

## 물아닌 용매속에서의 요오드의 전기화학적 환원

朴斗元·崔遠馨\*

경북대학교 문리과대학 화학과  
(1975. 1. 24 접수)

### Electrochemical Reduction of Iodine in Non-aqueous Solvents

Doo Won Park and Won Hyung Choi\*

Department of Chemistry, Kyung-Pook National University, Taegu, Korea.

(Received Jan. 24, 1975)

**요 약.** 요오드의 전기화학적 환원과정을 여러가지 특성을 가진 물아닌 용매 속에서 polarography, chronopotentiometry, cyclic voltammetry, controlled potential coulometry 등의 전기분석적 방법을 이용하여 적하수은전극, 백금, 금 및 백금아말감전극등을 사용하여 상세히 조사하였다. 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 피리딘과 같은 양쪽성용매 속에서는  $I_2 \xrightarrow{e} I^-$ 의 1 단계 환원과정을 거치며 아세톤, 디메틸포름아미드, 메틸에틸케톤, 디메틸설폭사이드, 아세토니릴과 같은 반양성자 용매 속에서는  $I_2 \xrightarrow{e} I_3^- \xrightarrow{2e} I^-$ 의 2 단계 환원과정을 거쳤다. 적하수은전극, 고인 수은전극, 백금, 금 그리고 백금아말감전극등 전극조건을 다르게 하였을 때에도  $I_2$ 의 환원과정은 같았으며 사용한 모든 전극에서 확산지배적이었다. 반양성자용매에 물을 첨가하여 그 영향을 검토한 결과 물의 첨가량이 약 50 v/v % 이상일 때 2 단계의 환원과정이 1 단계의 환원과정으로 줄어들었다. 또 chronopotentiometric data와 Sand의 식으로부터 계산한 각 용매 속에서의 요오드의 확산계수는  $D_{I_2}^{MeOH} = 5.96 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $D_{I_2}^{EtOH} = 9.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $D_{I_2}^{iPrOH} = 5.30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  이었다. 전기화학적 환원과정의 stoichiometry를 알아 보고져 controlled potential coulometry로 사용하였으며, 얻은 생성물은 은법적정으로 확인 및 정량하였다.

**Abstract.** The electrochemical reduction of iodine in non-aqueous media have been studied by polarography, chronopotentiometry, cyclic voltammetry and controlled potential coulometry at dropping mercury electrode and platinum, gold and amalgamated platinum electrodes. In amphiprotic solvents such as methanol, ethanol, isopropanol and pyridine, iodine were reduced to iodide ions via one step reduction involving 1 electron and in aprotic solvents such as acetonitrile, dimethylformamide and dimethylsulfoxide via two step reduction involving all 3 electrons. The reductions of iodine give well defined polarograms at dropping mercury electrode and irreversible chronopotentiograms at platinum electrode, but less defined irreversible chronopotentiograms at gold and amalgamated platinum electrodes, those are all diffusion controlled. The diffusion coefficients of iodine in various solvents were estimated from the chronopotentiometric data and Sand equation.

\*Pusan Customs Laboratory

서 론

알카리할로젠 화합물에 대한 수용액 및 물아닌 용매에서의 전기화학적 산화반응기구에 대한 연구<sup>1~6</sup>나 할로젠 산화물의 수용액에서의 전기화학적 반응기구에 대한 연구<sup>7~9</sup>는 많이 보고되어져 있다.

본 논문에서는 고체상 할로젠인 요오드가 물에는 잘 녹지 않지만 물아닌 용매에서는 쉽게 녹으므로 요오드의 물아닌 용액을 만들어 polarography, chronopotentiometry, cyclic voltammetry, controlled potential-coulometry 등의 전기화학적 방법을 이용하여 반응성을 검토하여 보았다. 전극조건을 다르게 하였을 때의 반응과정을 관찰하기 위하여 적하수은전극에 의한 polarograph 법을 사용하였고 백금, 금 그리고 백금아말감전극을 chronopotentiometry 용(用) 작업전극으로써 알맞게 제작하여 chronopotentiogram 을 얻어 반응성을 조사검토하였다. 또 반응과정을 더 자세히 검토하기 위하여 chronopotentiometry 에서 사용한 전극과 cell 을 그대로 이용하여 cyclic voltammogram 을 그렸다. 전기화학적 환원과정의 stoichiometry 를 알아 보고서 controlled potential coulometry 를 적용하였고 전해 생성물은 은법적 정으로써 정량하였다. 이 때 적정종말점은 전위차법으로 확인하였다.

용매가 전극반응에 미치는 영향을 여러가지 양쪽성용매와 반양성자 용매를 사용하여 비교검토하였으며 반양성자 용매에 물을 1~75 v/v % 로 첨가하면서 그 영향을 조사하였다.

실 험

시약. 용매로 사용한 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 그리고 피리딘은 E. Merk 계 특급시약을  $P_2O_5$  와  $CaH_2$  로써 환류하고 상압에서 증류하여 5~90%의 증류분만을 취하여 사용하였으며 acetonitrile(AN), dimethylformamide(DMF)<sup>12</sup> 및 dimethylsulfoxide(DMSO)<sup>13</sup>는  $CaH_2$  (5 g/l) 와 약 1 시간 환류한 후 증류하여 5~90%의 증류분을 모아 다시  $P_2O_5$  (10 g/l)를 가하여 증류하고 용매중기가 Molecular sieve 5 X 를 통과하

게하면서 천천히 증류하여 증류분의 5~90%를 실험에 사용하였다. 이 중 DMF 와 DMSO 는 감압증류하였으며 증류할때 실온에서 응고하는 것은 water jacket 와 heating band 를 사용하였다.

전해지지체로 사용한 tetraethylammoniumperchlorate(TEAP)는 Koltzoff-Coetzee<sup>14</sup>의 방법에 따라 합성 정제하여 사용하였다.

요오드의 정제는 E. Merk 계 특급시약을 승화법으로 정제하였으며 그 밖의 다른 시약은 특급품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

측정장치 및 전해용기. Polarograph 측정에는 IR-drop 자동보상장치가 있는 Yanagimoto Polarograph PA-102 와 Shimadzu Polarograph Model RP-50(3 전극형)에 Automatic Potential Corrector AIC-50(Shimadzu)를 부착시킨 장치를 사용하였으며 polarographic cell 은 Fig.1 과 같은 salt-

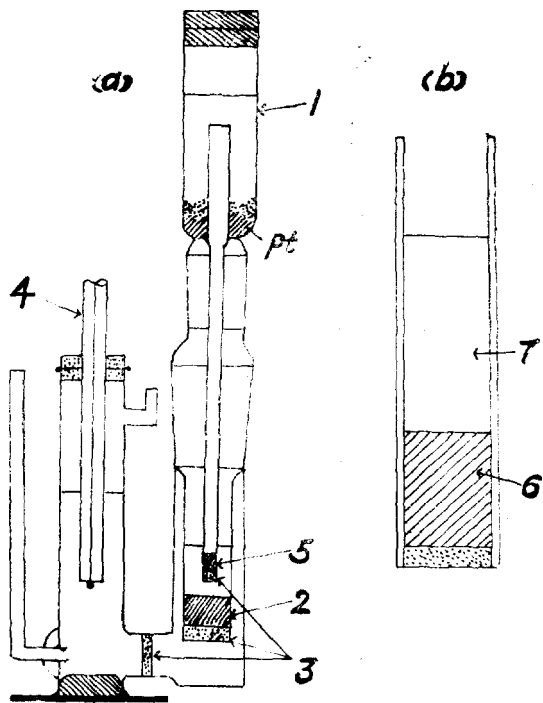


Fig. 1. Polarographic cell (a) and salt bridge components (b).

- 1. s. c. e. 2. salt bridge, 3. sintered glass disk, 4. dropping Hg electrode, 5. 3% agar agar and saturated KCl aqueous solution, 6. 3% agar agar and 0.1M TEAP solution and 7. 0.1M TEAP solution.

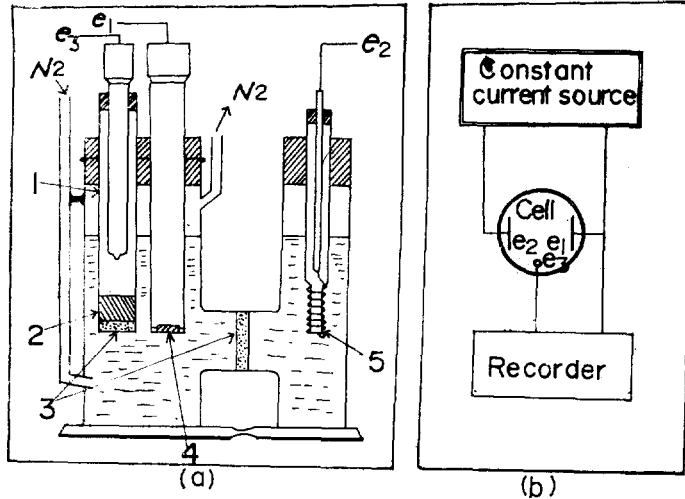


Fig. 2(a). Chronopotentiometric cell. 1. s. c. e. ( $e_3$ ), 2. salt bridge in 0.1M TEAP with agar-agar plug, 3. glass filters, 4. working electrode with Pt disk ( $e_1$ ), 5. auxiliary electrode with Pt helix ( $e_2$ ). (b) Block diagram for chronopotentiogram.

bridge를 연결한 H자 cell을 사용하였다.

Polarograph 측정시의 가전압은 Yokogawa Potable D.C. Potentiometer type-2727 로써 보정하였다. 이때 사용한 적하수은 전극의 특성은 다음과 같다.

$$t(\text{drop time}) = 3.53 \text{ sec (for } h = 75 \text{ cm)}, m = 1.88 \text{ mg/sec.}$$

Chronopotentiogram은 Beckman Electroscan 30을 사용하여 그렸다. 사용한 전해 cell은 Fig. 2와 같다.

작업전극으로는 백금, 금 및 백금아말감 전극을 사용하였다. 백금전극은 Beckman No. 39002의 disk형 전극을 사용하였으며 금전극으로는 원형의 얇은 백금판을 pyrex 유리관의 한쪽 끝에 용착시키고 표면을 #400 carborundum paper로 여러번 연마하여 순금으로 도금하여 사용하였으며 도금된 전극은 spectrograph (Shimadzu GE-340A)로 불순물이 없음을 확인하였다. 백금아말감전극<sup>15</sup>으로는 위와 같이 유리관의 한쪽 끝에 용착시켜 만든 백금판 전극을 음극으로 하고 1~2 M의 HClO<sub>4</sub> 용액으로 덮힌 Hg-pool을 양극으로 하여 3 volt의 전압을 주어서 백금판을 HClO<sub>4</sub> 용액에 담구어 충분히 분극화시킨 뒤, 백금판을 고인 수은 속에 넣어 표면에 균일하게 수은막이 형성되도록 하였다. 전극을 사용하지

않을 때에는 수은조 속에 담구어 보관하였다.

사용한 작업전극의 면적은 0.5 F KCl을 포함한 5 mF K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 수용액을 같은 조건에서 같은 전극을 사용하여 chronopotentiogram을 그려, 여기에서 얻은 data와 Sand<sup>16</sup> 식을 이용하여 결정하였다. 이때 사용한 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>의 25°C에서의 확산계수의 값은  $7.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ <sup>17</sup> 이었다.

보조전극으로는 표면적이 넓은 helix type의 백금선전극(Beckman No. 39017)을 사용하였고 기준전극은 포화칼로멜전극을 사용하였으며 시험용액과 액간접촉

전위차를 줄이기 위하여 Fig. 1과 같은 salt-bridge를 부착하여 사용하였다.

Cyclic voltametry 실험에도 multipurpose instrument인 Electroscan 30을 사용하였으며 작업전극 으로서는 chronopotentiometry에서 사용한 백금, 금, 백금아말감외에도 mercury-coated Pt wire electrode<sup>18,19</sup>를 추가하여 사용하였다. 이때 sweep rate는 100~200 mV/sec 이었다.

Controlled potential coulometry 실험에는 Fig. 3과 같이 원통형의 백금망전극을 음극으로 하고 백금선을 양극으로 하여 한쪽 끝이 sintered glass로 된 유리관에 agar-agar plug를 하여 두 극을 분리시켰다. 기준전극으로는 salt bridge를 연결한 포화칼로멜전극을 사용하였으며 전해용기는 100 ml 들이 긴 비이커를 사용하였다. 정전위장치는 Hickok Power Supply Model 5055를 사용하였다. 또 controlled potential coulometry 실험에서 전기분해시 통과된 전기량을 측정하기 위하여 Lingane type의 water coulometer를 Fig. 3과 같이 직렬로 연결하여 사용하였다.

이상의 모든 실험에는 고순도 질소를 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 산성용액과 Zn-아말감으로 평형이 된 정제용기를 통하여 산소를 제거하고 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 실리카겔층을 거쳐 최종단계로 실험용매에 통과시

켜 미리 포화시킨 후 전해용기 속으로 보내어 시험용액 속에 들어 있는 산소를 제거시켰다. 모든 실험은 Dry-box(JASCO) 속에서 수행하였고 Dry-box 내는 실험전 약 1시간 동안 Dehumidifier (JASCO Model-1)로 제습하여 상대습도가 항상 10% 이하로 되게 하였다. 상자 속에는 실리카겔과  $P_2O_5$ 를 별도로 비치해 두었다. 또 Dry-box 내의 온도는 Temperature regulator (Shimadzu Thermister Temperature Regulator Type STR-22)와 가온장치로 적외선등을 사용하여 항상  $25 \pm 0.2^\circ C$ 로 항온이 되게 하였다.

**결과 및 고찰**

**Polarography.** 양쪽성용매와 반양성자용매를 포함한 몇가지 물아닌 용매에 요오드를 1~5 mF 되도록, 또 지지전해질로 TEAP를 0.1F 되도록 용해하여 Yanagimoto Polarograph PA-102로 직류 및 교류의 polarogram을 그렸다. Fig. 4는 메탄올에서의 요오드의 환원파이며, Fig. 5와 Fig. 6은 AN 및 DMF에서의 요오드의 환원파를 나타냈다. 이들 polarogram의 결과로 미루어 양쪽성용매(메탄올, 에탄올, 이소프로판

올, 피리딘)속에서는 요오드의 환원파가 1개이었다. 그러나 반양성자용매(DMF, DMSO, AN, sulforane, 아세톤 및 메틸에틸케톤)에서는 2개의 환원파가 나타났다.

이들 결과는 요오드가 양쪽성용매에서는  $I_2 \rightarrow I^-$ 의 1단계 환원경로를 취하며 반양성자용매에서는  $I_2 \rightarrow I_3^- \rightarrow I^-$ 의 2단계 환원경로를 취하

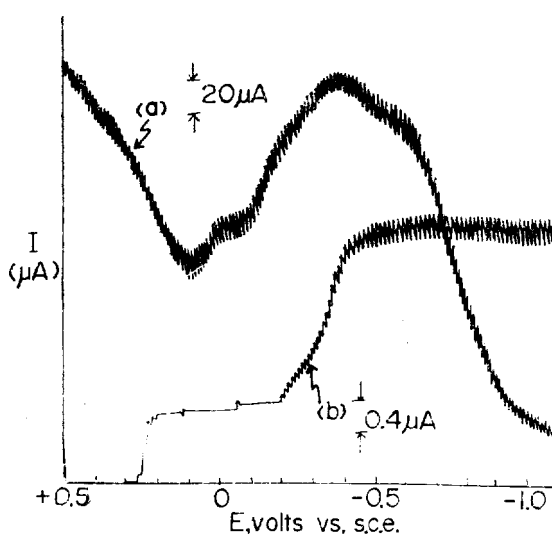


Fig. 4. AC(a) and DC(b) polarograms of 1.0 mF  $I_2$  in 0.1 F  $NaClO_4$ , methyl alcohol solution.

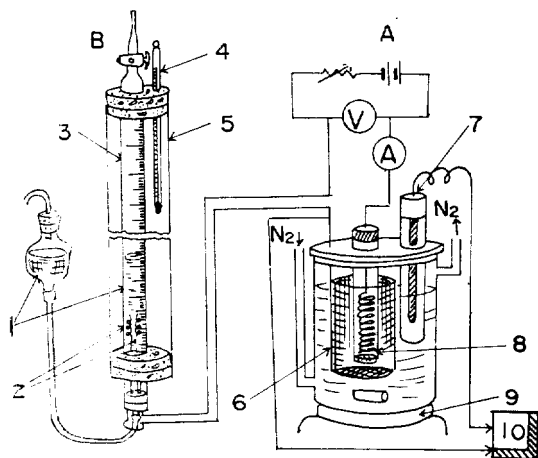


Fig. 3. Apparatus for controlled potential coulometry. A: Electrolysis cell, B: Water coulometer 1. 0.5M  $K_2SO_4$  solution, 2. Pt wire electrode, 3. Buret, 4. Thermometer 5. Water jacket 6. Cathode Pt(gauze), 7. S. C. E. with salt bridge, 8. Anode(Pt). 9. Magnetic stirrer, 10. Potentiometer.

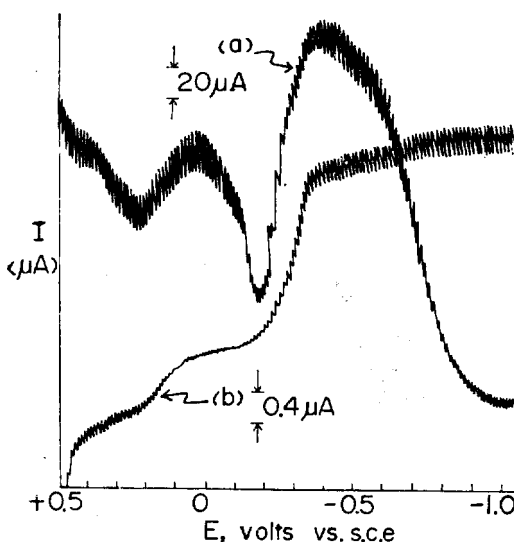


Fig. 5. AC(a) and DC(b) polarograms of 1.0 mF  $I_2$  in 0.1 M TEAP acetonitrile solution.

계 됨을 암시한다. 여러가지 용매 속에서의 요오드의 환원에 있어서, 수은주 높이에 따른 확산전류를 측정할 결과 Fig. 7 과 Table 1에서 알 수 있듯이 모든 가전압 범위에서 확산 지배적인을 알았다.

또 직류 polarogram 으로부터 확산전류값( $i_d$ )를 구하여 가전압( $E$ )에 대하여  $\log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$  를

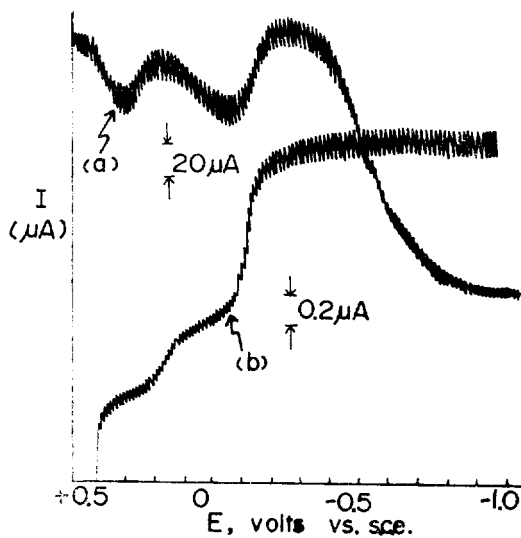


Fig. 6. AC(a) and DC(b) polarograms of 1 mM  $I_2$  in 0.1 F TEAP dimethylformamide solution.

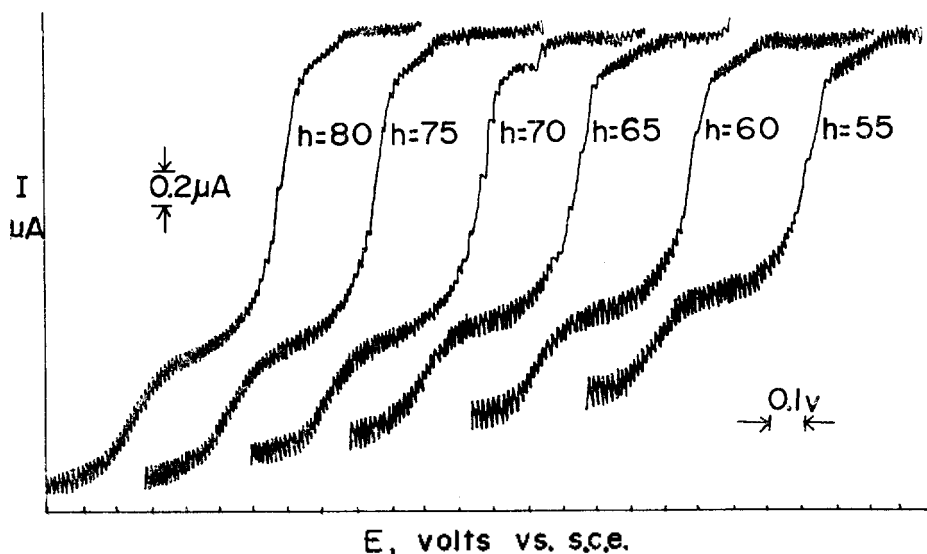


Fig. 7. Influence of mercury head ( $h$ ) for 1.0 mM  $I_2$  in 0.1 F TEAP DMSO solution (initial volt; +0.1 volt vs. s. c. e.).

도시 해 본 결과 Fig. 8 과 같이 메틸에틸케톤을 제외한 모든 용매에서 적선성이 성립됨을 알았다.

Fig. 8 의 plot로부터 각각의 기울기를 구하고 이 값으로부터 각 환원과정의 가역성의 정도와 환원반응에 관여한 전자수를 추정하였다. Table 2 는 여러가지 용매속에서의 요오드의 환원에 대한 직류-polarogram 에서 얻은 반파전위 ( $E_{1/2}$ ) 와 확산전류 ( $i_d$ ), 그리고 교류 polarogram 에서 얻은 피이크전압 ( $E_p$ ) 과 피이크전류 ( $i_p$ ) 를 나타내었다.

이상의 polarography 실험에서 양쪽성용매에서는  $I_2 \xrightarrow{e} I^-$  의 1 전자 1 단계의 가역성이 적은 환원경로를 거치며 반양성자용매에서는  $I_2 \xrightarrow{e} I_3^- \xrightarrow{2e} I^-$  의 1 전자 및 2 전자의 2 단계의 가역성이 꽤 좋은 환원경로를 거치게 됨을 알 수 있다. 그러나 반양성자 용매중에서 sulforane 은 점성 (10,330 cp) 이 큰 용매이므로 요오드의 환원이 2 단계를 거치기는 하나 이 용매속에서의 요오드의 이동속도가 느리기 때문에 극히 낮은 피이크 전류를 나타내었고 가역성도 많이 떨어짐을 볼 수 있었다. 또 아세톤을 용매로 사용했을 경우, 제 2 파의 한계전류를 지나 적은 극대파가 생겼다.

Table 1. Relation between  $i_d$  of 1.0 mF I<sub>2</sub> and effective pressure( $h$ ) on D. M. E.

$h$ (cm)	Ethyl alcohol	Acetonitrile ( $i_d/h^{1/2}$ )		Dimethyl formamide		Pyridine
		1st step	2nd step	1st step	2nd step	
80	0.214	0.034	0.141	0.066	0.133	0.140
75	0.212	0.035	0.142	0.052	0.133	0.141
70	0.208	0.034	0.143	0.061	0.129	0.140
65	0.211	0.035	0.144	0.060	0.125	0.140
60	0.212	0.033	0.143	0.060	0.125	0.143
55	0.211	0.034	0.140	0.059	0.122	0.142

Table 2. Polarographic properties of 1 mF I<sub>2</sub> in various solvents at 25±2 °C.

Solvent	Supporting electrolyte (0.1F)	$E_{1/2}$ (V vs. s. c. e.)	$E_p$	Reciprocal slope*	Remark
Methylalcohol	NaClO <sub>4</sub>	-0.36	-0.41		Irreversible wave
Ethylalcohol	NaClO <sub>4</sub>	-0.37	-0.44		Irreversible wave
Isopropylalcohol	NaClO <sub>4</sub>	-0.39	-0.50		
Pyridine	TEAP*	-0.51	-0.52		Irreversible wave
Acetone	TEAP	-0.03	-0.05		Small max. after $i_c$
		-0.57	-0.64		
Methylethyl ketone	TEAP	-0.08	-0.11		Very steep Very steep, S-shape
		-0.96	-0.62		
Sulfolane	TEAP	+0.05	+0.30		Small $i_p$ Small $i_p$ , highly irrev.
		-0.44	-0.52		
Acetonitrile	TEAP	-0.05	-0.15	0.054	
		-0.41	-0.56	0.031	
Dimethylformamide	TEAP	-0.14	-0.10	0.074	
		-0.44	-0.56	0.035	
Dimethylsulfoxide	TEAP	-0.22	-0.37	0.065	
		-0.43	-0.57	0.032	

\*TEAP; Tetraethyl ammonium perchlorate

\*\*reciprocal slope from plots of  $E$  vs.  $\log \frac{i_d - i}{i}$

Fig. 9는 용매에 대한 물의 영향을 관찰하기 위하여 DMF에 용적퍼센트로 첨가량을 증가시키면서 요오드의 교류 polarogram의 변화를 나타내었다.

DMF 용매에 물의 첨가량이 증가함에 따라 1 단계의 환원파의 파고가 차차 줄어들며 1 파와 2 파의 간격이 가까워지다가 물의 첨가량이 약 50 v/v %를 넘어서면 제 1 파는 완전히 없어지고, 그 결과 2 단계의 환원과정이 1 단계의 환원과정으로 변함을 알 수 있다. 이것은 반양성

자용매가 물을 첨가하므로써 양쪽성용매의 성질로 차차 변화함을 뜻하는 것이다.

**Chronopotentiometry.** 양쪽성용매와 반양성자용매 속에서의 요오드의 전기화학적 환원을 Fig. 2와 같은 3전극계로 구성된 chronopotentiometry 장치를 이용하여 작업전극으로 백금, 금, 백금아말감전극등을 사용하여 chronopotentiogram을 그려 더 자세히 검토했다. 지지 전해질만을 녹인 용액으로 전류밀도 50~400  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 범위에서 전위-시간 곡선을 그려 Fig. 10 b에

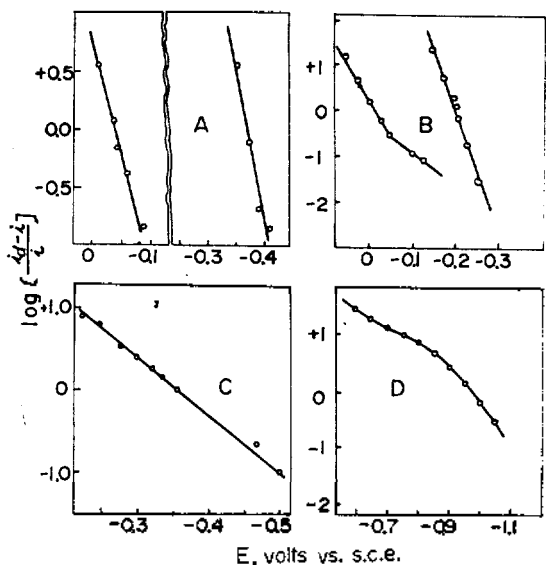


Fig. 8. Plots of  $E$  vs.  $\log \frac{i_d - i}{i}$  (from different polarographic data of various solvents).

A: Acetonitrile, B: Dimethylsulfoxide,  
C: Ethylalcohol, D: Methylethyl ketone.

표시했다. 각 용매 및 전극을 사용하여 지지전해질만의 전위-시간곡선을 얻어 적용 가능한 전류밀도의 값을 얻고 지지전해질 및 전극 자체의 영향을 확인하였다.

요오드의 AN (Fig. 10a), Acetone (Fig. 11) 메틸알코올 (Fig. 12) 용매에서의 Chronopotentiogram 을 얻었다.

요오드의 환원에 대한 용매의 영향은 polarographic data 에서와 같이 양쪽성용매에서는 1개의 파가 나타났으며 반양성자용매에서는 2개의 파가 나타났다. 또 금과 백금전극에서의 요오드의 환원과정의 차이는 백금전극에서 보다 금전극에서의 환원반응이 더 높은 전류를 필요로 하였다. 이것은 백금전극에서  $I_2$  가 보다 활성화되기 쉽다는 것을 뜻하는 것이다. Chronopotentiogram 에서 여러 단계의 전류에서의 전이시간 ( $\tau$ )를 구하고 Sand의 식 ( $i\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D^{1/2} C}{2}$ )을 써서 전극면적을 구하여 chronopotentiometric constant ( $i\tau^{1/2}/AC$ )를 얻어서 Table 3에 표시했다.

전극면적의 계산에는 0.5F KCl을 포함한 5mF

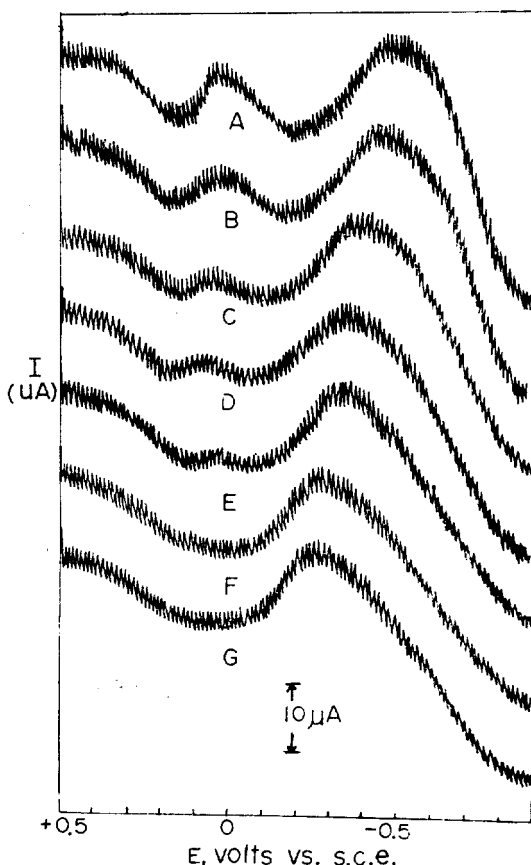


Fig. 9. AC polarograms of 1.0 mM  $K_3Fe(CN)_6$  in DMF contained 0.10 F TEAP. (A): water free, (B): 1% water-added, (C): 25% water added, (D): 33.3% water added, (E): 50% water-added, (F): 67% water added, (G): 75% water added.

$K_3Fe(CN)_6$  수용액의 chronopotentiogram 을 같은 실험조건에서 그려 전이시간을 얻고, 기지의 확산계수값 ( $D_{K_3Fe(CN)_6, H_2O} = 7.67 \times 10^{-6} cm^2/sec$ )을 Sand식에 대입하여 구하였다. Table 3의 각 용매와 각 전극에서의 chronopotentiometric constant 가 거의 일정한 값을 보여 줌으로 환원과정은 모두 확산지배적이라고 할 수 있다.

단일물질이 몇 단계의 연속적인 반응경로를 가질 때, 각 단계의 전극과정이 확산지배적이라면 제 1단계는 Sand식에 의하여 다음과 같이 성립된다<sup>21</sup>.

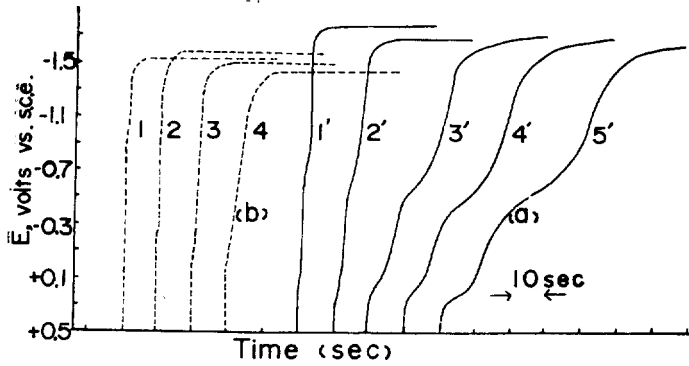


Fig. 10. Chronopotentiograms for 1.0 mF I<sub>2</sub> and 0.10 F TEAP Acetonitrile solution at 25°C at various currents. (a) 1m F I<sub>2</sub>+0.1F TEAP(solid line), (b) 0.1F TEAP only(dot line). (current, 1; 50μA, 2; 30μA, 3; 20μA, 4; 18μA, 5; 16μA.)

여 요오드의 농도와 전류밀도를 바꾸어 가면서  $\frac{n_1+n_2}{n_1}$  값을 구하여 Table 3에 표시했다.  $\frac{n_1+n_2}{n_1}$ 의 평균값이 2.70이었다. 이 값은 이론값인 3에 가까운 값이다. 즉 AN 속에서의 환원과정은 chronopotentiometric data에서도 I<sub>2</sub> → I<sub>3</sub> → I<sub>2</sub>의 경로로 진행함을 알 수 있다.

환원과정의 kinetic parameter  $\alpha n_a$ 를 구하기 위하여 irreversible chronopotentiogr-

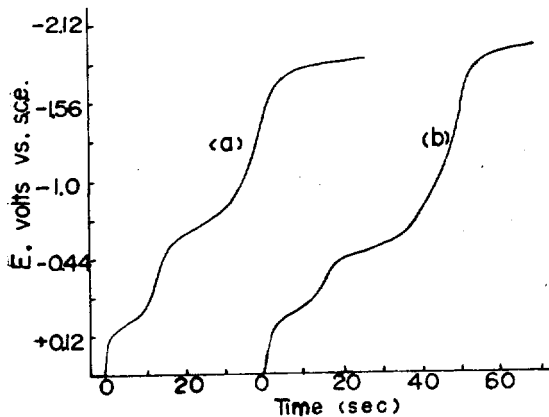


Fig. 11. Cathodic Chronopotentiograms for 1.0 mF I<sub>2</sub> and 0.1 F TEAP in Acetone (a) Pt electrode: current, 40 μA (b) Au electrode: current, 70 μA

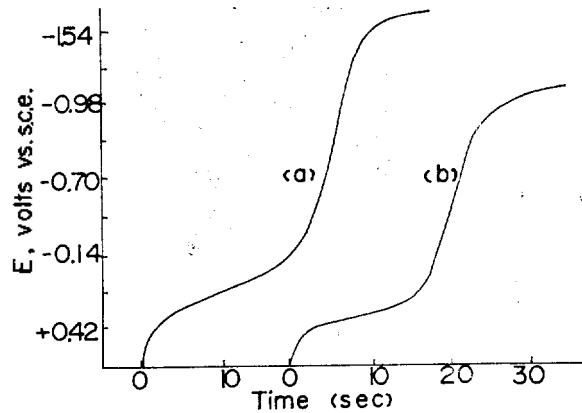


Fig. 12. Cathodic chronopotentiograms for 2.0 mF I<sub>2</sub> and 0.1 F-TEAP in methyl alcohol. (a) Au-electrode; current, 60 μA, (b) Pt-electrode; current, 30 μA

$$i\tau_1^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D^{1/2} C}{2} \quad (1)$$

한편 2 단계의 환원과정을 거칠 때는 첫파의 전이시간( $\tau_1$ )과 둘째 파의 전이시간( $\tau_2$ )의 합이 제곱근이 (1)식과 같이 성립된다.

$$i(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D^{1/2} C}{2} (n_1 + n_2) \quad (2)$$

식(1)과 (2)에서

$$\frac{i(\tau_1 + \tau_2)^{1/2}}{i\tau_1^{1/2}} = \frac{n_1 + n_2}{n_1} \quad (3)$$

AN 용매속에서 백금과 백금아말감전극을 사용하

am에 대한 Delahay-Berzins<sup>22</sup>의 유도식을 이용하였다.

$$E = \frac{2.3 RT}{\alpha n_a} \log \frac{F A C^\circ K f h^\circ}{i} + \frac{2.3 RT}{\alpha n_a} \log \left[ 1 - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right] \quad (4)$$

단,  $\alpha$ : transfer coefficient,  $t$ : electrolysis time,  $n_a$ :  $n_0$  of electrons,  $K f h^\circ$ : heterogeneous formal rate constant.



Table 3. Chronopotentiometric data of reduction of  $I_2$  at Pt and Pt-amalgam electrode.  
(Electrode areas: Pt; 0.188 cm<sup>2</sup>, Pt-amalgam; 0.353 cm<sup>2</sup>)

A. In Acetonitrile solution containing 0.10 F TEAP at Pt electrode.

(mM/l)	$i$ (mA)	$it_1^{1/2}/AC$ (mA·sec <sup>1/2</sup> ·mM <sup>-1</sup> ·cm)	$it^{1/2}/AC$	$(n_1+n_2)/n_1$ observed
0.99	0.034	0.233	0.538	2.67
—	0.024	0.209	0.538	2.78
—	0.012	0.203	—	—
1.98	0.054	0.217	0.538	2.68
—	0.044	0.194	0.521	2.68
—	0.034	0.197	0.520	2.70
—	0.021	0.213	—	—
—	—	AV 0.209	AV 0.531	AV 2.70

B. In Methyl alcohol solution containing 0.10 F TEAP at Pt electrode and Pt-amalgam electrode.

$I_2$ Concn (mM/l)	Pt		Pt-amalgam	
	$i$ (mA)	$it^{1/2}/AC$	$i$ (mA)	$it^{1/2}/AC$
0.99	0.015	0.200	0.025	0.231
—	0.018	0.198	0.035	0.236
—	0.020	0.201	0.045	0.239
1.98	0.025	0.197	0.065	0.246
—	0.045	0.198	0.085	0.247
—	0.065	0.196	0.095	0.241
2.99	0.035	0.195	0.085	0.245
—	0.045	0.194	0.095	0.245
—	—	AV 0.197	—	AV 0.241

요오드의 환원에 대하여 농도와 전극을 달리 하면서 각 용매에서의 chronopotentiogram을 그려 전이시간( $\tau$ )을 측정하고 또 전해시간( $t$ )에 따른 전위값( $E$ )를 측정하여  $E$  vs.  $\log\left[1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right]$ 을 plot 한 결과는 Fig. 13과 같다.

백금아말감전극을 사용한 메탄올 용매에서의 경우를 제외하고는 모두 좋은 직선성을 나타내었다. 이 직선의 기울기로부터  $\alpha n_2$ 를 구하고,  $t=0$ 에서의 전위  $E(t=0)$ 값과 사분파전위( $E_{1/4}$ )을 Table 4에 표시했다.

AN 용매에서 작업전극으로 백금을 사용하여 요오드를 환원했을 때, 첫 단계에서의  $\alpha n_2$ 의 값은 0.78이었고 둘째 단계에서의  $\alpha n_2$ 의 값은 0.67이었다. 각 단계의 관여 전자수(첫째 단계 : 1

개, 둘째 단계 : 2개)를 고려해 볼 때 두 단계의 환원과정은 가역성이 좋지 못함을 알 수 있다. 한편 메탄올 용액에서의 요오드의 환원과정도 백금전극을 사용했을 때,  $n_2$ 의 값은 0.3이었고 백금아말감전극을 사용했을 때의  $\alpha n_2$ 의 값은 0.38이었으므로 모든 전극에서 가역도가 많이 떨어짐을 알 수 있다.

요오드 환원에 있어서 백금전극과 백금아말감전극의 차이도 아세톤(Fig. 11)에서나 메탄올(Fig. 12)에서도 백금아말감전극에서의 환원이 백금전극에서 보다 더 많은 전류밀도를 필요로 함을 알 수 있었다. Table 4에서 알 수 있듯이 요오드의 사분파전위( $E_{1/4}$ )가 백금전극에서는 +0.062 V이며, 백금아말감전극에서는 -0.145V

vs. s.c.e.이었다. 즉 백금전극에서 보다 더 음전위에서 환원이 일어남을 알게 된다. 이것은 요오드의 환원이 백금전극에서 더욱 쉽다는 것을 나타내어 주며 즉, 백금전극에서 요오드가 보다 활성화되기 쉬움을 알 수 있다.

이상의 chronopotentiometric data를 종합하면 양쪽성용매에서의 요오드의 환원은 polarography에서와 같이 1전자 1단계의 환원과정을 보였고 반양성자용매에서는 1전자와 2전자의 2

단계의 환원과정을 보였으며 가역성은 두 용매에서 모두 좋지 못했다. 그리고 백금전극에서의 요오드의 환원이 백금아말감전극에서 보다 쉽게 일어남을 알 수 있었다.

**Cyclic Voltammetry.** 요오드의 AN 및 메탄올에서의 환원과정을 sweep rate 100~200mV로 하고 작업전극으로 백금과 백금아말감전극을 사용하여 cyclic voltamogram을 그려 Fig. 14에 표시했다. 메탄올 용매에서는 산화 및 환원의 양

과정에서 1단계의 파를 보였으며 AN에서는 산화 및 환원의 양과정에서 2단계의 파를 보였다. 그리고 AN에서 둘째 피크가 첫째 피크의 약 2배가 되는 것은, 둘째 반응단계에 관여한 전자수가 첫째 단계에 관여한 전자수의 2배가 됨을 암시한다. 이상의 cyclic voltammetry에서의 결과는 앞의 polarography 및 chronopotentiometry에서 얻은 결과와 같이 요오드의 전기화학적 환원과정은 양쪽성용매에서는 1전자 1단계이며 반양성자용매에서는 1전자와 2전자의 2단계임을 다시 확인하

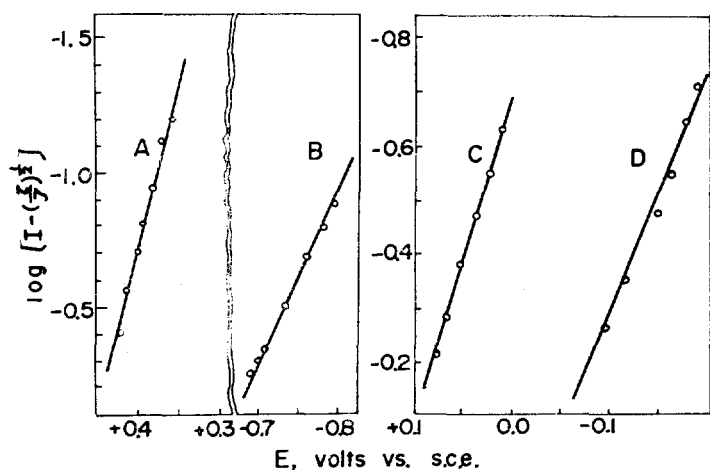


Fig. 13. Plots of  $\log\left[I - \left(\frac{t}{r}\right)^{1/2}\right]$  vs.  $E$  for the reduction of  $I_2$  in 0.1 F TEAP Acetonitrile solution (A; 1st step. B; 2nd step with Pt) and in 0.1 F  $NaClO_4$  methyl-alcohol solution (C; at Pt electrode. D; at Pt-amalgam electrode).

Table. 4 Analysis of chronopotentiometric reduction waves for  $I_2$  at  $t=25\pm 0.2^\circ C$ . Electrode areas: Pt; 0.188  $cm^2$ , Au; 0.352  $cm^2$

A. In acetonitrile solution containing 0.10 F TEAP at Pt-electrode.

	$i$ (mA)	$an_a$	$\frac{E_{t=1/4}}{E(t=0)}$ (V. vs. s.c.e.)
1st. step	0.027	0.78	+0.425
2nd. step	0.040	0.67	-0.724

B. In methyl alcohol solution containing 0.10 F  $NaClO_4$  at Pt and Pt-amalgam electrode.

at Pt	0.04	0.38	+0.062
at Pt-amalgam	0.05	0.37	-0.145

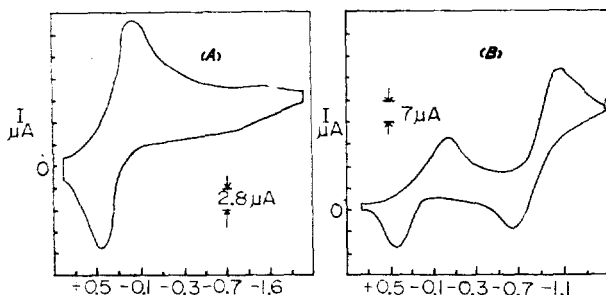


Fig. 14. Cyclic voltammograms of 1.9 mM  $I_2$  in 0.1 M  $NaClO_4$  methyl alcohol solution (A), and in 0.1 M TEAP acetonitrile solution (B) at Pt disk electrode (sweep rate 0.02 volt per sec).

Table 5. Controlled potential coulometric results of  $I_2$  in methyl alcohol solution<sup>a</sup>.

$I_2$ concn. (mM)	Yield (%) <sup>b</sup>	$n_{app}$
1.0	98.45	0.89
4.0	97.82	0.92

<sup>a</sup>. The solution was 50 ml of methyl alcohol containing 0.10 M  $NaClO_4$ , the cathode was a platinum gauze and anode was a platinum wire isolated by a sintered-glass disk and an agar agar plug electrolysis time; 5~6 hrs.

<sup>b</sup>. moles product / moles starting material.

여 준다.

**Controlled Potential Coulometry.** Fig. 3의 장치를 이용하여 메탄올 용매 속에서 백금망전극을 음극으로 하여 요오드의 메탄올에서의 환원전위보다 훨씬 음전위인  $-1.0 V$  vs. s.c.e.의 일정전압을 주어 요오드를 전기분해하였다. 이때 전해용기 속에 통과한 전기량은 Fig. 3과 같이 정전위 분해장치와 직렬로 연결한 Lingane type<sup>19</sup>의 water coulometer로 측정하였다. 또 음극에서 전기분해된 물질의 확인과 정량은 1.0 mM의  $AgNO_3$  표준용액을 사용한 전위차적정법으로 수행하였다. 적정에 소비된  $AgNO_3$ 의 용적과 통과한 전기량을 측정하여 메탄올 용매내에서의 요오드의 환원에 관여한 전자수를 계산하여 Table 5에 표시했다.

이상 polarography, chronopotentiometry, cyclic voltammetry 및 controlled potential coulometry 등의 여러가지 전기분석적 방법을 이용하여 요오

드의 여러가지 용매속에서의 환원과정을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

## 결론

양쪽성용매에서의 요오드의 환원은  $I_2 \xrightarrow{e^-} I^-$ 의 1전자 1단계의 환원과정을 거치며, 반양성자용매에서는  $I_2 \xrightarrow{2e^-} I_3^- \xrightarrow{e^-} I^-$ 의 1전자와 2전자의 2단계 환원과정을 거친다.

이들 환원과정은 모두 확산

지배적이기는 하나 가역성이 좋지는 않았다. 반양성자 용매에서의 2단계 환원과정은 물을 약 50 v/v % 이상 첨가할 때 1단계의 환원과정으로 줄어들었다. 그리고 전극물질이 환원에 미치는 영향은  $Pt > Au > Pt$  amalgam의 순서로 요오드 환원파의 모양이 좋았고 같은 순서로 환원이 쉬웠다(즉, 낮은 전류밀도에서 환원반응이 일어났다). 또 AN과 메탄올에서의 요오드의 확산계수는 다음과 같았다.

$$D_{I_2}^{AN} = 5.96 \times 10^{-6}, \quad D_{I_3^-}^{AN} = 9.63 \times 10^{-6},$$

$$D_{I_2}^{MeOH} = 5.30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

## 인용문헌

1. I. M. Kolthoff and J. Jordan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1571 (1953).
2. F. C. Anson and J. J. Lingane, *ibid.*, **79**, 1015 (1957).
3. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *ibid.*, **79**, 1582 (1957).
4. A. I. Popov and D. H. Geske, *ibid.*, **80**, 1341 (1958).
5. I. M. Kolthoff and Y. Okinaka, *ibid.*, **83**, 47 (1961).
6. R. N. Adams and J. H. McClure and J. B. Morris, *Anal. Chem.*, **30**, 471 (1958).
7. P. Delahay and J. E. Strassner, *J. Amer. Chem.*

- Soc.*, **73**, 5219(1951).
8. F. Secco and M. Venturini, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochemistry*, **54**, 351(1974).
9. B. Jaselskis and J.L. Huston, *Anal. Chem.*, **43**, 581(1971).
10. J. F. Coetzee, *Pure and Applied Chemistry*, **13**, 429(1966).
11. J. F. O'Donnel, J. T. Ayres and C. K. Mann, *Anal. Chem.*, **37**, 1161(1965).
12. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr. and H. Smagowski, *Anal. Chem.*, **42**, 1622(1970).
13. T. B. Reddy, *Pure and Applied Chemistry*, **27**, 459(1971).
14. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem Soc.*, **79**, 870(1957).
15. C. M. Pak and W. M. Gulick, *Electrochimica Acta.*, **18**, 1025(1973).
16. H. J. S. Sand, *Phil. Mag.*, **1**, 45(1901).
17. M. Stackelberg, M. Pilgram and V. Toome, *Z. Elektrochem.*, **57**, 342(1953).
18. T. M. Marple and L. B. Rogers, *Analyst Chem.*, **25**, 1351(1953).
19. S. A. Moros, *ibid.*, **34**, 1584(1962).
20. J. J. Lingane, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 916(1945).
21. J. Berzins and P. Delahay, *ibid.*, **75**, 4205(1953).
22. P. Delahay and J. Berzins, *ibid.*, **75**, 2486(1953).