

МАКСИМУМ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ КРИВЫХ МЫШЬЯКА

III. РЕАКЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ МЫШЬЯКА НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ КАТОДЕ

Н. Я. Хлопин

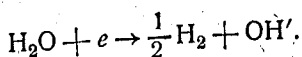
Молотовский Государственный фармацевтический институт и Областная санитарно-гигиеническая лаборатория

Нами были установлены условия образования максимума на вольт-амперной кривой мышьяка и произведены наблюдения характера околоскатных движений [9, 10, 11].

В этом разделе исследованы реакции при восстановлении мышьяка на капельном ртутном катоде в условиях наших опытов.

Закономерность в явлениях максимума на вольт-амперных кривых мышьяка при наличии линейной зависимости между высотой максимума и концентрацией этого элемента дает основание предполагать, что образование максимума на полярографической кривой следует рассматривать не как случайное отклонение от нормального процесса образования диффузионного тока, а как явление, подчиненное определенным условиям электровосстановления на непрерывно обновляющейся поверхности ртутного катода. С этой точки зрения известный интерес представляет исследование таких явлений, как аномальное образование „водной“ или „ложной“ волны, сопоставление условий их возникновения, изучение роли комплексных соединений при каталитическом выделении водорода и ряда других факторов.

Образование „водной“ и „ложной“ волны. Орлеман и Кольгоф [15, 17], изучая аномальное электровосстановление воды на капельном ртутном электроде в концентрированных растворах солей, установили, что при -1.35 V может иметь место образование „водной“ волны, как результат электродного процесса:



Получающийся при этом максимум, по их микроскопическим наблюдениям, образуется не в результате движения поверхности ртути. Установлено, что в отсутствии хлористого таллия в интервале от -0.8 до -1.6 V волна воды не появляется даже в 4 н. хлористом калии; в присутствии 0.001 м. хлористого таллия и 0.1-н. хлористого калия волна воды также не появляется; волна воды при наличии тока (0.001 м. хлористого таллия) появляется в раз-личных электролитах: азотнокислом литии и калии, хлористом натрии и калии, едком кали, хлористом барии, аммонии, кобальте, если только их концентрация 2.0—4.0 н., причем с ростом концентрации электролита высота волны растет. По их наблюдениям, с увеличением скорости каплепадения до 2 сек. максимум „водной“ волны становится менее резким, а при

медленном каплепадении ($t = 5$ сек.) можно совершенно элиминировать волну; в присутствии 0.005—0.1% желатины волна воды не появляется.

Таким образом, для появления водной волны требуется соблюдение следующих условий: а) достаточная высокая концентрация электролита; б) в интервале от -0.8 до -1.6 V, где появляется водная волна, должен течь ток; в) должна образоваться свежая поверхность; г) должны отсутствовать поверхностно-активные вещества.

Ввиду того, что появление максимума на вольт-амперной кривой мышьяка происходит в том же интервале напряжений, как и при образовании „водной“ волны (-1.35 V), можно было допустить, что и в этом случае природа процесса одинакова. Однако из данных, приведенных нами в разделе I нашей работы [9], видно, что с уменьшением концентрации основного электролита высота максимума мышьяка хотя и понижается, но не исчезает (даже при концентрации 0.01 н.) Далее уменьшение времени каплепадения до 1,3—2.5 сек. почти не отразилось на форме и высоте максимума; равным образом не имело места элиминирование максимума при увеличении времени каплепадения до 6.5 сек. Таким образом, образование максимума на вольт-амперной кривой мышьяка происходит не за счет „водной“ волны (в интерпретации Кольтгофа и Орлемана).

С другой стороны, Крюкова и Кабанов [4], изучая движения раствора возле капельного ртутного катода, пришли к заключению, что скорость движения раствора, обусловленная вытеканием ртути из капилляра, при некоторых режимах вытекания ртути изменяется с изменением потенциала, что отзывается на форме полярографической волны и приводит к образованию „ложной“ волны, не связанной ни с каким новым процессом восстановления. Наши опыты с самыми разнообразными по длине и форме капиллярами показали, что эти факторы мало отражались на форме и высоте максимума на вольт-амперной кривой мышьяка. Следовательно, и в этом случае нет оснований приписывать явление максимума образованию „ложной“ волны.

Электровосстановление комплексных соединений. Электровосстановление комплексных соединений на капельном ртутном катоде представляет собой весьма интересный и в то же время еще мало изученный вопрос полярографии. Однако отдельные моменты этого процесса уже и теперь могут быть использованы при изучении природы комплексных соединений, а также механизма их электровосстановления на капельно-ртутном катоде. Несомненно, однако, что кинетика восстановления комплексных соединений гораздо сложнее схемы, предложенной Гейровским и Ильковичем [1, 14], поэтому форма полярографических волн будет иметь иной характер, чем при обычном восстановлении катионов металлов.

Изучение условий образования максимума на вольт-амперной кривой мышьяка показало, что этот процесс является результатом взаимодействия целого ряда факторов, причем это взаимодействие обусловлено обязательным наличием нескольких компонентов. Такими участниками изучаемой нами реакции являются соединения трехвалентного мышьяка, соединения кобальта, железа или никеля, слабая кислота на фоне растворимых солей натрия, калия, аммония (в виде сульфатов, хлоридов и, повидимому, и других соединений). Это дает основание предполагать, что в данном случае происходит образование комплексного соединения, которое в целом и создает условия, благоприятные для возникновения этого процесса, ибо известно, что свойства компонентов комплекса испытывают характерные изменения в результате самого процесса комплексообразования [2].

При изучении зависимости потенциала максимума на вольт-амперной кривой мышьяка от составляющих электролита мы видели [9], что во всех случаях наблюдается сдвиг потенциала. При восстановлении кадмия в тех же условиях, как это видно из табл. 1, наоборот, имеет место хорошая устойчивость потенциала полуволны. Сдвиг потенциала при образовании максимума

на вольт-амперной кривой мышьяка может быть объяснен как результат комплексообразования. Об этом свидетельствует и тот факт, что для образования диффузионного тока в условиях наших опытов требуется обязательное

ТАБЛИЦА 1

Зависимость потенциала полувольны кадмия на фоне 0.2 моля/л сернокислого магния и 15 миллимолей/л уксусной кислоты

Концентрация кадмия (миллиграмм в 1 мл)	Диффузионный ток (микроампер)	$E'/2$ Нормального каломельного электрода
100	3.84	—0.725
200	7.27	—0.725
400	14.09	—0.725
1 000	22.23	—0.725

одновременное присутствие нескольких компонентов. Имеются сообщения^[3], что при образовании максимума на вольт-амперных кривых мышьяка последний восстанавливается до арсина. Однако неоднократная проверка в условиях

ТАБЛИЦА 2

Определение числа молекул комплексообразователя в случае уксусной и лимонной кислот

Комплексообразователь	E	dE	C_x	$\lg C_x$	$d \lg C_x$	n
Уксусная кислота . . .	—1.30	+ 0.05	0.005	—2.302	—0.955	2.7
	—1.35		0.045	—1.347		
	—1.30	+ 0.05	0.005	—2.302	—0.847	3.0
	—1.35		0.035	—1.455		
	—1.30	+ 0.05	0.005	—2.302	—0.699	3.7
	—1.35		0.025	—1.603		
					Среднее . .	3.0
Лимонная кислота . .	—1.30	+ 0.005	0.001	—3.0	—1.398	1.9
	—1.35		0.025	—1.602		
	—1.30	+ 0.037	0.001	—3.0	—1.301	1.5
	—1.337		0.020	—1.699		
	—1.30	+ 0.05	0.001	—3.0	—1.545	1.68
	—1.35		0.035	—1.455		
					Среднее . .	2.0

наших опытов при потенциале образования максимума (электролиз в течение 2—3 часов) не подтвердила этого факта. Повидимому, восстановление мышьяка в этом случае идет до элементарного.

Сдвиг потенциала восстановления иона при связывании его в комплекс характеризует устойчивость этого комплекса:

$$E = \frac{-0.058}{z} \lg C_x^n K.$$

Из этого уравнения имеем:

$$\frac{-zE}{0.058} = n \log C_x + \lg K.$$

дифференцируя по $\log C_x$, имеем:

$$n = \frac{-z}{0.058} \cdot \frac{dE}{d \lg C_x}$$

Если трехвалентный мышьяк в условиях наших опытов восстанавливается на капельно-ртутном катоде до элементарного, то на основании полученных нами ранее данных и приведенной выше формулы можно определить число молекул комплексообразователя (n).

Из данных табл. 2 можно сделать заключение, что в случае уксусной кислоты величина n может быть принята равной трем, а для лимонной кислоты — двум. Соединение типа $C_6H_9AsO_6$ известно [8], что подтверждает правильность наших предположений.

Однако в электродной реакции, как мы видели, принимают участие и другие составляющие электролита. Количественные соотношения компонентов исследуемого нами электролита выражаются, приблизительно, такими цифрами: катион магния (натрия, аммония) — 40 000, слабая кислота 1000—5000, соль кобальта или железа 10—120, мышьяк (As_2O_3) 1—5. Наблюдаемый диффузионный ток, как известно, является суммой нескольких слагаемых, отдельные величины которых зависят от природы и концентрации регулирующего раствора, природы и концентрации восстанавливающегося вещества, остаточного тока, времени каплепадения и т. д.

Основным индифферентным электролитом являются соединения натрия, калия, аммония, магния: не участвуя непосредственно в реакции восстановления мышьяка, эти катионы, однако, вносят и свою долю в размеры (а может быть, и форму) полярографической волны; однако в строго установленных условиях эта величина (в каждом отдельном случае) постоянна и поэтому пока может не приниматься во внимание.

Второй компонент — слабая кислота, повидимому, принимает активное участие в одной из стадий электродной реакции. Это участие, как мы видели [9, 10], характеризуется следующими данными: функциональная зависимость между коэффициентами пропорциональности L и M , с одной стороны, и концентрацией кислоты, с другой, определяется уравнением гиперболы $y = ax^b$. В то же время кривая зависимости высоты максимума от концентрации слабой кислоты (например муравьиной) имеет вид параболы (затухающая кривая), хотя для других кислот в большинстве случаев в определенном интервале концентраций может быть выражена уравнением прямой:

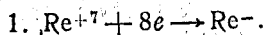
$$y = bx.$$

Третий компонент — соль кобальта (железа, никеля). Функциональная зависимость между коэффициентами пропорциональности L и M и концентрацией соли кобальта может быть также выражена уравнением гиперболы: $y = ax^b$, а зависимость высоты максимума от концентрации кобальта представляет прямую, параллельную оси абсцисс (т. е. изменение концентрации кобальта не отражается на высоте максимума).

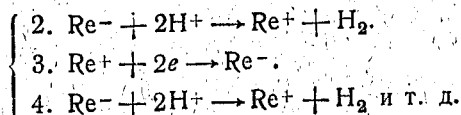
Наконец, четвертым компонентом является трехвалентный мышьяк; в этом случае функциональная зависимость между высотой максимума и концентрацией мышьяка может быть выражена уравнениями прямой: $y = bx$ и $y = bx + a$.

Сопоставляя эти данные, а также наблюдения околокатодных движений при образовании максимума на вольт-амперных кривых мышьяка, кобальт-цистеина и кобальт-диметилглиоксима, можно установить некоторую аналогию в этих реакциях.

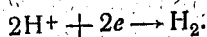
Известно, что при образовании максимума на полярографических кривых имеют место явления каталитического выделения водорода. Эти явления заключаются в том, что при определенных условиях некоторые вещества на капельном ртутном катоде катализируют выделение ионов водорода из раствора при потенциале более низком, чем то перенапряжение, при котором ион водорода выделяется на электроде при отсутствии этих веществ. Каталитические явления изучались многими исследователями [1, 5, 6, 7, 12, 13, 14, 16]. Лингейн [14, 16] наблюдал каталитическую волну водорода в буферном (pH = 7) растворе перрената (ион ReO_4^-) и объяснил ее следующим образом:



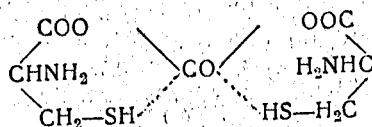
Вторичный процесс:



В результате:

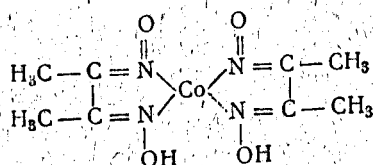


В качестве катализаторов отмечены некоторые комплексные соединения кобальта [6, 13]. Так, на фоне 0.1 н. хлористого аммония, 0.1 н. аммиака, 0.001 м. хлористого кобальта образуется волна около -1.35 В; в присутствии 0.001 моля/л. цистеина появляется вторая волна, которая в несколько раз выше первой, волны кобальта. В отсутствие кобальта никаких волн на полярографической кривой не наблюдается. Цистеин с кобальтом дает внутриклеточное соединение, которому приписывается такой состав:



Появление второй волны объясняется действием цистеина, который в присутствии двухвалентного кобальта катализирует процесс выделения водорода. Установлено, что в этом случае с ростом концентрации кобальта обе волны увеличиваются пропорционально концентрации кобальта; с увеличением концентрации цистеина вторая волна растет по кривой, имеющей форму параболы; такой же характер имеет зависимость высоты второй волны от концентрации хлористого аммония.

Стромберг и Зелянская [6] изучали каталитическое выделение водорода в присутствии комплексов кобальта с диметилглиоксимом. Это комплексное соединение, повидимому, имеет такое строение:



В этом случае каталитическая волна сливалась с диффузионной волной кобальта, так что на полярограмме можно было измерить только общую высоту обеих волн. Исследователи установили:

1. Потенциал полуволны кобальта в аммиачном растворе в присутствии диметилглиоксима смещается влево на 0.1 V, в отличие от цинка, потенциал полуволны которого при этих условиях не смещается. Это исследователи объясняют как результат образования комплекса с диметилглиоксимом.

2. Высота волны кобальта в аммиачном растворе в присутствии диметилглиоксима в несколько раз выше, чем без диметилглиоксима, в отличие от цинка; высота которого при этом не меняется. Этот факт объясняется как результат каталитического выделения водорода.

3. Высота волны в аммиачном растворе в присутствии диметилглиоксима пропорциональна концентрации кобальта, с увеличением же концентрации диметилглиоксима волна кобальта растет, но не пропорционально концентрации диметилглиоксима, а с приближением к некоторому предельному значению.

Для объяснения этих явлений Стромбергом [5] предложена теория, сущность которой в основном сводится к следующему.

Комплексы кобальта с диметилглиоксимом доставляются диффузией к поверхности ртутного катода. Катионы двухвалентного кобальта выделяются на ртутном катоде. Выделенные на поверхности ртутной капли атомы кобальта (амальгама) являются активными центрами, на которых происходит активированная адсорбция молекул диметилглиоксима. Это приводит к ослаблению связи между кислородом и водородом в гидроксильной группе молекулы диметилглиоксима и является причиной вторичного процесса, а именно — выделения ионов водорода из молекул диметилглиоксима, адсорбированных на атомах кобальта, находящихся на поверхности ртутной капли. Потерянные молекулой диметилглиоксима ионы водорода пополняются за счет ионов водорода воды. Таким образом, и в этом случае имеет место каталитическое выделение водорода как результат вторичного процесса, связанного с выделением кобальта из его комплекса с диметилглиоксимом.

Как уже было замечено выше, при восстановлении на капельном, ртутном катоде кобальт-цистеина, кобальт-диметилглиоксима и кобальт (железо) — мышьяк — слабая кислота некоторая аналогия наблюдается. Выделение молекулярного водорода в интервале потенциалов, где происходит образование максимума, указывает, что во всех этих случаях дело в конечном счете сводится к каталитическому выделению водорода. Что же касается механизма электродной реакции, то этот процесс при восстановлении мышьяка является более сложным, чем в первых двух случаях. Характер функциональной зависимости составляющих ассоциации кобальт — мышьяк — слабая кислота указывает, что в этом случае реакция протекает иначе: в то время как образование комплексного соединения мышьяк — слабая кислота подтверждается опытными данными, кобальт не может быть членом этого комплекса, так как в этом случае имела бы место некоторая пропорциональная зависимость от его концентрации, как это наблюдается в первых двух случаях.

Кроме того, наши опыты показали, что при введении в исследуемый раствор соединений железа (кобальта) в виде внутрикомплексных соединений $[K_3Fe(CN)_6]$, $[K_4Fe(CN)_6]$ при всех прочих равных условиях восстановления мышьяка на капельном ртутном катоде не происходит. Следовательно, необходимо присутствие свободного (гидратированного) катиона кобальта (железа, никеля).

Эти факты свидетельствуют о том, что в условиях наших опытов, во-первых, происходит образование комплексного соединения мышьяка и слабой кислоты, диффузия этого комплекса на заряженную поверхность ртутной капли и при соответствующем потенциале реакция восстановления мышьяка, в которой роль катализатора играют гидратированные ионы кобальта (железа).

Данные табл. 3 указывают, что природа катиона индифферентного электролита также оказывает заметное влияние на высоту максимума при восстановлении мышьяка. Правда, Шлендик [14] нашел, что величина каталитиче-

ского тока уменьшается в присутствии нейтральных солей, причем уменьшение соответственно больше с увеличением заряда катиона. Наши опыты показали обратное.

Антвейлер [12, 14] показал, что катионы регулирующего раствора могут накапливаться в двойном электрическом слое, увеличивать концентрацию ка-

ТАБЛИЦА 3

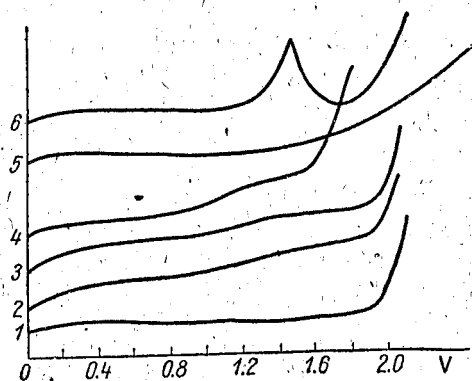
Зависимость высоты максимума на вольт-амперных кривых мышьяка от характера соединений кобальта и железа в присутствии катионов натрия и магния и 15 миллимолей/л уксусной кислоты, 0.03 миллимоля/л As_2O_3 .
 $S = 1/500$.

0.15 миллимолей/л	0.2 моля/л серно- нокислого натрия	0.2 моля/л серно- кислого магния
1. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	17.0	42.0
2. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	17.0	42.0
3. $Co(CH_3COO)_2$	15.0	43.5
4. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	14.5	30.0
5. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	15.0	32.0
6. $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 5H_2O$	16.0	27.0
7. $K_3Fe(CN)_6$	Восстановления нет	
8. $K_4Fe(CN)_6$		

тионов в последнем и таким образом оказывать влияние на электродный процесс.

Действительно, изучая полярограммы, полученные при электролизе растворов сульфатов или хлоридов натрия, калия, аммония, магния (в отсутствии других компонентов), мы видим, что никакой волны до -1.9 V не образуется; при электролизе растворов, содержащих соединения трехвалентного мышьяка, кобальта (или железа) и слабой кислоты, волна мышьяка в отсутствии катионов индифферентного электролита начинается при -1.4 , -1.6 V, имеет вид пологой волны, которая сливается с волной водорода, не образуя максимума; и только при наличии всех четырех компонентов имеет место образование максимума в интервале от -1.10 до -1.5 V с последующей волной водорода при -1.7 V. Это говорит о том, что для образования максимума, т. е. резкого снижения до диффузионного тока, помимо других факторов, необходимо еще присутствие катионов индифферентного электролита в двойном электрическом слое. Их концентрация может увеличиваться при движении электролита и тем самым усиливать их тормозящее действие.

На основании этих соображений природа максимума на вольт-амперной кривой мышьяка определяется образованием комплекса мышьяк — слабая



Полярограммы.

1—0.4 мол./л сернокислого натрия; 2—0.4 мол./л сернокислого кобальта; натрия и 0.15 миллимоля/л уксуснокислого кобальта; 3—0.4 мол./л сернокислого натрия и 0.01 миллимоля/л As_2O_3 ; 4—0.4 мол./л сернокислого натрия и 15 миллимолей/л уксусной кислоты; 5—15 миллимолей/л уксусной кислоты, 0.15 миллимоля/л уксуснокислого кобальта и 0.01 миллимоля/л As_2O_3 ; 6—все четыре компонента.

кислота, восстановлением его на капельно-ртутном катоде и связанным с этим процессом каталитического выделения водорода; для образования максимума, т. е. резкого снижения до диффузионного тока, помимо других факторов, необходимо присутствие катионов индифферентного электролита. Сила торможения у. различных катионов при этом неодинакова.

Выводы

1. Природа максимума на вольт-амперной кривой мышьяка определяется образованием комплекса мышьяк—слабая кислота, его восстановлением на капельно-ртутном катоде и связанным с этим процессом каталитического выделения водорода

2. Понижение максимума до диффузионного тока при наличии соответствующих условий происходит, повидимому, благодаря тормозящему действию катионов индифферентного электролита в двойном электрическом слое.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Я. Гейровский. Полярографический метод. ОНТИ (1937). — [2] А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат (1945). — [3] Т. Крюкова, Зав. лаб., IX, 7, 691 (1940). — [4] Т. Крюкова и Б. Кабанов, ЖОХ, XV, 4—5, 294 (1945). — [5] А. Стромберг, ЖФХ, XX, 4—5, 409 (1946). — [6] А. Стромберг и А. Зелянская, ЖОХ, XV, 4—5, 303 (1945). — [7] А. Стромберг и Л. Рейнус, ЖФХ, XX, 7, 653 (1946). — [8] Техн. энцикл. справочник физ. и хим. величин I, Е, 1513 (1927). — [9] Н. Хлопин, ЖОХ, 18, 364 (1948). — [10] Н. Хлопин, Н. Рафалович, Г. Аксенова, ЖОХ, 18, 1019 (1948). — [11] Н. Хлопин, Н. Рафалович, Г. Аксенова, ЖАХ, 3, 1 (1948). — [12] H. Antweiler, Z. Elektroch., 44, 831, 888 (1938). — [13] R. Brdicka, Collect. Trav. Chim., Tschecosl. 4, 148—164 (1933). — [14] См. I. Kolthoff a. J. Lingane, Polarography, 200 (1945). — [15] I. Kolthoff a. E. Orlemann, Ind. Eng. Chem., Am. Ed., 14, 4, 321 (1942). — [16] J. Lingane, J. Am. Soc., 64, 4 (1942). — [17] E. Orlemann a. T. Kolthoff, J. Am. Soc., 64 (1942).

Поступило в Редакцию
12 апреля 1947 г.