок относительно I^- ; относительно OH^- порядок равен 0,23 при pH 6÷10,6 и нулю при более высоких значениях pH. Поэтому делается заключение, что в щелочных растворах I^- разряжается на тех участках поверхности, где адсорбированы ионы OH^- [167]:



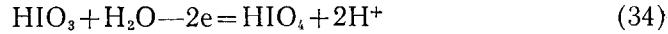
или



В растворах, для которых $pH > 6,5 \div 7$, свободный иод не участвует в анодной реакции вследствие его диспропорционирования:

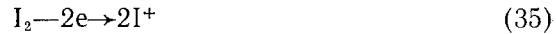


На фоне иодной кислоты на Pt, Pb и PbO_2 [169] получаются два линейных участка $lg i$, ф-кривой, соответствующих двум контролирующими стадиям окисления иода до высших кислородных соединений по реакциям (29) и (34):

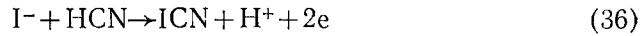


причем скорость реакции (34) определяет скорость всего процесса в целом. На электроде из PbO_2 и анодно-окисленного свинца иод окисляется продуктами окисления воды, в частности радикалами OH^\cdot [169] по механизму (31а) — (31в).

Авторы [104] установили, что в кислых водных растворах I^- получаются две анодные волны, соответствующие реакциям (1) и (35):



Ток максимума второй волны равен удвоенному значению диффузионного тока первой волны. При $pH 8$ две волны соединяются, но предельное значение тока снова соответствует количественному окислению I^- до I^+ . В среде, содержащей $0,05 \text{ M } NaCN$ и $0,1 \text{ M } HClO_4$, I^- -ион дает анодную волну, высота которой в два раза больше, чем в эквивалентном растворе иода:

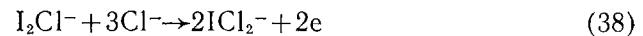


В противоположность [104] в работах [170—172] на основе хронопотенциометрических данных утверждается, что вторая анодная волна окисления I^- не связана с образованием I^+ по реакции (35), а соответствует реакции (29), так как вторая волна, наблюдавшаяся в [104], полностью исчезает, когда происходит поляризация электрода от окислительного к восстановительному потенциалу.

Исследованием методом врачающегося дискового электрода с кольцом [164] установлено, что положительно заряженные ионы иода (I^{n+}), образующиеся при глубоком окислении I^- на дисковом электроде, переносятся путем конвективной диффузии к кольцевому электроду и реагируют с I^- в растворе по уравнению:



Очевидно, поэтому положительно заряженные формы иода не дают обратной волны их электровосстановления. Авторы [164] принимают механизм с участием реакции (27), как и в [170], исходя из того, что отношение двух лимитирующих токов второй и первой волн окисления I^- равно шести. Однако следует отметить, что авторы [170] не обратили внимание на участие в электродном процессе ионов Cl^- , которые способны менять механизм глубокого окисления I^- . В присутствии в растворе достаточных количеств Cl^- первая анодная волна соответствует окислению иодида в иод (1) с последующим образованием иод-хлоридного комплекса, а вторая — превращению I_2Cl^- в хлористый иод [104, 164, 173—176]:

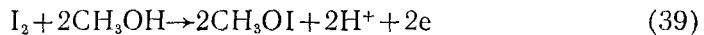


Процессы перехода заряда в реакциях (13) и (38) полярографически обратимы на гладкой платине [177].

В хлоридсодержащем растворе устойчивы комплексы I_2Cl^- , ICl , ICl_2^- , I_3^- , причем $[I_2Cl^-]/[ICl] \cdot [I^-] > [I_2Cl^-]/[I_2] \cdot [Cl^-] > [I_3^-]/[I_2] \cdot [I^-] > [ICl_2^-]/[ICl] \cdot [Cl^-]$ [177, 178].

В метанольных растворах [125] и в уксусном ангидриде [107] иод окисляется до I^+ , причем потенциалы полуволны для окисления I_2 до I^+ и для восстановления I^+ до I_2 не совпадают при данном значении pH .

В метанольных растворах, по мнению авторов [125], окислительно-восстановительной парой является не I_2/I^+ , а пара иод — иодонийметоксид:

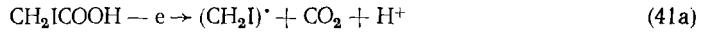


Иодонийметоксид нестабилен и разлагается на иодаты. Вследствие нерастворимости иодатов в метаноле и накопления иодатного слоя начинается пассивация электрода.

В уксусном ангидриде [107] сначала иод окисляется до I^+ , затем происходит дальнейшее взаимодействие I^+ с уксусной кислотой



а во второй стадии происходит разложение моногидроксусной кислоты по реакции Кольбе:



2. Катодные процессы

Монохлорид иода при электровосстановлении дает две едва различимые волны [104, 179]:



Восстановление ICl до I_2 обратимо, тогда как восстановление до I^- обратимо только при $c_{ICl} < 0,3 M$ [164]. На обратимость восстановления ICl_2^- до I_2 значительно влияет как концентрация HCl , так и состояние поверхности электрода. На гладкой платине процесс восстановления ICl_2^- до I_2Cl^- квазиобратим при $c_{HCl} \leq 1 M$ и становится полностью необратим при $c_{HCl} = 4 M$ [82].

На капающем ртутном электроде потенциал восстановления IO_3^- в щелочных растворах не зависит от pH , а в кислых растворах с уменьшением pH он смещается в менее отрицательную область [82].

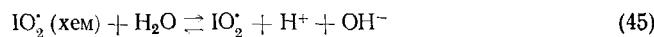
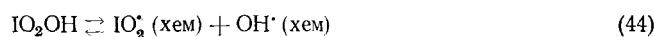
Электровосстановление иодатов в водных, этиленгликоловых и пропиленгликоловых растворах в основном происходит каталитически, и на его скорость по-разному влияют органические или неорганические добавки [180]. При увеличении концентрации $NaClO_4$ уменьшается потенциал восстановления IO_3^- ; добавки $N(C_4H_9)_4^+$ в малых количествах увеличивают скорость восстановления, а в больших — замедляют восстановление за счет адсорбции на электроде. Анализ полярограмм электровосстановления IO_3^- позволил установить [181], что желатина, тилоза, тритон X-100, бромидцетилпиридиний и бромистый цетилtrimетиламмоний действуют на процесс как ингибиторы, а N,N -диметил-*n*-фенилендиамин, гексамин, гидразин и полиэтиленимин — как катализаторы. По мнению авторов [181], в кислых и нейтральных растворах в скорость определяющей стадии участвует один, а в щелочных растворах — два электрона, причем медленной является стадия переноса второго электрона с разрывом первой связи между атомами иода и кислорода.

На основе хронопотенциометрических кривых авторы работы [182] определили кинетические параметры процесса восстановления IO_3^- . Из наклона зависимостей ϕ от $lg[1 - (t/\tau)^{1/2}]$, где τ — переходное время, вычислены изменения валентности I на замедленной стадии, равное единице, $\alpha = 0,5$ и порядок p_k по иодатам, равный 0,5. Однако по Феттеру [84] значение $\alpha = 0,6$, и не зависит от концентраций IO_3^- и I^- , а скорость перехода пропорциональна корню квадратному из концентрации ионов H^+ .

На восстановление иодат-ионов на платине существенное влияние оказывает состояние его поверхности. В [183] показано, что восстановление IO_3^- на окисленном платиновом электроде происходит более обратимо, чем на восстановленном. Исходя из того, что потенциал восста-

новления IO_3^- смещается в более положительную область (на $\sim 0,4$ В) на окисленном электроде по сравнению с неокисленным, автор [183] пришел к выводу о катализитическом воздействии поверхностных окисных пленок платины на процесс восстановления иодатов. Однако он не приводит механизма катализитического действия окисных пленок, хотя утверждает, что восстановление окисных пленок начинается раньше, чем восстановление IO_3^- . Вывод о катализической роли окисных пленок, сделанных на основании хронопотенциометрических данных, подтверждается методом вольтамперометрии: на окисленной платине (в отличие от других состояний электрода) i , φ -кривые дают дополнительный пик при потенциале $\sim 0,3$ В [183].

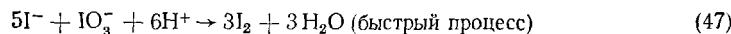
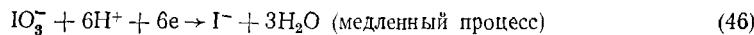
В [184] приводится механизм электровосстановления IO_3^- с учетом гипотезы об ускоряющем влиянии окислов на процесс. По мнению авторов [184], роль окислов платины сводится к увеличению константы диссоциативных хемосорбционных равновесий:



В результате этих катализитических превращений появляются вещества, для восстановления которых требуется меньшее перенапряжение, чем для исходного вещества.

Катализическое влияние на катодный процесс в растворе IO_3^- (фон $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) оказывают также атомы серы, предварительно электрохимически адсорбированные на поверхности платины из растворов H_2S в $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ или $0,1 \text{ M Na}_2\text{S}$ [185]. Сопоставление поляризационных кривых на покрытом и не покрытом серой электродах, а также на электроде с кислородным покрытием показало, что в первом случае потенциал полуволны ($E_{1/2}$) для IO_3^- смещен к более положительным значениям по сравнению со вторым случаем, но является более отрицательным по сравнению с третьим случаем. Следовательно, активирование процесса серой менее эффективно, чем кислородом. Активирующее действие атомов серы на катодный процесс авторы [185] объясняют повышением степени заполнения поверхности электрода ионами IO_3^- на участках, покрытых серой, благодаря образованию более прочных соединений IO_3^- с S-адсорбатом.

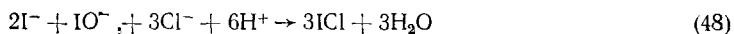
Феттер [84] обнаружил сильное повышение предельного тока восстановления иодатов с ростом концентрации I_2 . Ускорение катодного процесса в присутствии I_2 и с уменьшением pH раствора он объясняет быстрой ($E_{\text{афф}} = 5 \div 10$ ккал/моль [186, 187]) химической реакцией между IO_3^- , H^+ и I^- (I^- образуется при прямом восстановлении IO_3^- или I_2):



Автор [183] приходит к противоположному, чем Феттер [84], выводу и указывает, что восстановление IO_3^- не зависит от pH в пределах pH $1 \div 6$, хотя в соответствии с данными [188] он принимает во внимание образование иода как промежуточного продукта восстановления IO_3^- по механизму, включающему реакции (46) и (47).

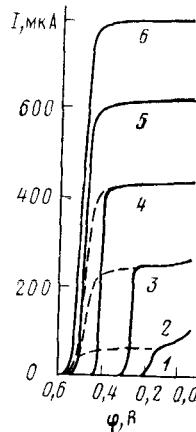
Автокатализитический механизм, включающий реакции (46) и (47), при снятии поляризационных кривых на вращающемся дисковом электроде [179], играет более значительную роль при низких значениях φ ($\omega < 1600 \text{ мин}^{-1}$), чем при высоких. Катализитическое восстановление ускоряется с повышением концентрации IO_3^- [164]. Более положительное значение потенциала полуволны при обратном ходе кривой (т. е. от отрицательного в сторону положительного потенциала) по сравнению с потенциалом полуволны, наблюдаемым при прямом ходе кривой (рис. 7), авторы [164] объясняют также автокатализитическим восстановлением IO_3^- . К такому же выводу приходит автор [189], причем на фоне $1 \div 5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ прямое восстановление иодата (реакция (46)) на гладком пла-

тиновом электроде происходит с высоким перенапряжением. В соляно-кислой среде до концентрации фона 3 M катодные процессы протекают по реакции (46) (скорость определяющая стадия) и через следующие быстрые реакции:



Электрохимический продукт I^+ образуется в значительных количествах, когда концентрация I_2 становится намного больше, чем I^- [164].

Рис. 7. Восстановление IO_3^- в среде HCl (вращающийся платиновый дисковый электрод, $A = 0,36 \text{ см}^2$, $\omega = 400 \text{ мин}^{-1}$, $v = 0,4 \text{ В/мин}$). Сплошные линии — от (+) до (—); пунктирные — от (—) до (+) развертки [164]: 1 — $0,2 \text{ M } HCl + 0,3 \text{ M } NaCl$; 2—6 — $(1) + \text{слюн}$; значения 10^4 слюн (моль/л) равны: 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6, 5 — 8, 6 — 10



В кислом $0,1 \text{ M}$ фталатном буфере ($0,01 \text{ M } IO_3^- + 0,1 \text{ M } KCl$ при $pH 3,2$) наблюдается катализитический эффект, и плотность тока и кинетические параметры процесса меняются со временем [188]. Умеренное размешивание вызывает уменьшение тока при данном потенциале, благодаря частичному удалению иода. В щелочном $0,05 \text{ M}$ боратном буфере ($0,01 \text{ M } IO_3^- + 0,1 \text{ M } KCl$ при $pH 9,2$) плотность тока существенно не зависит от времени. Однако в присутствии камфоры отмечаются временные изменения. Когда добавляется еще KI к боратному буферу до концентрации $0,1 \text{ M}$, изменения плотности тока со временем отмечаются в присутствии и в отсутствие камфоры. Согласно [84], в щелочном растворе, в котором иод диспропорционирует по реакции (33), должен быть другой механизм.

Таким образом, столь противоречивые результаты исследований по механизму и кинетике окисления I^- еще раз свидетельствуют о том, что в электродных процессах системы I^-/I_2 диффузионная кинетика является настолько доминирующей, что независимо от метода исследования возникают затруднения при попытках точного определения $i_0(6)$ и $i_0(9)$. В зависимости от состояния I^- во внешней плоскости Гельмгольца и возникновения ϕ^- -потенциала (который наблюдается часто, особенно в присутствии постороннего электролита, так как I^- обладает «отрицательной гидратацией» [190]) скорости перехода первого и второго электронов в суммарных реакциях (1) и (2) могут быть очень близкими. Значительный интерес представляет также окисление I^- до I^{n+} : восстановление IO_3^- до I^- происходит автокатализически, а при окислении I^- до IO_3^- такой механизм не обнаружен, хотя это частично наблюдалось [175] в случаях, когда в присутствии Cl^- образуется ICl .

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н. Успехи химии, 1955, т. 24, с. 933.
2. Anderson T. N., Bockris J. O'M. Electrochim. Acta, 1962, v. 9, p. 518.
3. Ворсина М., Фрумкин А. Ж. физ. химии, 1945, т. 19, с. 171.
4. Багоцкая И. А. Там же, 1952, т. 26, с. 659.
5. Есин О. А., Марков Б. Ф. Там же, 1939, т. 13, с. 318.

6. Парсонс Р. Тр. IV Совещ. по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 42.
7. Тза Чоан-синь, Иофа З. А. Докл. АН СССР, 1959, т. 125, с. 1065; 1959, т. 126, с. 1303.
8. Parsons R. J. *Electroanalit. Chem.*, 1969, v. 21, p. 35.
9. Паркер А. Дж. Успехи химии, 1963, т. 32, с. 1270.
10. Дойлидо Я., Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 3.
11. Ганжина И. М., Дамаскин Б. Б., Иванова Р. В. Там же, 1970, т. 6, с. 709, 1540.
12. Иванова Р. В., Кузнецова Л. Н., Дамаскин Б. Б. Там же, 1979, т. 15, с. 1267.
13. Северева Т. А., Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б. Там же, 1976, т. 12, с. 1715.
14. Безуглый В. Д., Коршиков Л. А. Там же, 1965, т. 1, с. 1422; 1967, т. 3, с. 390.
15. Payne R. J. *Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 3371.
16. Фрумкин А. Н., Дуброва Л. М., Багоцкая И. А. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1084.
17. Дамаскин Б. Б., Боровая Н. А., Дяткина С. Л., Батракова Ю. В. В сб.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, т. 3. Тарту, 1972, с. 100.
18. Иофа З. А., Ляховецкая Э. И., Шарифов К. Докл. АН СССР, 1952, т. 84, с. 543.
19. Иофа З. А. Вестн. МГУ, 1956, № 2, с. 139.
20. Иофа З. А., Рождественская Г. Б. Докл. АН СССР, 1953, т. 91, с. 1159.
21. Лосев В. В. Там же, 1953, т. 88, с. 499.
22. Агрес Э. М., Альцаева А. И., Левин С. З. Электрохимия, 1976, т. 12, с. 29.
23. Оше А. И. Ж. физ. химии, 1958, т. 32, с. 1622.
24. Кейлин И. И., Балезин С. А. Там же, 1976, т. 50, с. 1798.
25. Шейнин А. Б., Зиновьев В. А., Хейфец В. Л. Там же, 1960, т. 34, с. 98; 1961, т. 35, с. 513.
26. Иофа З. А., Вей-Бао-Мин. Там же, 1963, т. 37, с. 2300.
27. Михайлова Э. И., Иофа З. А. Электрохимия, 1965, т. 1, с. 107; 1970, т. 6, с. 231.
28. Тамм Л. В., Тамм Ю. К., Паст В. Э. Там же, 1973, т. 9, с. 1382; 1975, т. 11, с. 1581.
29. Скляров А. Т., Колотыркин Я. М. Там же, 1967, т. 3, с. 1462.
30. Колотыркин Я. М., Буне Н. Я., Медведева Л. А. Ж. физ. химии, 1951, т. 25, с. 1365; 1955, т. 29, с. 435, 1477; 1957, т. 31, с. 2668.
31. Рыбalka K. B., Lейkis D. I. Электрохимия, 1967, т. 3, с. 1135.
32. Рыбalka K. B. Там же, 1972, т. 8, с. 400.
33. Grahame D. C. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 4422.
34. Алексеев Ю. В., Попов Ю. А., Колотыркин Я. М. Электрохимия, 1976, т. 12, с. 907, 915, 997, 1781, 1786.
35. Бартенев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И. Там же, 1968, т. 4, с. 745.
36. Рыбalka K. B., Панин В. А. Там же, 1972, т. 8, с. 1202.
37. Бартенев В. А., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И. Там же, 1970, т. 6, с. 1869.
38. Витанов Т., Попов А., Севастьянов Э. Там же, 1976, т. 12, с. 582.
39. Брик Е. Б., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М. Там же, 1975, т. 11, с. 1875.
40. Колотыркин Я. М., Медведева Л. А. Докл. АН СССР, 1961, т. 140, с. 168; 1962, т. 143, с. 1384.
41. Metha O. P. Ind. J. Chem., 1974, v. 12, p. 315.
42. Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1747.
43. Schultz J. W., Koppitz F. D. *Electrochim. Acta*, 1976, v. 21, p. 327.
44. Пярная М. П., Пальм У. В., Григорьев Н. Б. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 575.
45. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я. Там же, 1967, т. 3, с. 376.
46. Городецкий В. В., Букин А. П., Шаповалова Е. Г. В сб.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, т. 48. Тарту: 1975, с. 70.
47. Лейкис Д. И., Рыбalka K. B., Севастьянов Э. С. В сб.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука, 1972, с. 5.
48. Кольк К. А., Сальве М. А., Пальм У. В. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1533.
49. Петъярв Э. К., Кольк К. А., Пальм У. В. Там же, 1972, т. 8, с. 100.
50. Dutkiewicz E., Parsons R. J. *Electroanalyst. Chem.*, 1966, v. 11, p. 100.
51. Гохштейн А. Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976.
52. Чагелишвили В. А., Вяэртныу М. Г., Пальм У. В., Джапаридзе Д. И. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 890.
53. Пальм У. В., Дамаскин Б. Б. Итоги науки и техники. Электрохимия, т. 12. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1977, с. 99.
54. Юриадо Э. К., Пальм У. В. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 454.
55. Фрумкин А. Н., Григорьев Н. Б., Багоцкая И. А. Там же, 1966, т. 2, с. 329. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, с. 957, 1455.
56. Багоцкая И. А., Халтурин Т. И. В сб.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, т. 2. Тарту, 1970, с. 83.
57. Морозов А. М., Багоцкая И. А., Прейс Е. А. Электрохимия, 1969, т. 5, с. 40.
58. Сабо К., Багоцкая И. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 128.
59. Балашова Н. А., Казаринов В. Е. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 1721.
60. Обручева А. Д. Ж. физ. химии, 1958, т. 32, с. 2155.
61. Балашова Н. А. Там же, 1958, т. 32, с. 2266.
62. Казаринов В. Е. Электрохимия, 1966, т. 2, с. 1389, 1969, т. 5, с. 616.
63. Hubbard A. T., Osteryoung R. A., Anson F. C. *Anal. Chem.*, 1966, v. 38, p. 692.
64. Schuldiner S., Presbrey C. J. *Electrochem. Soc.*, 1964, v. 111, p. 457.
65. Osteryoung R., Anson F. C. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, p. 1123; 1963, v. 35, p. 1100; 1964, v. 36, p. 975.
66. Johanson D. C. J. *Electrochem. Soc.*, 1972, v. 119, p. 331.
67. Биринцева Т. П., Кабанов Б. Н. Ж. физ. химии, 1959, т. 33, с. 844.

68. Ногоя Р., Петрий О. А., Васина С. Я., Фрумкин А. Н. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 904.
69. Балашова Н. А., Горохова Н. Т., Кулезнева М. И. Там же, 1971, т. 7, с. 448.
70. Вилинская В. С., Тарасевич М. Р. Там же, 1971, т. 7, с. 1515.
71. Чемерис М. С., Стромберг А. Г., Васильев Ю. Б. Там же, 1975, т. 11, с. 560.
72. Курников Б. Д., Журин А. И., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С. Там же, 1972, т. 8, с. 1649.
73. Справочник химика, т. 1. М.—Л.: Госхимиздат, 1963, с. 774.
74. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия, т. 1, 1965; т. 2, 1967; т. 3, 1970.
75. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980, с. 222.
76. Parsons R. Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, p. 999.
77. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966, с. 146.
78. Сытилин М. С. Ж. физ. химии, 1968, т. 42, с. 1138.
79. Freier R., Resch G. Z. Electrochem., 1956, B. 60, S. 473.
80. Яралиев Я. А., Гадиев Н. К. Азерб. хим. ж., 1976, № 3, с. 125.
81. Pourbaix M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C. Paris, 1963, p. 614.
82. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements/Ed. Bard A. J. New York: Marcel Dekker, 1973, v. 1, p. 91.
83. Справочник по электрохимии. Ред. Сухотин А. П. Л.: Химия, 1981, с. 124.
84. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
85. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954, с. 65.
86. Бигелис В. М., Махкамова М. Х., Абрагов О. А. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 748, 1424.
87. Тихонов К. И., Ламанский Л. Ю., Вольтер Д. Там же, 1977, т. 13, с. 1207.
88. Лавренова Л. Г., Зеэжда Т. В., Шульман В. М. Там же, 1971, т. 7, с. 83.
89. Guidelli R., Pezzatini G. Coll. Czech. Chem. Commun., 1971, v. 36, p. 855 (РЖХим, 1971, 17Б1439).
90. Nelsonivory V., Iwamoto R. J. Electroanal. Chem., 1964, v. 7, p. 218.
91. Spitz R., Liefbafsky H. J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, p. 363.
92. Vetter K. J. Z. phys. Chem., 1952, B. 199, S. 22, 285.
93. Thomas A. B., Brodd R. J. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 3363.
94. Llopis J., Biarge J., Fernandez M. Electrochim. Acta, 1959, v. 1, p. 130.
95. Dane L. M., Janssen L. J. J., Hoogland J. G. Ibid, 1968, v. 13, p. 507.
96. Тягай В. А. В сб.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, М.: Наука, 1972, с. 234.
97. Поваров Ю. М., Трухан А. М., Луковцев П. Д. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 602, 1734.
98. Захаров В. А., Сонгина О. А. Ж. физ. химии, 1962, т. 36, с. 1226.
99. Заходякина Н. А., Новицкий М. А., Соколов Л. А., Луковцев П. Д. Электрохимия, 1965, т. 1, с. 138.
100. Гохштейн А. Я. Там же, 1965, т. 1, с. 906.
101. Гохштейн А. Я. Там же, 1965, т. 1, с. 285, 1052; 1967, т. 3, с. 600, 1262.
102. Гохштейн А. Я. Там же, 1967, т. 3, с. 32.
103. Toren E. C., Driscoll C. P. Anal. Chem., 1966, v. 38, p. 872.
104. Kolthoff M., Jordan J. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1571.
105. Badoz-Lambling J. Anal. Chim. Acta, 1957, v. 16, p. 285.
106. Lingane J. J., Anson F. C. Ibid, 1957, v. 16, p. 165.
107. Durand G., Tremillon B. Ibid, 1970, v. 49, p. 135.
108. Mastragostino M., Casabore G., Valcher S. J. Electroanal. Chem., 1973, v. 44, p. 37.
109. Guidelli R., Piccardi G. Anal. Letters, 1968, v. 1(12), p. 779.
110. Iwamoto R. T. Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 955.
111. Macagno V. A., Giordano M. C., Arvia A. J. Electrochim. Acta, 1969, v. 14, p. 335.
112. Dryhurst G., Elving P. J. Analyt. Chem., 1967, v. 39, p. 606.
113. Popov A. I., Geske D. H. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1340.
114. Kolthoff I. M., Coetzee J. F. Ibid, 1957, v. 79, p. 1852.
115. Nelson J. V., Iwamoto R. T. J. Electroanal. Chem., 1964, v. 7, p. 218.
116. Чижов А. В., Поваров Ю. М., Луковцев П. Д., Пирожков С. Д. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1089.
117. Барбашева И. Е., Поваров Ю. М., Луковцев П. Д. Там же, 1967, т. 3, с. 1149.
118. Барбашева И. Е., Поваров Ю. М., Луковцев П. Д. Там же, 1972, т. 8, с. 1275.
119. Ивановская Л. Н., Горбачев С. В. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963, т. 44, с. 50.
120. Giordano M. C., Bazan J. C., Arvia A. J., Podesta J. J. Electrochim. Acta, 1966, v. 11, p. 741, 1553; 1967, v. 12, p. 723; 1969, v. 14, p. 389.
121. Adhami G., Herlem M. J. Electroanal. Chem., 1970, v. 26, p. 363.
122. Lopez B., Iwasita T., Giordano M. C. Ibid, 1973, v. 47, p. 409.
123. Zingaro R. A., Vander Werf C. A., Kleinberg J. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 88.
124. Nigrello J., Jozefowicz M. Electrochim. Acta, 1974, v. 19, p. 809.
125. Verhoej J., Barendrecht E. Ibid, 1978, v. 23, p. 433.
126. Ивановская Л. Н., Горбачев С. В. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, с. 2305.
127. Cabon J.-Y., L'Her M., Demezet M. Le. Compt. rend., 1975, C280, p. 357; РЖХим., 1975, 17Б117.
128. Sutzkover E., Nemirovsky Y., Ariel M. J. Electroanalyt. Chem., 1972, v. 38, p. 107.
129. Benoit R., Guay-M., Desbarres J. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 1261.
130. Кришталик Л. И. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, с. 2403.
131. Абдул Азиз Рамадан, Агасян П. К., Петров С. И. Ж. общей химии, 1974, т. 44, с. 983, 2299.

132. Guidelli R., Piccardi G. *Electrochim. Acta*, 1967, v. 12, p. 1085.
133. Mylene B., Christiane S. *Compt. rend.*, 1965, v. 260, p. 5016. (РЖХим., 1966, 8B55).
134. Яралиев Я. А. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 148.
135. Яралиев Я. А., Гадиев Н. К. Там же, 1979, т. 15, с. 980.
136. Яралиев Я. А. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 98.
137. Тевосов С. П., Яралиев Я. А. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 824.
138. Тевосов С. П., Яралиев Я. А. Уч. зап. Азерб. гос. ун-та им. С. М. Кирова, сер. хим. наук, 1974, № 4, с. 64.
139. Горбачев С. В., Беляева В. А. Ж. физ. химии, 1961, т. 25, с. 2153.
140. Ивановская Л. Н., Горбачев С. В. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963, т. 44, с. 59.
141. Авербух А. М., Новицкий М. А., Соколов Л. А., Луковцев П. Д. Электрохимия, 1965, т. 1, с. 251.
142. Барбашева И. Е., Поваров Ю. М., Луковцев П. Д. Там же, 1970, т. 6, с. 92, 306; 1971, т. 7, с. 79.
143. Фрумкин А. Н., Тедорадзе Г. А. Докл. АН СССР, 1958, т. 118, с. 530.
144. Newson J., Riddiford A. J. *Electrochim. Soc.*, 1961, с. 108, р. 699.
145. Gregory D. P., Riddiford A. C. J. *Chem. Soc.*, 1956, v. 78, р. 3756.
146. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, М.: Изд-во МГУ, 1952.
147. Jordan J., Javick R. A. *Electrochim. Acta*, 1962, v. 6, р. 23.
148. Шанина Л. Т. Докл. АН СССР, 1960, т. 134, с. 141.
149. Schuldiner S., Warner T. B. *Anal. Chem.*, 1964, v. 36, р. 2510.
150. Трухан А. М., Поваров Ю. М., Луковцев П. Д. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 425, 744, 826.
151. Барбашева И. Е., Поваров Ю. М., Луковцев П. Д. Там же, 1970, т. 6, с. 175, 1450; 1968; т. 4, с. 464.
152. Белевский С. Ф., Леонова Л. А. Там же, 1970, т. 7, с. 440.
153. Белевский С. Ф., Мень Е. С., Горбачев С. В. Там же, 1975, т. 11, с. 466.
154. Voorhies J. D., Schurdak E. J. *Anal. Chem.*, 1962, v. 34, р. 939.
155. Kleinberg J., Cotton E., Sattizahn J., Vander Werf C. A. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, р. 442.
156. Wroblewski H. S., Saunders A. J. *Electroanal. Chem.*, 1973, v. 42, р. 329.
157. Тягай В. А., Колбасов Г. Я. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 473; 1971, т. 7, с. 1722.
158. Поваров Ю. М., Трухан А. М., Луковцев П. Д. Там же, 1971, т. 7, с. 147.
159. Поваров Ю. М., Барбашова И. Е., Луковцев П. Д. Там же, 1967, т. 3, с. 1202.
160. Федорова А. И., Видович Г. Л. Докл. АН СССР, 1956, т. 109, с. 135.
161. Landsberg R., Thiele R. *Electrochim. Acta*, 1966, v. 11, р. 1243.
162. Мансуров Г. Н., Казаринов В. Е. Электрохимия, 1966, т. 2, с. 1438.
163. Emery C. A., Hintermann H. E. *Electrochim. Acta*, 1968, v. 13, р. 127.
164. Beran P., Bruckenstein S. *Anal. Chem.*, 1968, v. 40, р. 1044.
165. Барбашова И. Е., Поваров Ю. М. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 782.
166. Горбачев С. В., Хитрова Л. М. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 1624, 2682.
167. Geissler W., Nitzsche R., Landsberg R. *Electrochim. Acta*, 1966, v. 11, р. 389, 495.
168. Miller F., Zittel H. J. *Electroanal. Chem.*, 1966, v. 11, р. 85.
169. Семченко Д. И., Смирнов В. А., Любушкин В. М., Карапыш В. В., Хидиров Ш. Ш. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 971.
170. Anson F. C., Lingane J. J. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, р. 1015.
171. Hickling A., Wilson W. J. *Electrochim. Soc.*, 1951, v. 98, р. 425.
172. Kolthoff I. M., Tanaka N. *Anal. Chem.*, 1954, v. 26, р. 632.
173. Kolthoff I. M., Jordan J. *Ibid.*, 1953, v. 25, р. 1833.
174. Горбачев С. В., Коростелин Ю. А. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, с. 1469, 1773; 1966, т. 40, с. 2324.
175. Яралиев Я. А., Гадиев Н. К. Азерб. хим. ж., 1979, № 3, с. 115.
176. Raspi G., Pergola F., Cozzy D. J. *Electroanal. Chem.*, 1966, v. 12, p. 36; 1967, v. 15, р. 35.
177. Piccardi G., Guidelli R. J. *Phys. Chem.*, 1968, v. 72, р. 2782.
178. Guidelli R., Pergola F. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, v. 31, р. 1373.
179. Beran P., Bruckenstein S. J. *Phys. Chem.*, 1968, v. 72, р. 3630.
180. Джапаридзе Д. И., Шавгуладзе В. В., Чегелишвили В. А., Челидзе Т. Р., Джапаридзе Ш. С. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 1414.
181. Shams El Din A. M., Saber T. M. H., El Shyeb H. A. J. *Electroanal. Chem.*, 1974, v. 57, р. 241.
182. Delahay P., Mamontov G. *Anal. Chem.*, 1955, v. 27, р. 478.
183. Anson F. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, р. 1554.
184. Müller L. J. *Electroanal. Chem.*, 1968, v. 16, р. 531.
185. Wetzel R., Müller L., Krüger B. *Electrochim. Acta*, 1973, v. 18, р. 247.
186. Ефремов Ю. В. Ж. неорг. химии, 1968, т. 13, с. 58.
187. Barton A. F. M., Wright G. A. J. *Chem. Soc.*, 1968, v. A, р. 2096.
188. Laitinen H. A., Subcasky W. J. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, р. 2623.
189. Desideri P. G. J. *Electroanal. Chem.*, 1965, v. 9, р. 218, 229; 1968, v. 17, р. 229.
190. Денчайе Ж., Жоликер К. В. кн.: Современные проблемы электрохимии. М.: Мир, 1971, с. 55.