

Восстановление трехвалентного мышьяка на ртутном капельном катоде

(Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам)

Полярографическое определение мышьяка встречает ряд трудностей, происходящих, главным образом, от незнания механизма процесса восстановления на ртутном капельном катоде.

Как нам пришлось убедиться, волна мышьяка бывает чрезвычайно разнообразной в разных условиях. Меняется форма волны и потенциалы восстановления сильно сдвигаются в зависимости от условий.

Целью настоящей работы является попытка разобраться в самом процессе восстановления трехвалентного мышьяка на ртутном капельном катоде.

Трехвалентный мышьяк на капельном ртутном катоде восстанавливается только в кислой среде; в нейтральной или щелочной восстановления, ведущего к образованию волны в пределах обычной полярограммы, не происходит.

В кислой среде, в зависимости от природы и концентрации кислоты и постороннего электролита, волна мышьяка может быть сложной или простой. Обычно волна бывает сложной на фоне сильных неорганических кислот. Например, на фоне соляной кислоты волна мышьяка обычно тройная, в некоторых случаях даже четверная.

Качирковой (1) описана двойная волна мышьяка, полученная в тех же условиях. Это расхождение объясняется тем, что при очень медленном падении капель ртути, какое имело

место в опытах Качирковой, вторая и третья волны сливаются. Лучше всего три волны мышьяка на фоне сильных неорганических кислот заметны, когда время образования одной капли 1,0—1,5 сек.

Появление 4-й волны мышьяка было в некоторых случаях отмечено и Качирковой.

Сложная тройная волна бывает на фоне всех сильных минеральных кислот, вятых в концентрации выше 0,1 н. В зависимости от концентрации кислоты, меняется форма волны и смещаются потенциалы восстановления.

На полярограмме рис. 1 приведены волны мышьяка на фоне соляной кислоты, а в табл. 1 значения потенциалов восстановления, потенциалов полуволны и соответственных величин диффузионного тока. Значения потенциалов восстановления даны против нормального каломельного электрода, сила тока дана в амперах, деленных на величину $m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}}$ (в данном случае = 6,01).

Следует еще отметить, что во многих случаях величины потенциалов полуволны до некоторой степени являются спорными, так как волны часто несимметричны и измерения $\pi_{\frac{1}{2}}$ достаточно произвольны.

Перед опытом пропускался водород в течение 3 час.; концентрация мышьяка во всех опытах сохранялась постоянной и равной 0,001 мол.

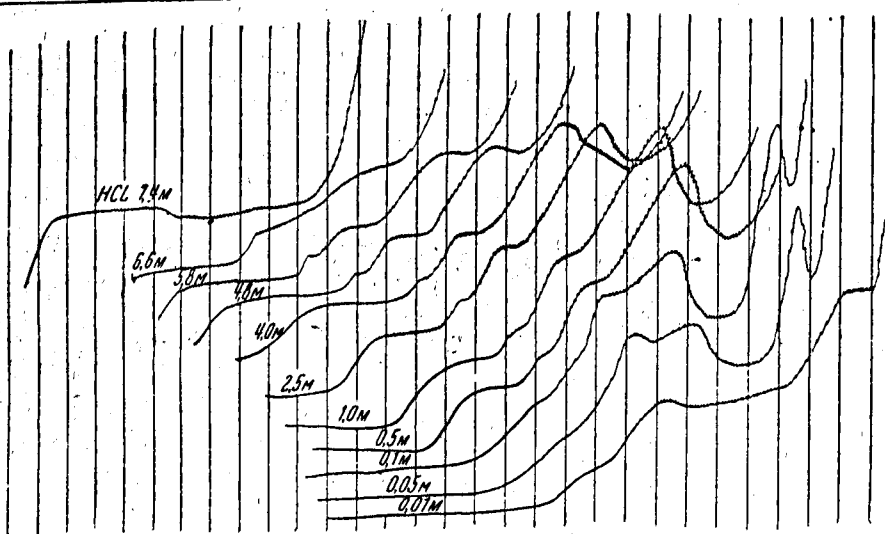


Рис. 1. Волны мышьяка на фоне соляной кислоты разной концентрации. Конц. As — 0,001 М.
Акк. 1,90 в. $S=1/500$

Таблица 1

Нормальность НСl	Потенциалы восстановления мышьяка	π_n	Потенциалы полувольты мышьяка	$\frac{i_d}{m^{1/2} t^{1/2}}$ мка	Неизвестно	Потенциалы мышьяка
7,3	Положительнее -016	-1,20	Не ясны	2,50	Не ясны	6,70
6,6	То же	-1,10	Не ясны	1,87	Не ясны	8,30
5,6	То же	-1,13	Не ясны	1,82	Не ясны	10,8
4,8	То же	-1,20	Не ясны	3,14	Не ясны	7,67
4,5	То же	-1,24	Не ясны	2,22	Не ясны	6,91
4,0	То же	-1,27	Не ясны	2,22	Не ясны	7,80
3,5	То же	-1,29	Не ясны	2,55	Не ясны	7,76
3,0	То же	-1,31	Не ясны	2,57	Не ясны	5,61
2,5	То же	-1,35	Не ясны	2,93	Не ясны	4,60
1,5	То же	-1,36	Не ясны	2,70	Не ясны	0,83
1,0	То же	-1,37	Не ясны	3,65	Не ясны	11,8
0,5	То же	-1,38	Не ясны	4,38	Не ясны	6,60
0,1	То же	-1,54	Не ясны	4,55	Не ясны	8,62
0,05	То же	-1,56	Не ясны	4,20	Не ясны	—
0,01	То же	-1,62	Не ясны	—	Отсутствуют	—

На рис. 1 видно, что в концентрированной кислоте волна простая. Высота ее невелика, но полярограмма не дает полной ее величины, так как при этом восстановление мышьяка начинается еще до начала наложения напряжения.

При небольшом уменьшении концентрации кислоты волна делается двойной, в 6 н. НСl она уже состоит из четырех отдельных волн, при концентрации НСl 4,5 н. на четвертой волне наблюдается ясно выраженный максимум. Максимум делается все более резким и 4-я волна сходит постепенно совсем на-нет по мере все более "глубокого" спадания тока после точки максимума, наконец, в 0,1 н. НСl значения i_d делаются даже значительно меньше i_d .

Вся волна уже едва заметно расчленена на три части. Но зато вместо исчезнувшей четвертой волны появляется новая волна при значительно более отрицательном потенциале, чем 4-я. При дальнейшем уменьшении концентрации НСl волна вместо прежних отчетливых четырех дает одну, слабо расчлененную на две.

Новая же волна, появившаяся при сильно отрицательном потенциале, сохраняется и становится все более отчетливой.

Тот же характер сдвигов потенциалов и подобное же изменение формы волны остается и на фоне бромистоводородной и иодистоводородной кислот, а также серной и фосфорной, как это видно из данных табл. 2.

Наблюдаемая на фоне любой концентрированной неорганической кислоты 4-я волна является ложной волной и представляет собой просто максимум 3-й волны. Ток максимума не успевает снизиться до величины диффузионного тока, как уже наступает вы-

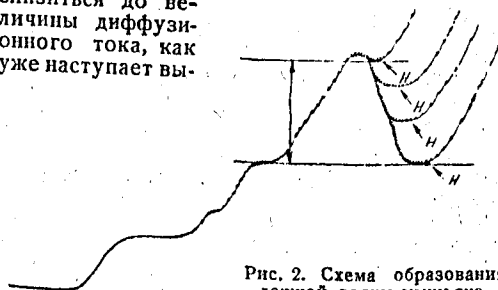


Рис. 2. Схема образования ложной волны мышьяка

деление водорода (см. схему, представленную на рис. 2). По мере уменьшения концентрации кислоты и сдвига π_n падение $i_{\text{макс}}$ до $i_{\text{дифф}}$ делается все яснее, пока, наконец, не останется и следа от четвертой ложной волны. Поэтому в дальнейшем мы не будем ее на схеме обозначать четвертой волной, а просто максимумом третьей волны. За то, что в данном случае имеем дело действительно с максимумом, говорит и то обстоятельство, что при потенциале около -0,8—-0,9 в начинается интенсивное движение электролита возле капли ртути. Это движение, как мы показали в одной из наших работ (2), является непосред-

Таблица 2

Кислоты и их нор- маль- ность		$\pi_{As}, В$		$\pi_{As}, В$ $\frac{H}{H}$	$\frac{i_d}{m^{2/3} \cdot t^{1/2}}, мка$			
HBr	3,0	Неизв.	$\approx -0,70$	Неизв.	6,20	4,00		
	2,0	-0,11	-0,58		4,12	2,64	1,73	[15,5
	1,0	-0,15	-0,60	-0,66	6,20	2,47	1,73	ложная
	0,5	-0,25	-0,60	-0,66	6,20	3,30	2,81	волна]
	0,1	-0,38	-0,69	-0,75	Не ясны			
	0,01	-0,78	Не ясны		Неизв.			
Hj	0,8	Неизв.	-0,59	-0,64	Неизв.	2,47	4,03	
	0,5	"	-0,60	-0,67	"	2,47	5,00	
	0,25	"	-0,61	-0,68	"	2,30	4,31	
	0,10	-0,09	-0,65	-0,73	$\approx 4,95$	2,77	2,91	
	0,05	-0,09	-0,66	-0,73	$\approx 5,75$	2,47	3,70	
	0,01	-0,40	-0,69	-0,75	Не ясны	[5,00]		
H ₂ SO ₄	9,0	-0,34	-0,60	-0,82	-1,25	5,11	[4,19]	Не ясны
	7,0	-0,43	-0,70	-0,91	-1,36	5,00	[5,00]	"
	5,0	-0,46	-0,71	-0,94	-1,35	5,11	0,57	4,45
	2,0	-0,51	-0,73	-0,81	-1,05	4,47	2,81	5,61
	1,0	-0,53	-0,74	-0,83	-1,00	4,12	2,81	6,65
	0,5	-0,55	-0,75	-0,82	-1,01	4,43	3,07	6,13
	0,2	-0,59	-0,75	-0,85	-1,00	4,40	3,20	5,37
	0,1	-0,60	-0,76	-0,85	-1,03	3,90	3,45	4,12
	0,05	-0,61	-0,79	-0,88	-1,03	3,95	3,30	1,65
						1,12	Не ясны	
						2,78	1,00	
H ₃ PO ₄	21,9	-0,46	Не ясны		-1,29	3,87	1,39	2,47
	13,5	-0,48	-0,76	-0,92	-1,30	3,87	1,39	2,47
	7,5	-0,49	-0,74	-0,78	-0,94	4,20	2,47	3,87
	3,0	-0,55	-0,77	-0,87	-1,02	3,87	3,30	2,81
	1,5	-0,56	-0,77	-0,89	-1,06	4,20	2,81	3,87
	0,3	-0,59	-0,78	-0,89	-1,04	4,79	[5,00]	
	0,15	-0,59	-0,80	-1,07	-1,32	4,85	[4,43]	
	0,03	$\approx -0,54$	$\approx -0,75$		-1,44			

Примечание. В скобки заключено значение диффузионного тока, соответствующего волне, которая произошла от слияния двух волн, при других условиях, четко расчленившихся.

ственной причиной полярографического максимума. И в данном случае наблюдаются остановка движения и одновременное падение силы тока¹.

Все наблюдавшиеся волны мышьяка схематически изображены на рис. 3.

Большая сложность волны мышьяка, несомненно, указывает, что мы имеем дело со сложным процессом восстановления, по всей вероятности, с восстановлением нескольких соединений.

В сильно концентрированной соляной кислоте, например 6—8 н. весь мышьяк находится в виде $AsCl_3$. Нормальный потенциал обратимого мышьякового электрода для системы $As \rightleftharpoons As^{+++}$, как известно, равен +0,3 в против водородного электрода.

При наших концентрациях мышьяка (0,001 М), если весь мышьяк находится в виде $AsCl_3$, выделение его должно иметь место при +0,04 в против нормального каломельного электрода.

Действительно, в сильно кислых растворах наблюдается выделение мышьяка приблизительно при этом потенциале.

Сдвиг потенциала полярографического восстановления As^{+++} происходит в сторону более отрицательных значений по мере уменьшения концентрации кислоты, как видно из рис. 4, т. е. происходит в другую сторону, чем для таких металлов, как Pb и Cd (3).

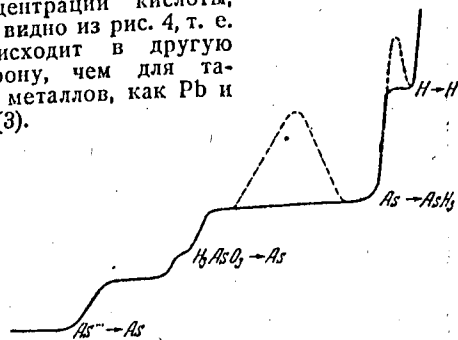


Рис. 3. Схематическое изображение всех четырех волн мышьяка

¹ С точки зрения, развитой в цитируемой работе, легко объясняется и явление спадания i_d ниже i_{d_0} .

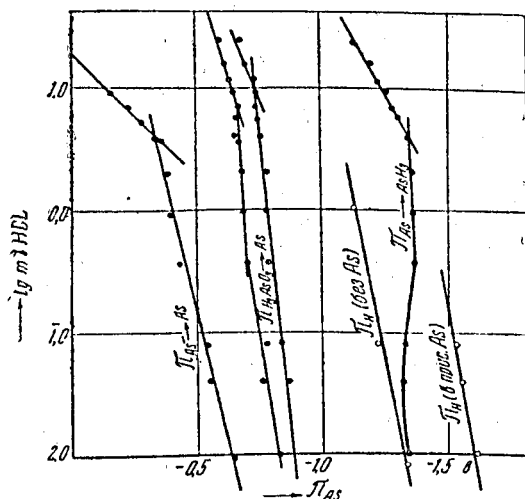


Рис. 4. Сдвиги потенциалов восстановления мышьяка на фоне HCl

С разбавлением соляной кислоты количество $AsCl_3$ уменьшается, одновременно в растворе, как известно, появляются продукты гидролиза. В растворе могут присутствовать, кроме $AsCl_3$, еще мышьяковистая кислота (в виде метамышьяковистой или в виде соединений типа $AsOCl$) и свободный As_2O_3 , находящийся в равновесии с мышьяковистой кислотой и хлористым мышьяком.

Во всех других сильных минеральных кислотах будут присутствовать аналогичные соединения (бромид, иодид, сульфат, фосфат мышьяка, мышьяковистая кислота и As_2O_3).

На полярограмме должна наблюдаться первая волна при потенциалах, близких к потенциалу нормального каломельного электрода, и еще две волны. Известно, что нормальный потенциал процесса $As + 2H_2O \rightleftharpoons AsO_2H$ равен $-0,24$ в против водородного электрода. При данной концентрации мышьяка восстановление по этой схеме должно, следовательно, происходить при потенциале -60 в против нормального каломельного электрода.

Действительно, приблизительно при этом потенциале наблюдается вторая и третья волны мышьяка в неорганических кислотах. Весьма вероятно, что при этом имеет место восстановление мышьяковистой кислоты. Пока еще трудно решить 2-я или 3-я волна мышьяка вызваны этим процессом, так как потенциалы этих волн близки друг к другу.

Металлический мышьяк, выделившийся на капле ртути, в присутствии разряжающихся ионов водорода² может претерпеть и дальнейшее восстановление до AsH_3 (на легкости такого восстановления основаны многие аналитические метода определения As, например Марш, Гутцейт и др.).

Последняя волна мышьяка, заметная на фоне только разбавленных кислот, повидимому,

получается в результате такого восстановления мышьяка до мышьяковистого водорода.

Наличие AsH_3 было доказано следующим образом. Капельный катод опускался в сосуд, изображенный на рис. 5. Через сосуд устанавливался слабый ток тщательно очищенного водорода. В сосуд помещался раствор As_2O_3 в слабой серной кислоте. Наложенное напряжение было бы на 0,1 в больше, чем потенциал восстановления, отвечающий последней волне мышьяка.

При этом наложенном напряжении электролиз продолжался 2—3 часа. Водород, медленно проходя через сосуд, увлекал за собой и образующийся AsH_3 . По выходе из сосуда, газ проходил через бумажку, смоченную в растворе бромной ртути.

Через некоторое время после начала электролиза замечалось отчетливое потемнение бумажки, с течением времени все увеличивающееся. Расчет показал, что количества мышьяка, вызывающие окраску бумажки до данной интенсивности, приблизительно соответствуют количеству мышьяковистого водорода, могущего образоваться в указанное время при данной силе тока.

Если вести электролиз в таких же условиях, но при меньшем наложенном напряжении, например на 0,2—0,3 в положительнее, чем потенциал восстановления, соответствующий последней волне, потемнения бумажки не наблюдается.

Отсюда с большой вероятностью следует, что последняя волна получается в результате восстановления мышьяка до мышьяковистого водорода.

Таким образом первая волна соответствует восстановлению $As^{III} \rightarrow As$, четвертая восстановлению $As \rightarrow AsH_3$; процессу восстановления мышьяковистой кислоты и мышьяковистого ангидрида 2-я и 3-я волны (см. схему рис. 3).

Отсюда вытекает для аналитических целей несколько важных выводов. Работать на фоне неорганических кислот, тем более концентрированных, неудобно, так как волна As сложна. Если, кроме As, присутствуют еще какие-либо катионы, то разобраться в полученных полярограммах крайне затруднительно.

Кроме того, потенциал мышьяка по мере уменьшения его концентрации сдвигается в сторону более отрицательных значений, а волна мышьяка не только уменьшается в высоте, но и как бы вырождается, как это видно на рис. 6.

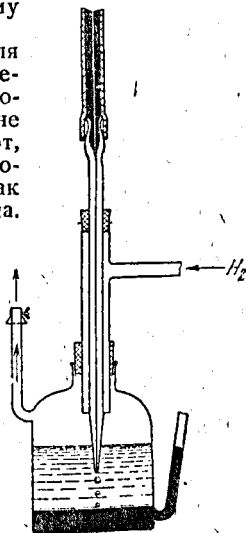


Рис. 5. Прибор для обнаружения получающегося AsH_3 при электролизе растворов мышьяка

² Мышьяк, повидимому, повышает перенапряжение водорода на ртути на 0,2 в (рис. 4).

Сдвиг потенциалов восстановления мышьяка на фоне 1 н. соляной кислоты приведен в табл. 3.

Более просты полярограммы мышьяка на фоне органических кислот. Значение диффузионных токов и потенциалов восстановления мышьяка на фоне органических кислот представлено в табл. 4. Концентрация As—0,001 М. Волна или совсем простая (на фоне молочной кислоты) (рис. 7) или расчленена на две

Рис. 6. Разные концентрации мышьяка на фоне 1 н. HCl. Первые 5 кривых сняты при $S=1/500$, 6-я при $S=1/100$ и 7-я (0,000013 М) при $S=1/50$

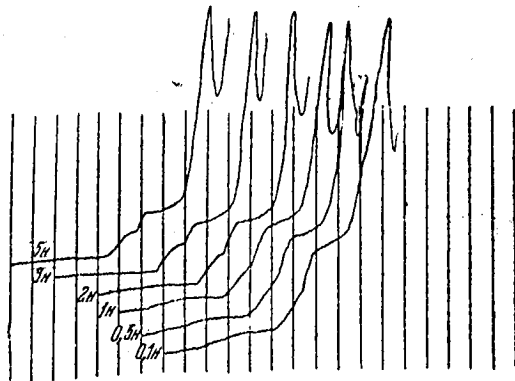


Рис. 8. Волны мышьяка на фоне винной кислоты

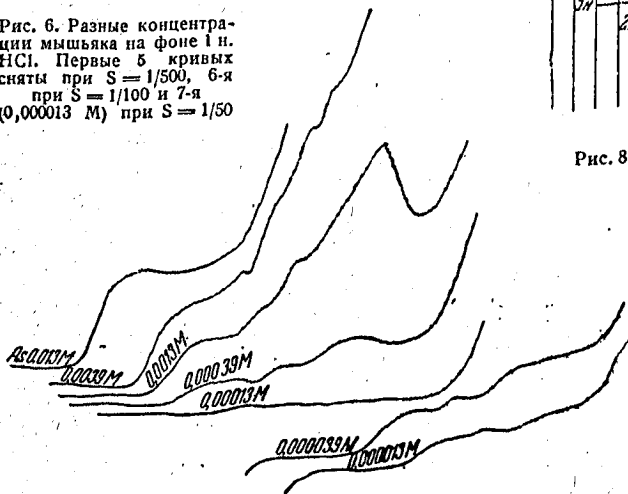


Рис. 7. Простые волны мышьяка на фоне молочной кислоты

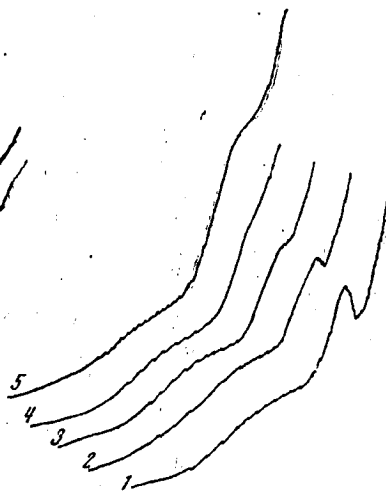


Рис. 9. Влияние азотной кислоты на волну мышьяка. 1 — волна в отсутствии HNO_3 , 2 — волна в присутствии 0,009% HNO_3 , 3 — то же +0,03% HNO_3 , 4 — то же +0,07% HNO_3 , 5 — волна HNO_3 без As

изломом (например, на фоне щавелевой и лимонной кислот) или явно двойная (на фоне винной кислоты).

Кроме этой волны (простой или двойной), на фоне некоторых кислот заметна третья, с большим максимумом (рис. 8).

Эта последняя волна не увеличивается пропорционально концентрации кислоты (особенно отчетливо это видно на фоне винной кислоты) и не появляется в отсутствии мышьяка.

Такая же волна, как указано выше, наблюдается на фоне неорганических кислот, если концентрация их мала.

На фоне органических кислот первая волна наблюдается не ранее — 0,6 в.

Для аналитических целей удобнее всего последняя волна мышьяка, происходящая от восстановления As до AsH_3 . Чтобы получить хорошо выраженную последнюю волну мышьяка, анализируемые кислоты, щелочи или соли нейтрализуют и слабо подкисляют или прямо винной кислотой, или какой-либо другой кислотой, а к раствору затем прибавляют среднего виннокислого калия или сегнетовой соли. [Это однажды уже было нами использовано для определения мышьяка в контактной серной кислоте (4).]

Муравьиная, щавелевая и другие органические кислоты не удобны для подкисления вследствие или раннего выделения водорода, или их собственного восстановления на ртутном капельном катоде.

Описанным выше способом можно определять сотысячные доли процента мышьяка в растворах целого ряда кислот, щелочей и солей. При определении As на фоне фосфорной кислоты надо следить за тем, чтобы

Таблица 3

Конц. As в М	π_{As} В				$\pi_{1/2As}$ В				$\frac{i_d}{m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$ мка			
0,013	-0,28	Отсутств.				-0,33	Отсутств.				12,2	Отсутств.
0,0039	-0,32	-0,67	-0,76	Не ясны	-0,37	-0,69	Не ясны		11,2	Не ясны		
0,0013	-0,34	-0,64	-0,75	-1,29	-0,40	-0,68	"		6,60	3,80	5,60	5,60
0,00039	-0,36	-0,65	-0,79	-1,30	Не ясны	-0,68	"		3,14	1,98	3,30	—
0,00013	-0,38	-0,68	-0,85	-1,26	-0,45	-0,70	"		1,28	0,88	1,32	—
0,000039	-0,41	-0,67	-0,82	-1,26	-0,47	-0,69	"		4,45	0,13	0,61	—
0,000013	-0,42	Не ясны				Не ясны				Не ясны		

Таблица 4

Кислоты и их нормальность	π_{As} В				$\pi_{As/H}$ В		$\frac{i_d}{m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$		Характер волны
Муравьиная 3	-0,78				-1,49		0,66		Волна простая
2	-0,78				-1,51		7,10		
1	-0,79				-1,54		7,20		
0,5	-0,84				-1,61		7,75		
0,1	-0,93				-1,69		7,80		
0,01	-1,01				-1,85		7,20		
Щавелевая 2	-0,64				-1,20				
1	-0,62				-1,26		[5,12+7,20]		Заметен излом волны
0,5	-0,62				-1,28		[4,52+7,30]		
0,1	-0,67				-1,47		[3,47+6,20]		
0,01	-0,77				-1,63		7,80		
Уксусная 5,0	-0,96						5,35		Волна простая
3,0	-0,99						6,10		
2,0	-1,00						6,60		
1,0	-1,01						7,80		
0,5	-1,01						7,41		
0,1	-1,02						7,35		
Лимонная 5,0	-0,58	-1,33					5,57		Волна простая
3,0	-0,69	-1,42					5,70		
2,0	-0,74	-1,43					5,55		
1,0	-0,79	-1,43					6,00		
0,5	-0,86	-1,53					5,80		
0,1	-0,89	-1,60					6,40		
Винная 6,6	-0,62	-0,81	-1,21	-1,47	2,10	1,40			Волна двойная
2,9	-0,62	-0,84	-1,25	-1,53	3,47	2,80			
0,74	-0,64	-0,85	-1,25	-1,52	3,90	4,12			
0,5	-0,66	-0,86	-1,22	-1,60	4,45	4,16			
0,09	-0,69	-0,90	-1,23	-1,63	4,16	5,02			
0,033	-0,77	-0,95	-1,31	-1,72	4,16	5,00			
Молочная 4,42	-0,81		-1,45	-1,63	4,18				
1,5	-0,78		-1,4	-1,63	6,26				Волна простая
1,0	-0,73		-1,35	-1,59	7,60				
0,5	-0,73	Не ясны	—	—	8,90				
0,24	-0,61	Не ясны	-1,26	-1,49	5,76				
0,033	-0,70	Не ясны	—	-1,70	10,0				

нейтрализация шла до однозамещенной соли, так как на этом фоне волна As хорошо заметна и без сегнетовой соли.

Целый ряд веществ, способствующих выделению водорода, при более положительном потенциале мешает определению As (напри-

мер, Pt, Au и др.). Мешают определению и такие вещества, которые сами восстанавливаются при потенциалах, близких к -1,3—-1,5 в. Например, азотная кислота, восстанавливаясь на катоде, или маскирует волну (рис. 9) или полностью ее подменяет; в последнем случае

не наблюдается характерного для As острого максимума на волне.

Такое же действие оказывает NO_2' , AsO_4''' , метилоранж при сравнительно больших концентрациях и др.

При разработке рецептуры определения

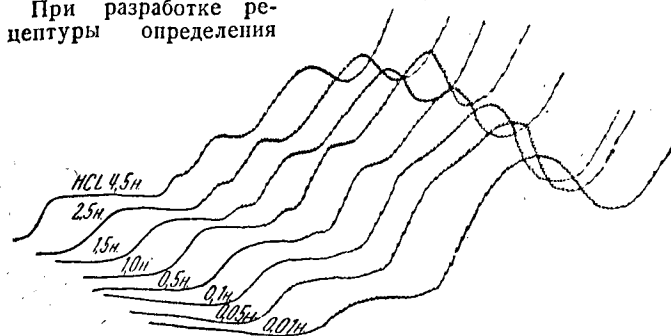


Рис. 10. Волны мышьяка на фоне 3,8 н. KCl и соляной кислоты разной концентрации. Акк. 1,95 в, $S = 1/50$

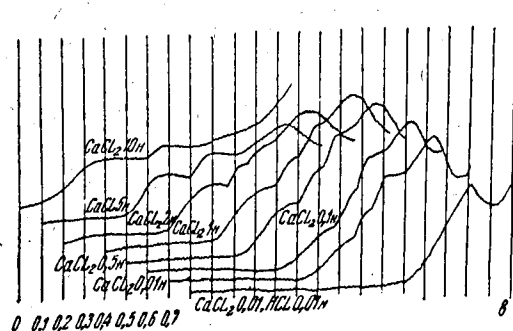


Рис. 11. Волны мышьяка на фоне CaCl_2 разной концентрации, подкисленного соляной кислотой до концентрации 0,1 н.

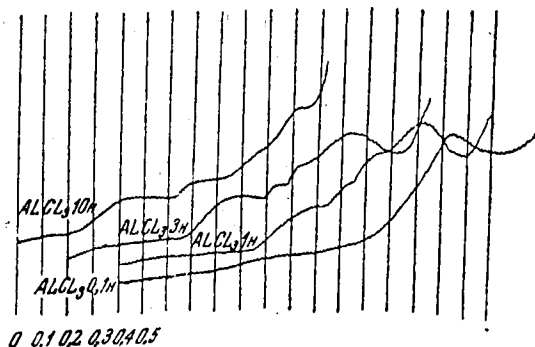


Рис. 12. Волны мышьяка на фоне AlCl_3 , подкисленного соляной кислотой до концентрации ее 0,1 н.

мышьяка, выбрав наиболее удобные условия, т. е. усреднение фона, слабое подкисление и т. д., следует особенно обратить внимание на примеси, которые могут быть в исследуемом объекте, и проверить, не будут ли они ме-

шать правильному образованию волны мышьяка или маскировать ее.

Если, кроме какой-либо кислоты, в растворе присутствуют в больших концентрациях какие-либо соли, то общий характер волны зависит в основном от концентрации и природы этой кислоты (рис. 10). Однако некоторое изменение формы волны можно отнести за счет действия соли; например, в присутствии большого количества KCl при увеличении концентрации HCl сильно увеличивается 3-я волна и почти сходится на нет 2-я.

В табл. 5 приведено значение диффузионных токов и потенциалов восстановления мышьяка на фоне $\text{HCl} + \text{KCl}$ (концентрация KCl во всех опытах 3,8 н.).

Наличие концентрированного фона какой-либо нейтральной соли приводит также к простой, довольно удобной для аналитических целей волне мышьяка (рис. 10). Если концентрация мышьяка не слишком мала (порядка

Таблица 5

Нормальность HCl	$\pi_{\text{As}}, \text{В}$				$\frac{i_d}{m^{2/3} \cdot t^{1/6}}, \text{мкА}$				
4,5	-0,22	-0,62	-0,70	-1,19	5,00	2,22	3,90	5,42	Ложная волна
2,5	-0,27	-0,65	-0,73	-1,25	5,42	2,37	4,50	6,85	
1,5	-0,35	-0,65	-0,73	-1,29	4,45	1,65	5,84	5,42	
1,0	-0,36	-0,66	-0,75	-1,30	4,78	1,65	6,85	3,90	
0,5	-0,37	-0,66	-0,80	-1,33	4,81	1,25	7,00	2,60	
0,1	-0,40	-0,75	-0,86	-1,43	4,78	1,18	8,90	0	
0,05	-0,45	-0,77	-0,88	-1,42	4,45	0,92	8,90		
0,01	-0,54	-0,84	-0,92		3,80	0,91	Не ясны		

тысячных и десятитысячных долей процента), то результаты могут быть довольно хорошие и без добавки виннокислого калия.

Но если концентрация кислоты останется постоянной, например 0,1 н., а увеличивается концентрация соли, например NaCl, CaCl₂ или AlCl₃, то увеличение концентрации соли производит подобный же эффект, как и увеличение концентрации самой кислоты (рис. 11 и 12). Особенно это резко заметно в случае хлористого кальция. В этих случаях для получения аналитически удобной волны особенно надо следить за тем, чтобы концентрация кислоты не была большой.

Выводы

1. Полярограммы восстановления мышьяка получаются только в кислой среде, но не в щелочной или нейтральной.

2. Волна мышьяка бывает сложной в растворах неорганических кислот и простой в органических и сильно разбавленных неорганических кислотах; на фоне последних и следует производить определение мышьяка.

3. Первая волна происходит от восстановления иона трехвалентного мышьяка. Процессу восстановления H_3AsO_3 и As_2O_3 соответ-

ствуют 2-я или 3-я волна мышьяка. В некоторых условиях можно получить 4-ю волну, происходящую от восстановления As до AsH_3 , что увеличивает чувствительность полярографического метода в 10 раз.

4. Потенциалы восстановления этих веществ делаются более отрицательными по мере уменьшения их концентрации и концентрации кислоты.

5. Волна, соответствующая процессу $As \rightarrow AsH_3$, не может быть получена в растворах сильных кислот, некоторых органических кислот (например, щавелевой) или в присутствии таких веществ, как Pt, Au, Mg, NO_3^- , NO_2^- , AsO_4^{3-} и др., восстанавливающихся на катоде или вызывающих выделение водорода при более положительном потенциале.

Литература

1. Касиркова, Collection, 1, 477, 1929.
2. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. хим., т. XIII, № 10, 1939.
3. Т. А. Крюкова, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. I, 171, 1939.
4. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, VII, 3, 273, 1938.

Н. Ф. Лева и А. Б. Гуревич

Определение неметаллических включений в титанистых сталях

(Украинский институт металлов)

Вопрос определения неметаллических включений в титанистых сталях, все более широко внедряемых в нашу промышленность, мало разработан и в литературе почти не освещен.

Здесь возникают два основных вопроса: разработка метода выделения включений из металла, содержащего титан, с последующим отделением от них карбидов, и разработка систематического хода количественного анализа остатка включений.

К характерным включениям, образующимся в сталях при раскислении их титаном, относятся: карбид титана—TiC, нитрид титана—TiN, двуокись титана—TiO₂ (в состоянии свободном или связанном в виде титата) и в некоторых случаях сульфид титана—TiS₂.

Как известно (1), карбид титана является соединением устойчивым по отношению к соляной кислоте и щелочам и растворимым в азотной кислоте. Действию двуххлористой ртути, полностью разлагающей карбиды железа, нитрид титана и карбид титана, по данным Маурера, Клингера и Фукке (2), не поддаются. Поэтому сулемовый и анодно-сулемовый методы, применяющиеся нами для выделения неметаллических включений в углеродистых и некоторых легированных сталях, в данном случае неприемлемы.

Учитывая описанные свойства карбида титана, мы предприняли разработку кислотно-

окислительного метода определения включений, выделенных предварительно из титанистой стали электролитическим путем, и проверили хлорный метод; полученные данные сравнивали с данными, полученными по вновь разработанному нами фракционному анодно-персульфатному методу.

Предварительно было выяснено отношение TiO₂ и TiN, как наиболее важных включений титана, к реактивам, применяющимся при вышеупомянутых методах как выделения, так и определения включений.

Проверка производилась на чистых препаратах TiO₂ и TiN, которые подвергались действию царской водки, 10% азотной кислоты в присутствии перманганата калия, смеси растворов персульфата аммония и перманганата калия и последующим раскислением осадка MnO₂ лимонной кислотой (реактивы, применяемые в методах определения неметаллических включений в сталях).

Результаты этих опытов, как и следовало ожидать, показали полную устойчивость TiO₂.

По литературным данным (3) нитрид титана растворяется в плавиковой кислоте в присутствии сильных окислителей. По Фридриху и Ситтиг (4) он растворяется также в царской водке.

Применение плавиковой кислоты в качестве растворителя в систематическом ходе анализа