

О КИНЕТИКЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ. I

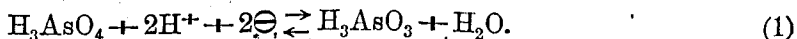
А. Л. Ротинян

Ленинградский индустриальный институт

Уже давно в литературе имеется описание ряда замедленных электрохимических процессов. К их числу относятся как типичные реакции перехода иона металла из электрода в раствор, так и более сложные окислительно-восстановительные процессы.¹

Потенциалы таких процессов устанавливаются лишь через некоторый промежуток времени, а в некоторых случаях практически не достигают своих равновесных значений. Замедленность достижения равновесных потенциалов окислительно-восстановительных систем, как указывают Льюис и Рендалл,² присуща, как правило, тем электродным процессам, которые связаны с изменением содержания кислорода у аниона.

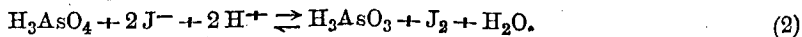
К числу таких процессов относится и электрохимический процесс As^{5+}/As^{3+} , который может быть выражен уравнением:



Лоимаранта,³ первый исследовавший эту реакцию, показал, что на платиновом электроде, погруженном в слабо-подкисленные растворы смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот, постоянные во времени потенциалы не устанавливаются.

Далее Лоимаранта показал, что достижение равновесия между электродом и раствором можно ускорить, если добавить к смесям H_3AsO_4 и H_3AsO_3 небольшое количество пода.

По Лоимаранта, при добавлении к подкисленному раствору мышьяковой и мышьяковистой кислот металлического иода или же KJ , между соединениями мышьяка и иодом быстро устанавливается равновесие:



А так как иодный электрод дает устойчивые и воспроизводимые потенциалы, то, следовательно, измеряя по существу потенциалы иодного электрода, мы тем самым получаем значения недостижимых практически потенциалов смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот, так как очевидно, что в состоянии равновесия потенциалы мышьякового и иодного электродов равны друг другу.

Гоард и Райдил,⁵ исследовавшие потенциалы смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот в крепком растворе карбоната, нашли, что при добавлении к раствору небольших количеств ионов цинка можно получить постоянные во времени и воспроизводимые значения потенциалов. Однако сами же авторы не уверены в том, что полученные потенциалы являются равновесными.

Аналогичный прием ускорения замедленных электрохимических реакций путем добавления к электролиту посторонних веществ, получивших название медиаторов потенциала, ускорителей электродных процессов, деполаризующих катализаторов, посредников или передатчиков потенциала (*Potentialvermittlern*), был применен также Иле,⁶ Тилем,⁷ Кюстером,⁸ Лютером,⁹ Ганом,¹⁰ Вурмзером и Гелозо,¹¹ Тараан¹² и др.

Попытку теоретического разъяснения явления ускорения электродных процессов на индифферентных электродах при помощи передатчиков потенциала предприняли Лютер¹³ и Абегг.¹⁴

Систематическую критику работы Лоимаранта предпринял Лютер.¹³ Лютер считает необоснованным только по постоянству потенциалов во времени судить о наступлении истинного равновесия и считать полученные значения потенциалов отвечающими свободной энергии реакции. Пример хотя бы кислородного электрода легко убеждает в этом.

Для окончательного суждения о данных Лоимаранта последние необходимо, следовательно, подвергнуть теоретической обработке. Лютер, во-первых, сопоставил экспериментальные данные Лоимаранта с вычисленными в широком

интервале концентраций при помощи формулы Нернста—Петерса и, во-вторых, сравнил полученную из химических данных величину нормального потенциала с рассчитанной на основании опытов Лоймаранта.

Ход рассуждений Лютера был следующий.

Как и всякий потенциал окислительно-восстановительного процесса, потенциал (1) подчиняется уравнению Нернста—Петерса, которое в данном случае принимает вид:

$$E_h = E_{h0} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{H_3AsO_4} \cdot C_{H^+}^2}{C_{H_3AsO_3}} \quad (8)$$

Здесь $C_{H_3AsO_4}$ и $C_{H_3AsO_3}$ — концентрации недиссоциированных „остатков“ кислот, C_{H^+} — общая концентрация ионов водорода.

Для того чтобы сопоставить экспериментально наблюдаемые изменения потенциалов Лоймаранта с вычисленными по формуле (8), необходимо определить концентрации реагентов, стоящие под знаком логарифма.

Для этого Лютер при помощи соответствующих констант диссоциации определял концентрации недиссоциированных „остатков“ кислот и ионов водорода каждой кислоты в отдельности. Общая концентрация ионов водорода определялась как сумма концентраций, полученных в результате диссоциации каждой из кислот.

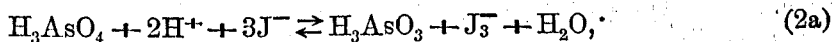
Подставив определенные таким образом концентрации H_3AsO_4 , H_3AsO_3 и H^+ в (8), Лютер нашел полное несоответствие данных Лоймаранта с теорией.

Однако, как легко заметить, только что приведенный ход расчета в принципе неправилен и, следовательно, не может быть принят во внимание при оценке данных Лоймаранта. Действительно, хорошо известно, что прибавление к электролиту другого электролита с общим ионом изменяет диссоциацию обоих электролитов.

Очевидно, недопустимо при одновременном наличии нескольких электролитов с общим ионом вычислять степени диссоциации каждого из них в отдельности и затем, суммируя одноименные ионы, получать их общую концентрацию. Правда, в случае, когда растворы электролитов изогидричны друг другу, степень электролитической диссоциации каждого из них не меняется от прибавления другого электролита, и, следовательно, в этом частном случае метод расчета Лютера был бы справедлив.

Однако условие изогидричности в опытах Лоймаранта явно не соблюдается.

Для сравнения между собой величин нормального потенциала Лютер предложил воспользоваться реакцией:



подробно изученной Ребуком¹⁵ и позднее Вашбурном и Страханом.¹⁶

По данным Ребука, в пересчете Лютера константа этой реакции:

$$K = \frac{C_{H_3AsO_4} \cdot C_{H^+}^2 \cdot C_{J_3^-}}{C_{H_3AsO_3} \cdot C_{J_3^-}} \quad (4)$$

при 25° равна 0.06—0.08, а, по более новым данным Вашбурна и Страхана, при этой же температуре — равна 0.055 в широком интервале концентраций.

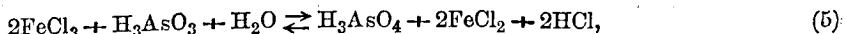
При помощи значений константы (4) и величины нормального потенциала иодион триодионного электрода получим для нормального потенциала As^{5+}/As^{3+} в водородной шкале величину +0.576 V, в то время как из трех опытов Лоймаранта нормальный потенциал рассчитывается равным 0.514; 0.486; 0.497 V. Легко заметить значительное расхождение с вычисленным из константы равновесия потенциалом, а также непостоянство E_0 , полученного из чисел Лоймаранта.

Резюмируя критические замечания Лютера, можно согласиться с его выводом о необратимости потенциалов Лоймаранта. Это же подтверждает и просто внимательное рассмотрение данных двух серий опытов, опубликованных в разных местах.^{3, 19}

Так, например, в опытах 2³ и 5¹⁹ отношения концентраций H_3AsO_4 к H_3AsO_3 одно и то же, тогда как концентрации серной кислоты относятся как 2:1. Следовательно, согласно формуле (3), потенциал в опыте 2 должен быть более электроположителен, чем в опыте 11. Лоимаранта же для обоих случаев дает в точности совпадающие величины $E_h = +0.5450$. Остальные опыты, как легко заметить, также неудовлетворительно укладываются в формулу (3).

Ферстер и Прессприх⁴ нашли, что можно получить потенциалы, удовлетворяющие всем требованиям обратимости, если вести опыты с добавкой КЛ в более кислом растворе, чем это было в опытах Лоимаранта. Авторы считают, что в условиях опытов Лоимаранта при малых концентрациях ионов водорода равновесие между мышьяковой и мышьяковистой кислотами и иодом вообще не наступает, а получаются лишь некоторые стационарные состояния, благодаря которым Лоимаранта и получал постоянные во времени и воспроизводимые, но не равновесные, потенциалы. Определенный авторами нормальный потенциал ($E_0 = +0.574 \text{ V}$) прекрасно согласуется с вычисленной величиной Лютера.

Еллинек и Виноградов,¹⁷ изучая реакцию



определили константу этой реакции при 127 и 107° и экстраполяцией получили:

$$K'_{17^\circ} = \frac{C_{\text{H}_3\text{AsO}_3} \cdot C_{\text{FeCl}_3}^2}{C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} \cdot C_{\text{FeCl}_2}^2 \cdot C_{\text{HCl}}^2} = 2.1 \cdot 10^{-5}. \quad (6)$$

Из (6) и значения нормального потенциала $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ электрода при допущении, что концентрации FeCl_3 , FeCl_2 и HCl пропорциональны концентрациям ионов Fe^{+++} , Fe^{++} и H^+ , авторы нашли нормальный потенциал процесса (2) равным $+0.625 \text{ V}$ при 17° С.

Эта величина значительно расходится с приведенными выше данными Ферстера и Прессприха и Лютера, что, по всей вероятности, следует отнести за счет тех весьма приближенных допущений, которые были приняты авторами при расчете.

При исследовании механизма образования окислительно-восстановительных потенциалов смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот мы, естественно, столкнулись с необходимостью изучения условий, при которых устойчивые во времени потенциалы соответствуют свободной энергии химической реакции. Выяснению этих условий и посвящено настоящее сообщение.

Аппаратура и методика измерений

Измерения потенциалов мы производили при помощи компенсатора Ранса. Нуль-инструментом служил зеркальный гальванометр чувствительностью $1.1 \cdot 10^{-9} \text{ A/1 мм}$. Это давало нам возможность свободно производить измерения с точностью до 0.0001 V.

Измерения производились в водяном термостате при $25 \pm 0.05^\circ \text{ C}$.

Вспомогательный электрод употреблялся $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \frac{\text{N}}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$.

В качестве индифферентных электродов употреблялись сетчатые неплатинированные платиновые электроды Винклера.

В нашем распоряжении имелись три электрода, причем сходимость потенциалов на них была проверена специальными опытами и оказалась полной.

Электролитическая ячейка представляла собою широкую пробирку с корковой пробкой, сквозь которую проходили носик вспомогательного электрода, мешалка и вывод тока индифферентного электрода.

В большинстве опытов постоянные потенциалы устанавливались не сразу, а лишь через более или менее длительный промежуток времени. После достижения своих постоянных во времени значений потенциалы остаются неизменными в течение многих суток.

Раствор перемешивался центробежной мешалкой. Перемешивание раствора ускоряет достижение устойчивых потенциалов, но не отражается на их величине.

Для каждого опыта брался раствор, не бывший в употреблении в предыдущих опытах.

Диффузионный потенциал на границе исследуемый электролит — раствор вспомогательного электрода в наших опытах элиминирован не был, однако он практически оставался постоянным во всех опытах.

Реактивы и приготовление растворов

Для приготовления растворов мышьяковистой и мышьяковой кислот применялись полученные от Кальбаума препараты трех- и пятиокиси мышьяка. Пятиокись представляла собою белый слежавшийся порошок, хорошо растворимый в воде. Трехокись — мелкий белый порошок — нацело не растворялась в воде, даже в самых незначительных количествах.

В виду того, что растворы мышьяковой и мышьяковистой кислот весьма стойки и при обыкновенных условиях не подвержены изменениям, мы приготовили эти растворы заранее в большом количестве, а затем расходовали их по мере надобности.

Раствор мышьяковой кислоты был приготовлен непосредственным растворением точно отвешенного количества As_2O_5 . Раствор же мышьяковистой кислоты, как было указано выше, нельзя было приготовить непосредственным растворением. Поэтому нами был приготовлен насыщенный раствор H_3AsO_3 , отфильтрован от осадка, и затем его концентрация была определена титрованием по методу Джюри.¹⁸

В дальнейшем кристаллизации трехокиси мышьяка из этого раствора наблюдено не было. В щелочи оба препарата хорошо растворялись; поэтому щелочные растворы смесей As^{5+} и As^{3+} готовились непосредственно растворением в щелочи отвешенных количеств окисей мышьяка. Соляная кислота применялась нами отечественного производства марки „химически чистая“.

Щелочь (KOH) готовилась растворением твердой KOH в воде.

Препараты очистке не подвергались.

Экспериментальная часть

§ 1. Попытка получения равновесных значений потенциалов смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот в щелочной среде не увенчалась успехом.

Некоторые результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

Время с момента погружения электрода в раствор	E_h , в вольтах			
	опыт 1	опыт 2	опыт 3	опыт 4
10 мин.	+0.014	+0.033	−0.014	+0.012
12 час.	−0.003	+0.032	−0.015	+0.011
24 час.	−0.010	+0.017	−0.028	−0.004

В табл. 1 приведены результаты четырех опытов, в которых электролитом служил раствор, содержащий 3.295 г/л As_2O_5 и 3.827 г/л As_2O_3 в 1.5 н. КОН. Как видно из таблицы, в течение 24 час. не удалось получить воспроизводимых и постоянных значений потенциалов.

На рис. 1 приведены результаты еще четырех опытов, в которых электролит содержал 1.548 г/л As_2O_5 , 1.333 г/л As_2O_3 и 0.166 г/л KJ в 6 н. КОН.

В присутствии ионов поды постоянные и воспроизводимые потенциалы также не получаются. С течением времени потенциалы сдвигаются в сторону электроотрицательных значений; однако стремления кривых к сближению не замечается.

Во всех опытах электроды оказались очень чувствительными к встряхиванию, что является характерным признаком необратимости. Таким образом результаты опытов приводят к выводу, что в щелочных растворах ионы иода, повидимому, не являются передатчиками потенциала.

§ 2. В кислой среде была проведена серия опытов в 6 н. HCl (табл. 2). Раствор в этих опытах выделившимся свободным иодом был окрашен в коричневый цвет.

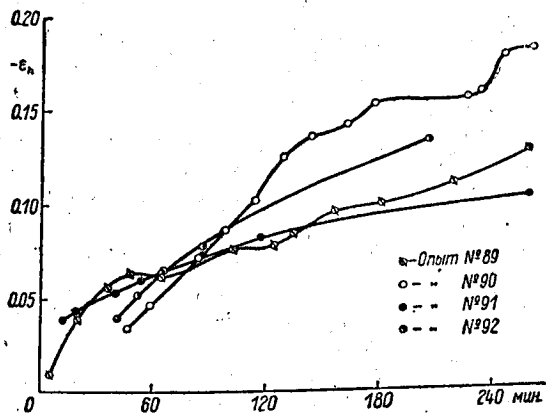


Рис. 1. Изменение во времени потенциалов смеси As^{5+} и As^{3+} в присутствии 0.001 моль/л KJ в 6-н. КОН.

по определению потенциала электрода в зависимости от состояния его поверхности. Оказалось, что катодная или анодная поляризация электрода не влияет на величину устойчивого потенциала. Как видно из табл. 4, расхождение между величинами устойчивых потенциалов на катодно-и анодно-поляризованных электродах не превышало 0.9 мВ.

Наконец, было исследовано влияние концентрации иодистого калия на потенциал электрода. Результаты опытов, приведенные в табл. 5, показывают, что потенциал электрода не зависит от концентрации иодистого калия.

На основании опытов, проведенных в кислой среде в присутствии иодистого калия, можно сделать вывод, что получающиеся в данных условиях потенциалы являются равновесными.

Настоящее сообщение является частью кандидатской диссертации

Из табл. 2 видно, что результаты наших опытов хорошо совпадают с данными Ферстера и Прессприха. Естественно, что проверка их концентрационной правильности методом Ферстера и Прессприха привела к удовлетворительным результатам, о чем свидетельствует сопоставление цифр четвертого и пятого столбцов табл. 2.

Затем была проведена серия опытов с переменным отношением концентраций H_3AsO_4 и H_3AsO_3 в 1 н. HCl. Результаты сведены в табл. 3. В этих опытах потенциалы также оказались концентрационно правильными и совпадающими с данными Ферстера и Прессприха.

Далее были поставлены опыты

ТАБЛИЦА 2

$C_{HCl} = 6.0$ м/л; $C_{KJ} = 0.001$ м/л

$C_{H_3AsO_4}$	$C_{H_3AsO_3}$	$\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}$	+ E_h по Ферстеру и Прессприху при 18° С	+ E_h наши данные при 25° С	
				эксперим.	вычислен.
0.05	0.001	50 : 1	—	0.666	0.665
0.03	0.001	30 : 1	—	0.660	0.659
0.02	0.001	20 : 1	—	0.654	0.654
0.01	0.001	10 : 1	0.642	0.644	0.645
0.001	0.001	1 : 1	0.616	0.616	$E'_0 = 0.616$
0.0001	0.001	1 : 10	0.585	0.586	0.587

ТАБЛИЦА 3

$C_{HCl} = 1$ м/л; $C_{KJ} = 0.001$ м/л

$C_{H_3AsO_4}$	$C_{H_3AsO_3}$	$\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}$	+ E_h по Ферстеру и Прессприху при 18°	+ E_h наши данные при 25	
				эксперим.	вычисленные
0.040	0.001	40 : 1	0.593	0.5956	0.5954
0.020	0.001	20 : 1	0.584	—	—
0.010	0.001	10 : 1	0.575	0.5780	$E'_0 = 0.5490$
0.008	0.001	8 : 1	0.573	—	—
0.007	0.001	7 : 1	—	0.5735	0.5735
0.004	0.001	4 : 1	0.564	0.5660	0.5664
0.001	0.001	1 : 1	—	0.5499	0.5490

ции автора, выполненной в лаборатории физической химии и теоретической электрохимии ЛИИ.

ТАБЛИЦА 4
 $C_{\text{HCl}} = 1 \text{ м/л}; C_{\text{KJ}} = 0.001 \text{ м/л}$

$\frac{C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{C_{\text{H}_3\text{AsO}_3}}$	+ E_h , в вольтах				
	40 : 1	10 : 1	7 : 1	4 : 1	1 : 1
Потенциал на наводороженном электроде	0.5955	0.5779	0.5731	0.5659	0.5495
Потенциал на окисленном электроде	0.5958	0.5780	0.5740	0.5660	0.5503

ТАБЛИЦА 5
 $C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 0.01 \text{ м/л}; C_{\text{H}_3\text{AsO}_3} = 0.001 \text{ м/л}; C_{\text{HCl}} = 1.0 \text{ м/л}$

$C_{\text{KJ}} \text{ м/л}$	0.002	0.001	0.0005	0.0003
+ E_h	0.579	0.578	0.578	0.578

Заключение

1. Были исследованы потенциалы смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот в щелочной и кислой средах.

2. Показано, что в щелочной среде равновесные потенциалы не устанавливаются.

3. В кислой среде при подборе соответствующих условий можно получить равновесные потенциалы смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот. Последнее находится в согласии с данными работы Ферстера и Прессоприха.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Förster. Elektrochemie wässriger Lösungen. 4 Aufl., 223, 1923. — 2. Льюис и Рендалл. Химическая термодинамика. ОНТИ, 524 (1936). — 3. L. Loimaranta. Z. Elektroch., 13, 33 (1907). — 4. F. Förster und Pressprich. Z. Elektroch., 33, 476 (1927). — 5. A. K. Goard and E. K. Rideal. Trans. Farad. Soc., 19, 740 (1924). — 6. K. Ihle. Z. phys. Ch., 19, 557 (1896). — 7. A. Thiel. Z. anorg. Ch., 19, 81, (1899). — 8. Küster. Z. anorg. Ch., 24, 1 (1900). — 9. R. Luther. Z. phys. Ch., 36, 400 (1901). — 10. F. L. Hahn. Z. ang. Ch., 12 (1927). — 11. Wurmser et Geloso. C. r., 186, 1842 (1928). — 12. В. Тараян. Зав. лабор., 7, 176 (1938). — 13. R. Luther. Z. Elektroch., 13, 289 (1907). — 14. R. Abegg. Z. Elektroch., 13, 84 (1907). — 15. J. R. Roebuck. J. Phys. Chem. 9, 727 (1905). — 16. Washburn and Strachan. J. Am. Ch. Soc., 35, 681 (1918). — 17. K. Jellinek und L. Winogradow. Z. Elektroch., 30, 477 (1924). — 18. Тредвелл. Аналитич. химия, ч. II, кн. II, ОНТИ (1931). — 19. Abegg's. Handbuch der Anorg. Chemie. Bd. III, 536, Leipzig (1907).

Поступило в Редакцию
3 декабря 1938 г.