

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В БЕЗВОДНОЙ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЕ

В. А. Плесков

Безводная муравьиная кислота является растворителем, представляющим несомненный интерес с электрической точки зрения. Высокая диэлектрическая постоянная — 57,0 при 21° (измерения Друде [1]) сочетается у нее со значительной растворяющей способностью по отношению к большому числу солей и органических соединений, что было показано работами Цаниниович — Тессарина [2], Ашана [3], Кедаля и Адлера [4]. Электрохимические свойства растворов в муравьиной кислоте были исследованы в ряде работ Шлезингера и его сотрудников [5], доказавших наличие высокой понижающей способности у этого растворителя — коэффициент электропроводности 0,1 *N* растворов достигает, как правило, 0,9 и более. Вместе с тем муравьиная кислота является растворителем с ясно выраженными кислотными свойствами, о чем, помимо ее химической природы, свидетельствуют и такие факты, как значительное усиление в ней слабых оснований и понижение силы кислот [7]. Как показали Функ и Ремер [8], многие хлориды, например CaCl_2 , при обработке безводной муравьиной кислотой реагируют с выделением свободной HCl и образованием соответствующих форматов; несомненно, что это объясняется наличием далеко идущего сольволиза, обязанного той же причине.

В наших предыдущих работах мы установили наличие значительных сдвигов нормальных потенциалов некоторых элементов в жидком аммиаке [9] и гидразине [10] и поставили их в связь с основным характером этих растворителей и их сольватирующей способностью по отношению к ряду ионов. Целью настоящей работы являлось измерение электродных потенциалов в безводной HCOOH — представителе типично «кислых» растворителей.

Экспериментальная часть

Растворитель. Исходным материалом служила химически чистая муравьиная кислота Харьковского реактивного завода; предварительная очистка заключалась в двухкратной фракционированной перегонке под уменьшенным давлением с последующим многократным фракционированным вымораживанием в условиях, исключающих доступ влаги из воздуха. Для окончательного обезвоживания был избран метод Шлезингера и Мартина [7], заключающийся в обработке борным ангидридом. Для получения последнего предварительно обезвоженная борная кислота сплавлялась в платиновом тигле в электрической печи при 900—1000°; после прекращения выделения влаги плав выливался на никелевую пластинку, охлаждался в эксикаторе и быстро измельчался в ступке Абиха. Предварительно очищенная муравьиная кислота обезвоживалась борным ангидридом в течение 10—15 суток при периодическом взбалтывании (во избежание спекания порошка). Затем смесь замораживалась, откачивалась масляным насосом и обезвоженная HCOOH отгонялась при комнатной температуре, причем во избежание увеличения осадка на пути паров включались два стеклянных фильтра. Перегонка повторялась дважды, и полученный продукт хранился в запаянных ампулах. Подобная обработка давала растворитель, характеризующийся следующими свойствами:

Удельная электропроводность (при 25°) (5,8—6,0) $10^{-5} \Omega^{-1}$, т. пл. 8,39—8,40°, что согласуется с лучшими данными, имеющимися в литературе.

Методика работы. При измерении была применена методика, разработанная нами при измерении потенциалов в гидразине [10]. Как правило, применялся растворитель, свежесобработанный борным ангидридом и хранившийся не

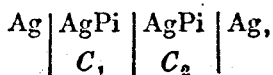
более суток, во избежание возможного разложения борной кислоты с образованием воды и CO . Растворы перемешивались и насыщались током электрического водорода, очистка которого производилась так же, как и в случае гидразина. Все основные измерения были проведены при $25,00 \pm 0,01^\circ$. Измерительная аппаратура не отличалась от применявшейся ранее. Как и в случае гидразина, нам пришлось пренебречь диффузионными потенциалами, возникавшими на границе растворов в обоих полуэлементах, поскольку для муравьиной кислоты неизвестны рациональные средства их подавления; можно предполагать, однако, что связанные с этим ошибки невелики (по данным Шлезингера, подвижности ряда катионов в HCOOH близки друг к другу). Измерения производились с разбавленными (как правило, $0,01 N$) растворами для уменьшения ошибок, связанных с различиями коэффициентов активности.

Непосредственное приготовление растворов в приборе не всегда можно было осуществить ввиду малости требуемых навесок. В этих случаях всегда готовились вне прибора, в условиях, исключавших доступ воздуха и влаги, более концентрированные растворы в HCOOH , распределявшиеся по тонкостенным стеклянным ампулам. Ампулы с навесками растворов вводились в прибор и в нужный момент разбивались в нем при помощи электромагнитной разбивалки. Затем растворы разбавлялись необходимым количеством муравьиной кислоты, вводившейся так же, как и в случае гидразина, путем отгона из градуированной шпигетки.

Для каждой цепи ставилось не менее трех самостоятельных опытов, каждый из которых состоял из серии измерений э. д. с., проводившихся в продолжение 2—3 час.; в некоторых случаях постоянство э. д. с. контролировалось в течение суток. Работа с разбавленными растворами требовала, само собой разумеется, особых мер предосторожности против возможного увеличения количества ионов металла в растворе за счет растворения окислов с электродов; на чистоту поверхности последних было обращено поэтому особое внимание. В случае легко окисляющихся металлов (цинк, кадмий, свинец) механическое удаление окислов производилось в атмосфере сухого электролитического водорода при непрерывном пропускании последнего.

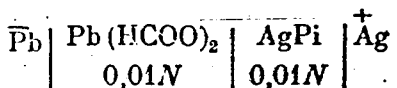
Выбор солей для приготовления растворов определялся наличием у них достаточной растворимости в муравьиной кислоте и возможностью получения их в чистом и безводном состоянии. Во многих случаях наиболее подходящими оказались пикраты. Несомненно, что при растворении в HCOOH пикраты подвергаются глубокому сольволизу (об этом свидетельствует, в частности, то, что получающиеся растворы почти бесцветны), однако возникающее при этом форматы, являющиеся в муравьиной кислоте основанными, должны быть хорошо диссоциированными.

Электрод сравнения. Был проведен ряд опытов по подысканию подходящего электрода сравнения, в результате которых мы остановились на серебряном электроде в $0,01 N$ растворе пикрата серебра. Для получения последнего дважды перекристаллизованный пикрат серебра осаждался небольшим избытком раствора KOH , при нагревании осадок окиси серебра тщательно отмывался и обрабатывался слегка недостаточным количеством раствора пикриновой кислоты (препарат, полученный многократной перекристаллизацией из водно-спиртового раствора, т. пл. 122°); полученный раствор отделялся от избыточной окиси серебра и подвергался двукратной кристаллизации. Кристаллы пикрата серебра отсаживались на стеклянном фильтре и сушились до постоянного веса в вакууме при $130\text{--}140^\circ$. Серебряные электроды готовились из серебряной проволоки (Кальбаум), непосредственно перед опытом покрывавшейся электролитическим серебром из цианистой ванны. После быстрой сушки в токе теплого воздуха электроды переносились в прибор, который немедленно эвакуировался. Всегда применялась пара электродов, потенциалы которых отличались друг от друга не более, чем на $0,1 \text{ mV}$. Потенциал серебра в описанных условиях очень хорошо воспроизводился и точно следовал за изменением концентрации пикрата серебра в растворе. Это было доказано измерением э. д. с. концентрационных цепей типа



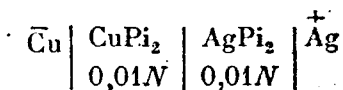
где $C_1 = 0,1 N$, а C_2 варьировалось от $0,05$ до $0,0005 N$. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 1.

ров $Pb(NO_3)_2$ и $NaHCOO$ (химически чистые препараты Мерка) в присутствии небольшого количества $HCOOH$. Осадок дважды перекристаллизовывался из горячей воды, промывался спиртом и сушился в вакууме при 120° . В качестве электродов служили полоски листового свинца (Кальбаум) со свежей поверхностью разреза. Э. д. с. цепей со свинцовыми электродами очень хорошо воспроизводились в отдельных опытах (в пределах $0,2$ mV). Для цепи



было найдено $E_{25^\circ} = 0,889$ V; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,00054$.

Медь. Нам не удалось найти ни одной соли одновалентной меди, сколько-нибудь растворимой в безводной муравьиной кислоте, поэтому измерение потенциала Cu/Cu^+ оказалось невозможным. Большие затруднения встретились и при попытке работы с солями двухвалентной меди. Были исследованы: $CuSO_4$, $CuBr_2$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ и $Cu(CH_3COO)_2$, однако, ни одна из этих солей не обладала растворимостью, достаточной для измерений. По данным Давидсона и Холма [41] формиат меди слегка растворим в муравьиной кислоте, но растворимость очень мала ($0,004$ мол. % при 35°). При попытке применить пикрат меди было обнаружено своеобразное явление. Пикрат, полученный растворением CuO в водном растворе пикриновой кислоты с последующей перекристаллизацией из водно-спиртового раствора и сушкой в вакууме при 140° , хорошо растворим в безводной муравьиной кислоте и дает совершенно прозрачные синие растворы. Через некоторый промежуток времени (от 5 мин. до получаса, повидимому, в зависимости от наличия следов пыли и т. п. механических примесей) раствор внезапно начинает мутнеть и быстро выделяет зеленый кристаллический осадок, представляющий, как показало исследование, формиат меди; в растворе остается пикриновая кислота. Если в свежеприготовленный прозрачный раствор пикрата внести небольшое количество формиата меди, выпадение осадка и обесцвечивание раствора происходит немедленно. Очевидно, что пикрат меди при растворении немедленно подвергается сольволизу, однако, образующийся при этом формиат дает пересыщенный раствор и кристаллизуется лишь при наличии пылинок и тому подобных центров кристаллизации. Это явление сделало возможным измерение потенциала меди. В табл. 2 приведено изменение э. д. с. цепи



во времени, в опыте, который может считаться типичным. Измерения проведены при 25° . Момент начала времени отвечает растворению навески пикрата после плавления муравьиной кислоты в приборе.

Таблица 2

Потенциал Cu -электрода

Время (минуты)	0	2	4	6	8	10
E	$0,3145$	$0,3148$	$0,3150$	$0,3148$	$0,3149$	$0,3151$
Время (минуты)	12	14	16	20	30	50
E	$0,3194$	$0,3310$	$0,3384$	$0,3410$	$0,3415$	$0,3418$

Как видно, потенциал медного электрода оставался неизменным в течение 10 мин., в этот момент началось выделение осадка формиата, потенциал начал расти и на 20-й мин. вновь приобрел постоянное значение,

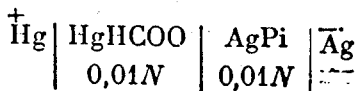
на 27 милливольт превышавшее начальное. Очевидно, что это соответствовало установившейся концентрации ионов Cu^{++} , отвечающей растворимости формата меди, — около 0,001*N* (при 25°). В табл. 3 приведена сводка полученных нами в различных опытах начальных и конечных значений э. д. с. этой цепи, характеризующая воспроизводимость этих измерений:

Таблица 3

	$E_{\text{нач.}}$	$E_{\text{конеч.}}$
	0,3144	0,3416
	0,3148	0,3425
	0,3145	0,3418
	0,3152	0,3410
Среднее	0,3147	0,3417

Можно полагать, что начальное значение э. д. с. с достаточным основанием может быть использовано для характеристики нормального потенциала меди, хотя оно и соответствует сильно пересыщенному раствору формата. Температурный коэффициент э. д. с. для этой цепи не определялся.

Р т у т ь. Нам не удалось подыскать соль двухвалентной ртути, пригодную для измерений; HgCl_2 , HgJ_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ не растворимы в HCOOH (последняя соль реагирует с разложением). Попытки применить пикрат и формат также не увенчались успехом — обе соли оказались очень нестойкими и практически не растворимыми в муравьиной кислоте. Из соединений одновалентной ртути HgCl и HgJ оказались нерастворимыми (последняя слегка растворяется при нагревании), HgNO_3 реагировала с разложением. Измерения потенциала удалось выполнить с форматом. Препарат последнего был приготовлен осаждением раствора HgNO_3 раствором формата натрия; при условии быстрой промывки (водой и спиртом) и сушки удается получить чисто белый препарат, стойкий при хранении и не оставляющий осадка при растворении в муравьиной кислоте (растворимость порядка 1—2% при обычной температуре) э. д. с. цепи



равна (в среднем)

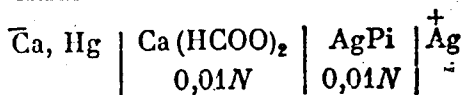
$$E_{25^\circ} = 0,0012 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E^1}{\Delta t} = -0,00046 \text{ V}/^\circ\text{C.}$$

Колебания потенциала лежали в пределах 0,5 мВ, однако с течением времени э. д. с. начинала систематически возрастать (возможно, вследствие частичного разложения раствора формата ртути).

В о д о р о д. Как было указано, измерение потенциала водорода в муравьиной кислоте представляет особый интерес. Подобные измерения пытались осуществить Гаммет и Дитц [6], однако им не удалось получить обратимого водородного электрода. Предварительные опыты, поставленные нами, показали, что эта задача может быть разрешена путем применения платиновых электродов, платинированных обычным образом, при условии проведения их катодной поляризации непосредственно перед измерением (в том же растворе); для ее осуществления к паре платиновых платинированных электродов (поверхностью около 2 см² каждый) был добавлен третий, закрепленный на том же шлифе, вспомогательный электрод, служивший анодом; поляризация велась током 5—7 мА в течение 1 мин. (оба электрода — поочередно).

Некоторые затруднения представлял выбор электролита. Гаммет и Дитц пользовались растворами бензол-сульфокислоты, однако это соеди-

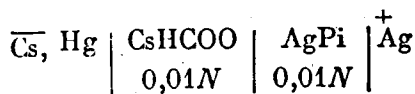
гамы была значительно увеличена, удалось достигнуть воспроизводимых результатов. В среднем для цепи —



было найдено

$$E_{25^\circ} = 2,527 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,0003 \text{ V}/^\circ\text{C}.$$

Цезий. Применявшаяся амальгама содержала 0,2827 атомн. % Cs, как и в работе Бекта, Форбса и Ферциати. Формат цезия, служивший электродом, был приготовлен из карбоната, как и в случае рубидия. Коллания э. д. с. не превышали 0,8 mV. В среднем для цепи



$$E_{25^\circ} = 2,292 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,0005 \text{ V}/^\circ\text{C}.$$

Обсуждение результатов

Как уже указывалось выше, при вычислении нормальных потенциалов в муравьиной кислоте нам пришлось пренебречь различиями коэффициентов активности применявшихся растворов (не могущими быть значительными в 0,01 N растворах), а также диффузионными потенциалами. В табл. 5 приведены полученные нами данные, причем, как и в нашей предыдущей работе [10], потенциал рубидия принят за нуль. Для сравнения в таблице даны также значения потенциалов в воде и жидком аммиаке.

Таблица 5
Нормальные потенциалы ($E_{\text{Rb}} = 0$)

Элемент	$E_{\text{НСООН}}$	$E_{\text{H}_2\text{O}}$	E_{NH_3}
Rb	0	0	0
Cs	0,01	0,00	-0,02
K	0,09	0,01	-0,05
Na	0,03	0,22	0,08
Li	-0,03	-0,09	-0,31
Ca	0,25	0,16	0,29
Zn	2,40	2,17	1,40
Cd	2,70	2,53	1,73
H ₂	3,45	2,93	1,93
Pb	2,73	2,80	2,25
Cu/Cu	3,31	3,28	2,36
Hg/Hg	3,63	3,73	—
Ag	3,62	3,74	2,76

При рассмотрении данных таблицы прежде всего обращает на себя внимание отсутствие для большинства элементов значительных сдвигов потенциалов в НСООН по сравнению с водой. Особенно близки друг к другу потенциалы всех щелочных металлов. Подобная близость имеет место в целой группе разнородных растворителей (вода, НСООН, NH₃, N₂H₄), что может служить подтверждением высказанного нами предположения о том, что энергии сольватации ионов этих металлов должны претерпевать наименьшие изменения при переходе от одного растворителя к другому. Можно заметить также, что практически безразлично,

какой металл — Rb или Cs — следует выбирать за «эталон» при сравнении рядов напряжения в различных растворителях, поскольку даже в столь отличающихся по своим свойствам средах, как жидкий аммиак и муравьиная кислота, потенциалы обоих элементов практически совпадают. Почти совпадают, в воде и в HCOOH, потенциалы серебра, свинца и меди. Что касается первых двух, то, повидимому, это следует приписать отсутствию специфической сольватации ионов этих металлов в обоих растворителях. Напротив, в случае меди значительная гидратация, выражающаяся, в частности, в существовании многочисленных прочных кристаллогидратов медных солей, несомненна. Однако, и для HCOOH существует, как показали Давидсон и Холм [19], прочный кристаллосольват $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 3\text{HCOOH}$, и, возможно, что энергия сольватации Cu^{2+} в обоих растворителях примерно одинаковая. Вообще же, поскольку можно судить по данным, имеющимся в литературе, муравьиная кислота относится к числу растворителей, лишь в редких случаях образующих прочные кристаллосольваты. Это делает понятным наличие не очень значительных, но явственных (порядка 0,2 V) сдвигов потенциала в положительную сторону у цинка и кадмия. Значительная склонность ионов этих металлов к гидратации, существование весьма прочных кристаллогидратов их солей — общеизвестны.

Наиболее примечательным является значительный, более 0,5 V, сдвиг потенциала водорода. Как отмечалось во введении, HCOOH относится к типично «кислым» растворителям. Энергия сольватации протона в ней должна быть значительно понижена и сдвиг потенциала водорода в положительную сторону является вполне закономерным. Заслуживает быть отмеченным тот факт, что изменение потенциала водорода при переходе от муравьиной кислоты к жидкому аммиаку достигает 1,5 V — величины, наглядно свидетельствующей о глубоких различиях в поведении протона в обоих растворителях. Несмотря на очевидность того, что сделанное нами допущение о неизменности потенциала рубидия в различных растворителях является не вполне строгим и сравнение рядов напряжения, проводимое на основе этого допущения, лишь приближенно, все же найденные нами значения потенциала водорода могут, как нам кажется, служить характеристикой кислотно-основных свойств ряда растворителей. Дальнейшее накопление подобных данных позволило бы подойти к построению количественной шкалы кислотности. Работа в этом направлении продолжается.

Выводы

1. Измерены обратимые электродные потенциалы Rb, Cs, Na, K, L, Ca, Cd, H₂, Pb, Cu, Ag и Hg в безводной муравьиной кислоте при 25°.
2. Ряд напряжений в HCOOH мало отличается, в общем, от ряда напряжений в воде. Некоторые сдвиги нормальных потенциалов в положительную сторону наблюдаются у тех элементов (Zn, Cd), ионы которых, будучи сильно гидратированы в водных растворах, не обладают специфическим стремлением к сольватации в муравьиной кислоте. Вообще, эту последнюю следует, очевидно, рассматривать как пример растворителей с малой сольватирующей способностью.
3. Значительный положительный сдвиг потенциала водорода свидетельствует о малой энергии сольватации протона в HCOOH и находится в полном соответствии с «кислой» природой этого растворителя, находящей свое выражение и в ряде других его химических свойств.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория неводных растворов

Поступила
17.IV.1945

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Drude, Z. phys. Chem. 23, 267, 1897.
2. H. Zanninowitch-Tessarini, Z. phys. Chem. 19, 251, 1896.
3. O. Aschan, Chem. Z. 37, 1117, 1913.
4. J. Kendall a. H. Adler, J. Am. Chem. Soc. 43, 1470, 1921.
5. H. Schlesinger a. R. Calvert, J. Am. Chem. Soc. 33, 1924, 1912; H. Schlesinger a. A. Martin, ibid. 36, 1589, 1914; H. Schlesinger a. C. Goleman, ibid. 38, 271, 1916; H. Schlesinger a. R. Mullinix, ibid. 41, 72, 1919; H. Schlesinger a. F. Reed, ibid. 41, 1921, 1919; H. Schlesinger a. E. Bunting, ibid. 41, 1934, 1919.
6. L. Hammett a. N. Dietz, J. Am. Chem. Soc. 52, 4795, 1930.
7. H. Schlesinger a. A. Martin, J. Am. Chem. Soc. 36, 1589, 1914.
8. H. Funk u. F. Römer, Z. anorg. Chem. 239, 288, 1938.
9. В. Плесков и А. Моноссон, Журн. физ. хим. 4, 696, 1933; 6, 1238, 1935.
10. В. Плесков, Журн. физ. хим. 14, 1477, 1940.
11. A. Davidson a. V. Holm, J. Am. Chem. Soc. 53, 1350, 1931.
12. В. Плесков, Журн. физ. хим. 9, 12, 1937.
13. G. Lewis a. C. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 32, 1459, 1910.
14. G. Lewis a. F. Keyes, J. Am. Chem. Soc. 34, 119, 1912; 35, 340, 1913.
15. G. Lewis a. K. Argo, J. Am. Chem. Soc. 37, 1983, 1915.
16. H. Bent, G. Forbes a. A. Forziati, J. Am. Chem. Soc. 61, 709, 1939.
17. C. Drucker u. R. Luft, Z. phys. Chem. 121, 307, 1925.