

Н.А.Колпакова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия (E-mail: nak@tpu.ru)*

## Особенности процесса электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ на ртутно-графитовом электроде

Процесс перезарядки хлоридных комплексов иридия на графитовом электроде (ГЭ) представляет собой обратимую электрохимическую реакцию без изменения внутренней координационной сферы комплекса. При использовании ртутно-графитового электрода (РГЭ) предельный ток электроокисления комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  значительно превосходит ток этого процесса на ГЭ. Установлено, что не окислившаяся при потенциалах электроокисления ртуть может участвовать в реакции химического восстановления хлориридат-ионов, увеличивая ток электроокисления хлориридит-ионов. Проведена оценка константы скорости электрокаталитической реакции  $[\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{2-}$  с использованием РГЭ.

*Ключевые слова:* хлоридные комплексы иридия, электроды, электрохимические реакции, электроокисление комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ , константы скорости электрокаталитической реакции.

Из всех хлоридных комплексов платиновых металлов ионы иридия проявляют самую большую инертность при электрохимических превращениях, сохраняя свою координационную сферу [1]. В электрохимических процессах комплекс  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  на графитовом электроде участвует только в реакциях перезарядки. Процесс контролируется диффузией.

Целью данной работы было изучить кинетику процесса электроокисления комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  с использованием ртутно-графитового электрода (РГЭ).

### *Экспериментальная часть*

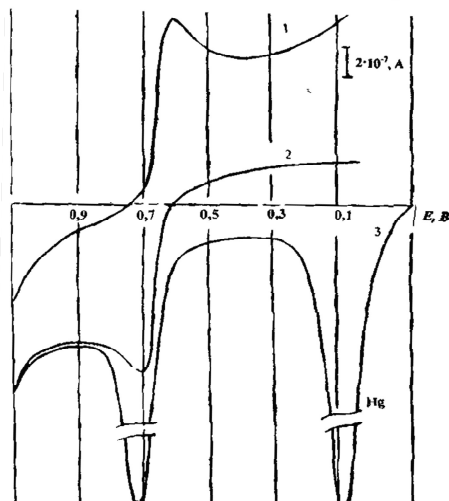
В работе использовали вольтамперметрический анализатор, типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с двухэлектродной ячейкой. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) готовили по методике [2]. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Очистку рабочего электрода проводили анодной поляризацией в течение 60 с при потенциале 1,2 В. Электролизером служили кварцевые стаканчики объемом 20 см<sup>3</sup>. В качестве фонов использовали растворы 1 М HCl. Основные растворы, используемые для исследований электрохимического поведения иридия в растворе, готовили разбавлением стандартных образцов иридия (IV) 1 М HCl.

### *Результаты и их обсуждение*

На рисунке 1 представлены вольтамперные кривые электроокисления и электровосстановления иридия (III) с поверхности графитового (ГЭ) и ртутно-графитового электродов (РГЭ). Как видно из рисунка, анодные кривые окисления хлориридит-иона на РГЭ значительно больше, чем анодные волны, полученные на ГЭ для этой же концентрации иридия. В то же время ток электровосстановления хлоридного комплекса иридия (IV) остается без изменения.

Форма анодной вольтамперной кривой иридия на ГЭ и РГЭ электродах отличаются между собой. Вольтамперная кривая окисления иридия (III) на ГЭ больше приближается к волне, имеющей предельный ток, в то время как вольтамперная кривая электроокисления комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  на РГЭ представляет собой ярко выраженный анодный пик. Диффузная ветвь этого пика ограничена током электроокисления хлориридит-иона на ГЭ.

Согласно литературным данным [1], процесс перезарядки комплексов иридия (IV) контролируется диффузией. Экспериментально установлено, что токи электроокисления комплексов  $\text{IrCl}_6^{3-}$  на РГЭ (в отличие от ГЭ) не зависят от скорости вращения электрода или скорости перемешивания электролита. Горбообразный характер кривой электроокисления хлоридного комплекса  $\text{IrCl}_6^{3-}$  и независимость тока его электроокисления от скорости доставки деполяризатора к электроду (при отсутствии лимитирования электродного процесса скоростью переноса электрона) указывают на поверхностный характер реакции электроокисления комплекса  $\text{IrCl}_6^{3-}$  на РГЭ.

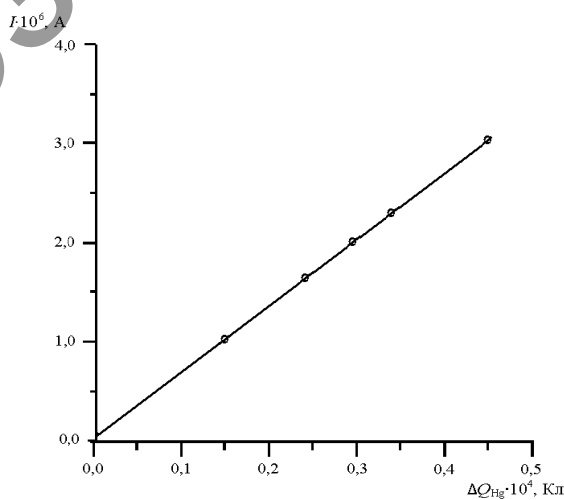


Фон  $\text{HCl}$  1 моль/л;  $C_{\text{Ir}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1–3);  $C_{\text{Hg}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (3);  $E_s = -0,6$  В

Рисунок 1. Вольтамперные кривые электровосстановления (1) и электроокисления (2, 3) хлоридных комплексов иридия с ГЭ (1, 2) и РГЭ (3)

Из литературных данных известно [3], что при анодной поляризации электрода в хлоридсодержащей среде ртуть с графитового электрода растворяется не полностью. Учитывая это, нами высказано предположение, что ток электроокисления иридия (III) зависит от количества ртути, не растворившейся с поверхности РГЭ до потенциала электроокисления хлоридного комплекса иридия (III). Это предположение было подтверждено экспериментально. На рисунке 2 представлена зависимость тока анодного пика иридия (III) от количества ртути, оставшейся на электроде. Количество ртути, оставшейся на электроде, определялось электрохимически. Для этого после электрорастворения ртути электрод переносили в чистый фоновый электролит и выдерживали при потенциале +1,2 В в течение 30 мин. Полученный раствор полярографировали и определяли оставшуюся на электроде ртуть методом инверсионной вольтамперометрии.

Потенциал электроокисления ртути в хлоридных электролитах с поверхности ГЭ значительно отрицательнее потенциала электроокисления комплекса  $\text{IrCl}_6^{3-}$ . Поэтому к моменту электроокисления комплекса  $\text{IrCl}_6^{3-}$  ртуть должна полностью окислиться с поверхности РГЭ и электроокисление комплекса  $\text{IrCl}_6^{3-}$  должно происходить только с участием ГЭ; токи электроокисления комплекса  $\text{IrCl}_6^{3-}$  с ГЭ и РГЭ не должны отличаться между собой.

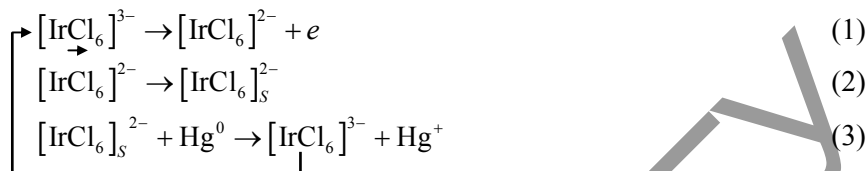


Фон 1 М  $\text{HCl}$ ;  $C_{\text{Ir}} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (1–3);  $C_{\text{Hg}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (3);  $E_s = -0,6$  В

Рисунок 2. Зависимость величины анодного тока иридия от количества ртути, оставшейся на электроде

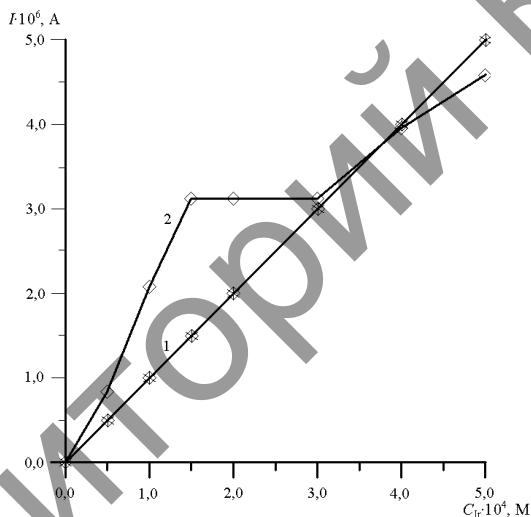
Как видно из рисунка 2, наблюдается пропорциональная зависимость между токами электроокисления хлоридного комплекса иридия (III) и количеством ртути, оставшейся на электроде после ее растворения при потенциале 0,1 В (см. рис. 1). На оси ординат отсекается отрезок, равный величине диффузионного тока электроокисления иридия с поверхности ГЭ.

Учитывая полученные экспериментальные данные, электродный процесс электроокисления комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  может быть представлен схемой:



В результате химической реакции, возникающей между адсорбированными на поверхности ртутных центров комплексами иридия (IV) и ртутью, предельный ток окисления комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  на РГЭ значительно превосходит ток этого процесса на ГЭ [4].

Характер калибровочной кривой (рис. 3) окисления хлоридного комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  на РГЭ напоминает лэнгмюровскую кривую и имеет участок, где ток окисления не зависит от концентрации иридия в растворе (область предельной адсорбции).



Фон 1 М НСl;  $C_{\text{Hg}} = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $E_3 = -0,6$  В

Рисунок 3. Зависимость токов анодных пиков иридия (III) на ГЭ (1) и РГЭ (2) от концентрации иридия (IV) в растворе

Ток электрохимической реакции  $\text{Ir(III)} \rightarrow \text{Ir(IV)}$  на РГЭ зависит от времени электролиза (в режиме *in situ*), так как при этом увеличивается количество ртути, осажденной на электроде и, соответственно, количество ртути, не растворившейся с электрода.

Горбообразный характер кривой электроокисления иридия (III) на РГЭ и независимость тока электроокисления комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  от скорости доставки деполаризатора к электроду указывают на то, что этот процесс является электрокаталитической реакцией с адсорбцией деполаризатора на ртутных центрах.

Для электрокаталитических реакций предельный ток деполаризатора зависит от степени заполнения электрода адсорбатом. Это позволяет вычислить константу скорости электрокаталитического процесса по соотношению, известному в литературе [5]:

$$K = \frac{I_p}{SFT_\infty \Theta C_i} \quad (4)$$

Степень заполнения электрода ртутью оценивалась из экспериментальных данных как отношение площади под анодным пиком иридия (III) при данной концентрации деполаризатора к площади под анодным пиком иридия (III), когда его ток не зависит от концентрации иридия (III).

Значение  $\Gamma_{\infty}$  может быть рассчитано теоретически и определено экспериментально из кулонометрических измерений:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{S_i N_A}; \quad \Gamma_{\infty}^{\ominus} = \frac{Q_{np}}{SF}, \quad (5)$$

где  $S_i$  — площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой;  $Q_{np}$  — площадь под анодным пиком иридия (III), когда его ток не зависит от концентрации иридия (III).

Расчет показывает, что если комплекс  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  адсорбируется перпендикулярно поверхности электрода, то площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой, равна  $1,27 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  при  $r_{\text{Ir-Cl}} = 2,47 \text{ \AA}$  [1], а  $\Gamma_{\infty}^{\ominus} = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2}$ . Значение  $\Gamma_{\infty}^{\ominus}$  равно  $0,62 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2}$ . Так как  $\Gamma_{\infty}^{\ominus} < \Gamma_{\infty}^{\ominus}$ , то можно предположить, что гексахлоридные комплексы иридия адсорбируются на РГЭ не перпендикулярно к поверхности электрода, а под некоторым углом [6].

Количество ртути, участвующей в электрокаталитической реакции, определялось по разности той ртути, которая осталась на электроде, когда окисление ее проводилось в отсутствие комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  и той ртути, которая осталась после электроокисления различных количеств комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ . Рассчитанное по уравнению (4) значение эффективной константы скорости электрохимической реакции окисления комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  с поверхности ртутно-графитового электрода при различных количествах остаточной ртути приведено в таблице.

Т а б л и ц а

Данные для расчета кинетической константы скорости электроокисления хлориридата на РГЭ по уравнению (4):  $S = 0,5 \text{ см}^2$ ;  $\Gamma_{\infty} = 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2}$

№ опыта	$C_{\text{Ir}} \cdot 10^5$ , моль/л	$I_{\text{пр}} \cdot 10^8$ , А	$\Theta$	$k$ , л/моль·с	$k_{\text{ср}}$ , л/моль·с
1	2,0	9,8	0,54	164	
2	1,7	9,2	0,51	181	
3	1,5	8,0	0,44	178	176
4	1,3	6,6	0,40	176	
5	1,0	5,3	0,36	177	
6	0,8	4,0	0,30	178	

Для некаталитического процесса в литературе [1] приводится константа скорости перехода  $[\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{2-}$   $k > 2,5 \text{ с}^{-1}$ . Полученные результаты показывают, что использование электрокатализа ртутью увеличивает скорость протекания этого процесса практически на два порядка. Это позволяет значительно снизить предел определения иридия методом адсорбционной вольтамперометрии по сравнению с обычной вольтамперометрией.

## References

- 1 Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Procophieva I.V. Analytical Chemistry of platinum metals. — Moscow: Nauka, 1972. — 613 p.
- 2 Braynina Kh.Z., Neyman E.Ya. Solid-phase reactions in electroanalytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1982.
- 3 Zaharchuk N.F., Illarionova I.S., Ydelevich I.G. Some regularities of the formation and destruction of the stratum with anomalous electrochemical properties in C-Hg-Hg(I)-C systems // Electrochemistry. — 1982. — Vol. 18. — No. 3. — P. 445–447.
- 4 Skvorzov N.P., Vodzinsky Y.V. et al. Research of the abietic acid at the carbon material electrodes // Electrochemistry. — 1973. — Vol. 9. — No. 6. — P. 821–824.
- 5 Gallus Z. Theoretical base of the electrochemical analysis. — Moscow: Mir, 1974. — 552 p.
- 6 Fishtic I.F., Krulov V.S. About orientation of the adsorption complexes at the electrode surface // Electrochemistry. — 1982. — Vol. 18. — No. 5. — P. 682–686.

Н.А.Колпакова

**Сынап-графитті электродта  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  комплексінің  
электрлі тотығу процесінің ерекшеліктері**

Графитті электродтағы иридийдың хлорид комплекстерінің қайта зарядтау процесі комплексінің ішкі координациялық өрісі өзгеріссіз болатынын қайтымды электрохимиялық реакция көрсетеді. Сынап-графитті электродтың қолдануында  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  комплексінің электрлі тотығуының шекті тогы графитті электродтағы токты едәуір асып түседі. Электрлі тотық потенциалдарында тотықпаған сынап хлоридат иондарын қалпына келтіру химиялық реакциясына, хлоридит иондарының электрлі тотығу тоғын ілгерілеті қатыса алатындығы анықталған. Сынап-графитті электродтың қолдануымен  $[\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{2-}$  электрокаталикалық реакцияның жылдамдық тұрақтысының бағасы берілген.

N.A.Kolpakova

**Peculiarities of the  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  complex electrolytic oxidation process  
on the mercury-graphite electrode**

The process of  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  complex recharge on the mercury-graphite electrode is a reversible electrochemical reaction without changing the inner coordination sphere of the complex. When using a mercury-graphite electrode, the limiting current of electrooxidation of the complex  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  is much greater than the current process for a graphite-electrode. It is established that the mercury non-oxidized at the electrooxidation potentials takes part in the chemical reduction reaction of  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  ions, increasing electrolytic oxidation current of  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  ions. Velocity constant of  $[\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{2-}$  electrocatalytic reaction is estimated.