

К ВОПРОСУ О ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ Sm, Nd и Pr НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ КАТОДЕ

В. А. Заринский

Полярографический метод, помимо аналитических приложений, может быть использован для выяснения механизма электродных процессов. В отношении анализа редкоземельных элементов возможности этого метода, согласно опубликованным данным [1] и нашим опытам, пока ограничены*; что касается исследований механизма восстановления редкоземельных катионов, то они немногочисленны, а их результаты противоречивы. По данным Ноддака и Брукля [2], изучавших восстановление 0,01 М растворов сульфатов редкоземельных элементов и скандия в отсутствие индифферентных электролитов, полярограммы всех этих элементов обнаруживают две волны. Первая волна соответствует восстановлению трехвалентных катионов до двухвалентного состояния $[Me^{3+} + e \rightarrow Me^{2+}]$, а вторая — восстановлению до металла (амальгамы) $[Me^{2+} + 2e \rightarrow MeHg]$.

Однако в случае скандия [3] первая волна на полярограмме обязана восстановлению водорода, образовавшегося при гидролизе соли скандия (этот же эффект мог иметь место и в случае сульфатов других редкоземельных элементов, изученных цитированными выше авторами). Для европия и иттербия наблюдалось ступенчатое восстановление [4, 5, 6], для самария отмечалась способность к восстановлению двояким образом: непосредственно до металла и через двухвалентное состояние [14].

Различие в объяснениях механизма восстановления редкоземельных катионов на капельном ртутном катоде связано с тем, что оно протекает в области весьма отрицательных потенциалов ($-1,8$ — -2 В), где имеет место одновременный разряд водородных ионов.

Настоящая работа проводилась с целью дополнить имеющиеся литературные данные новыми экспериментальными фактами, необходимыми для более детального выяснения механизма восстановления редкоземельных катионов.

Полярограммы сульфатов Sm, Nd и Pr в отсутствие индифферентных электролитов

Для проверки данных Ноддака и Брукля [2] были приготовлены 0,01 М растворы сульфатов Sm, Nd и Pr. Исходными материалами служили растворы хлоридов Sm, Nd и Pr, приготовленные нами из спектрально чистых окисей соответствующих металлов. Рассчитанные навески окисей обрабатывались в кварцевой посуде соляной кислотой** ее избыток удалялся нагреванием. Хлориды растворялись в бидистиллате; молярность полученных растворов Sm, Nd и Pr была равна соответственно 0,0099, 0,00911 и 0,0102 мол/л. рН этих растворов, определенное при помощи стеклянного электрода, равнялось 5,45.

Сульфаты Sm, Nd и Pr готовились обработкой их хлоридов серной кислотой, избыток которой удалялся нагреванием в течение нескольких часов при 400° С. Полученные таким путем сульфаты растворялись в определенных объемах бидистиллата; молярность растворов была равна 0,01 мол/л. Ртуть для капельного электрода очищалась по общепринятой методике, дополнительно промывалась бидистиллатом и перегонялась под вакуумом.

* Хорошо выраженные волны, пригодные для определения диффузионных токов при соответствующих условиях получаются для европия и иттербия; потенциалы полу- волн для большинства остальных редкоземельных элементов практически совпадают.

** Соляная кислота и другие реактивы, использованные в этой работе, были химически чистые, высшей квалификации.

Ячейка для полярографирования изображена на рис. 1. Из раствора, подлежащего полярографированию, предварительно удалялся кислород в сосудице *a* нагреванием до кипения с последующим охлаждением в токе водорода. Водород получался электролизом раствора едкого натра на никелевом катоде; перед введением в сосудице *a* он очищался от следов кислорода пропусканием через раствор KMnO_4 и через нагретую трубку с платинированным асбестом. После удаления следов кислорода раствор перекачивался в ячейку *b*, заполненную водородом и ртутью на дне, служившую анодом.

Все опыты проводились при температуре 25°C . Типичные кривые, снятые в $0,01 \text{ M}$ растворах сульфатов Sm и Nd в отсутствие индифферентного электролита, приведены на рис. 2 и 3. (Кривая для Pr воспроизводит кривую для Nd.)

Характер полученных при этих условиях полярограмм для всех трех катионов не отличается друг от друга; они, в противоположность утверждению Ноддака и Брукля, не обнаруживают двухступенчатого восстановления, плавно возрастаая в интервале — $2,2\text{--}2,8 \text{ V}$ (по отношению к насыщенному каломельному электроду).

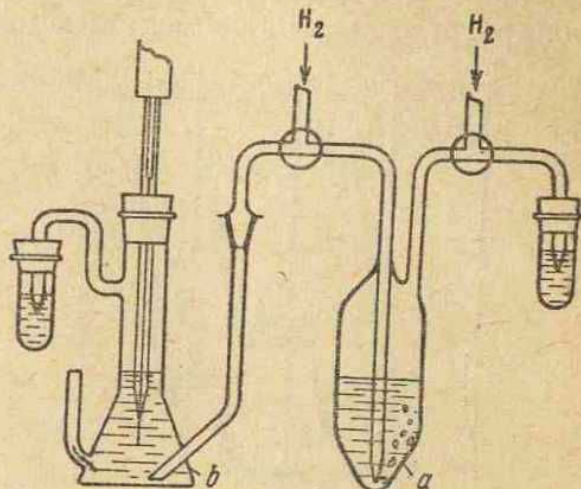


Рис. 1. Ячейка для полярографирования растворов редкоземельных катионов

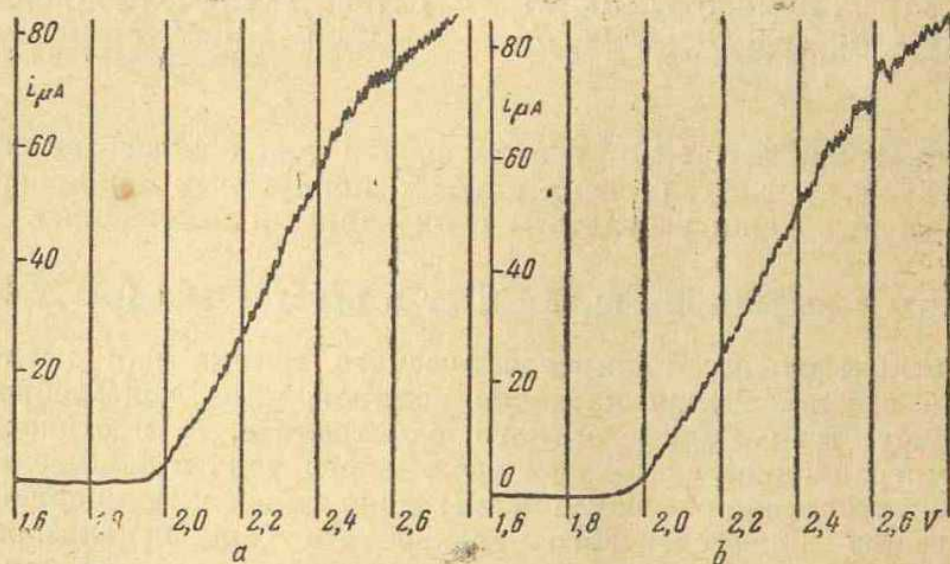


Рис. 2. Полярограммы $0,01 \text{ M}$ растворов; *a* — $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$; *b* — $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$; $S = 1/100$, период капания $2,1 \text{ сек.}$; $t = 25^\circ$

С целью проверки, не вызваны ли результаты этих авторов разрядом водородных ионов, были поставлены опыты по влиянию на форму полярограмм увеличивающейся концентрации HCl в полярографируемых растворах. По мере увеличения концентрации HCl в полярографируемом растворе начало подъема вольтамперных кривых смещается в сторону положительных значений, а форма кривых приобретает ступенчатый характер (рис. 3 и 4).

Это смещение дает основание полагать, что потенциалы восстановления редкоземельных катионов, определенные указанными выше авторами [2], могли принадлежать волнам восстановления H -ионов, возникающих при гидролизе сульфатов редкоземельных элементов. Так как Sm_2O_3 , Pr_2O_3 и Nd_2O_3 являются основаниями различной силы [7], то степень

гидролиза их солей, взятых в одинаковых концентрациях, а следовательно, и концентрация Н-ионов в растворах должны быть различными. Это различие в концентрации Н-ионов должно приводить к появлению на полярограммах редкоземельных катионов волн восстановления водорода



Рис. 3. Влияние HCl на полярограммы 0,01 M раствора $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$

1— $[\text{HCl}] = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ N}$; 2— $[\text{HCl}] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$;
3— $[\text{HCl}] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ N}$; 4— $[\text{HCl}] = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ N}$;
период капания 3 сек.; $S = 1/10$

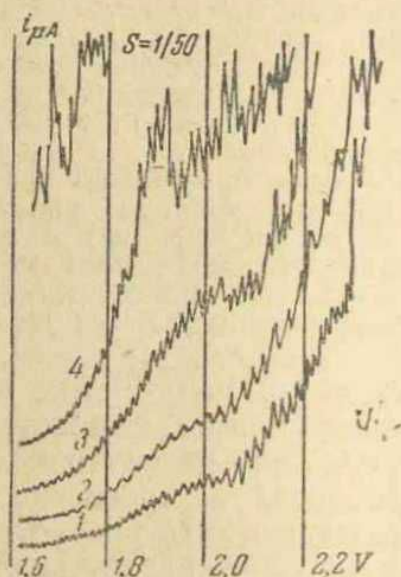


Рис. 4. Влияние HCl на полярограммы 0,01 M раствора $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$

1— $[\text{HCl}] = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ N}$; 2— $[\text{HCl}] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$;
3— $[\text{HCl}] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ N}$; 4— $[\text{HCl}] = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ N}$;
период капания 3 сек.; $S = 1/10$

при потенциалах, несколько отличающихся для каждого из элементов. Авторы [2] не приводят в своих статьях конкретных полярограмм; наглядно сравнить наши результаты с их данными невозможно.

Опыты с хлоридами Sm, Nd и Pr в присутствии 0,1 N LiCl

При использовании полярографического метода для исследования механизма восстановления катионов полярограммы целесообразно снимать в присутствии индифферентного электролита. В противном случае наличие миграционной слагающей предельного тока и повышенного омического сопротивления раствора вызовет искажение вольтамперной кривой.

В качестве индифферентного электролита был использован 0,1 N раствор LiCl*; путем съемки полярограммы этого раствора при высокой чувствительности гальванометра ($S = 1/10$) была установлена его «полярографическая» чистота, т. е. отсутствие каких-либо восстанавливающихся примесей.

Типичные полярограммы растворов хлоридов Sm и Nd приведены на рис. 5 и 6 (кривая Pr не отличается от кривой Nd). Во всех трех случаях верхняя полувольтана выражена неотчетливо; на участках, соответствующих достижению предельного тока, кривые поднимаются вверх и после небольшой остановки, или пика, заканчиваются крутым подъемом. Это в значительной степени затрудняло измерение диффузионных токов. Потенциалы полувольт Sm, Nd и Pr, измеренные для концентрации 5 ммоль/л в присутствии 0,1 N LiCl при 25° C и отнесенные к насыщенному каломелевому электроду, оказались соответственно равными: —1,81, —1,81 и —1,82 V.

* Спектральный анализ образца LiCl был любезно выполнен проф. С. А. Боровиком.

В случае Nd и Pr строгой пропорциональности между величиной диффузионного тока и концентрацией в интервале 2—9 ммоль/л нами не получено; отклонения отношения $\frac{I_d}{c}$ от среднего значения для отдельных опытов достигало 20%*. Диффузионные токи для

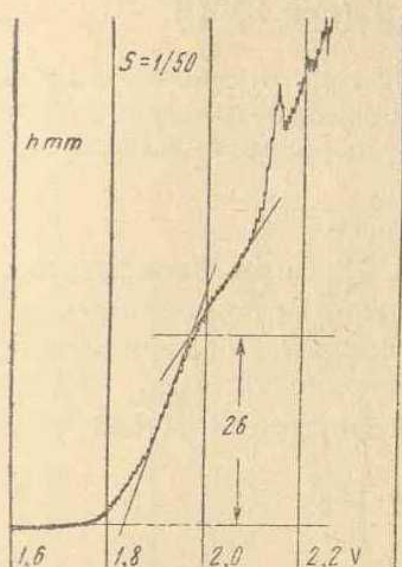


Рис. 5. Полярограмма SmCl_3 на фоне 0,1 N LiCl; $[\text{SmCl}_3] = 4,95 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$; $m^{2/3} t^{1/6} = 1,41$; $S = 1/50$

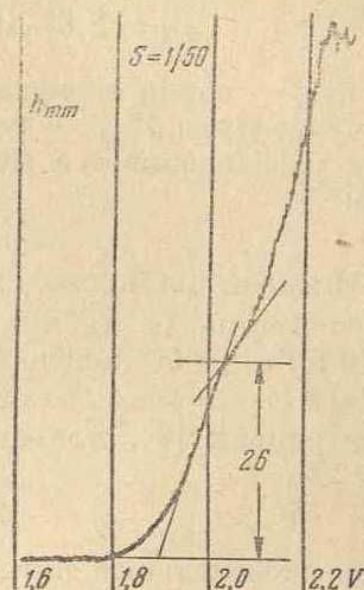


Рис. 6. Полярограмма NdCl_3 на фоне 0,1 N LiCl; $[\text{NdCl}_3] = 4,56 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$; $m^{2/3} t^{1/6} = 1,55$; $S = 1/50$

различных концентраций самария и соответствующие константы формулы Ильковича приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость диффузионного тока от концентрации SmCl_3 и константы формулы Ильковича

Концентрация в $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$	I_d в μA	$\frac{I_d}{c}$	$\frac{I_d/c}{m^{2/3} t^{1/6}} = K$
4,95	13,57	2,74	1,94
2,97	6,78	2,74	1,94
1,24	3,37	2,72	1,93
0,62	1,51	2,44	1,72
Среднее			1,88

Средняя величина константы K для Sm (см. графа 4 табл. 1) равна 1, приблизительные средние величины (см. выше) для Nd и Pr равны соответственно 1,24 и 1,48. Подставляя эти значения K в формулу Ильковича, можно приближенно вычислить число электронов n , участвующих в восстановлении ионов Sm, Nd, и Pr на капельном ртутном катоде

$$n = \left(\frac{I_d / c}{m^{2/3} t^{1/6}} \right) \left(\frac{1}{605 \cdot D^{1/2}} \right). \quad (1)$$

* Причина этих отклонений подлежит выяснению.

Здесь I_d — диффузионный ток в μA ; c — концентрация в миллимолях на литр; m — масса вытекающей ртути в $\text{мг} \cdot \text{сек}^{-1}$; t — период капания в сек.; D — коэффициент диффузии $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

В литературе не имеется данных о коэффициентах диффузии редкоземельных катионов; мы вычисляли их по формуле Нернста

$$D_i = 2,67 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\lambda_{\text{кат}}^{\circ}}{Z_{\text{кат}}} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \text{ (при } 25^{\circ} \text{ C).} \quad (2)$$

Здесь $Z_{\text{кат}}$ — заряд диффундирующего к катоду катиона, равный в нашем случае трем; $\lambda_{\text{кат}}^{\circ}$ — эквивалентная проводимость катиона при бесконечном разбавлении; ее можно вычислить на основании закона Кольрауша:

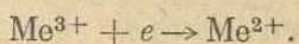
$$\lambda_{\text{кат}}^{\circ} = \lambda_{\text{соль}} - \lambda_{\text{аниона}}^{\circ}. \quad (3)$$

Эквивалентная проводимость хлор-иона $\lambda_{\text{Cl}}^{\circ}$ при бесконечном разведении известна из таблиц [9]; эквивалентная проводимость хлоридов Sm, Nd и Pr при бесконечном разведении вычислялась графической экстраполяцией табличных значений электропроводности λ_{MCl_2} при конечных концентрациях [9], пользуясь предельной формулой Дебая — Гюккеля [10]:

$$\lambda_{\text{MCl}_2} = \lambda_{\text{MCl}_2}^{\circ} - A \sqrt{c} \quad (4)$$

(M — редкоземельный катион, Sm, Nd, Pr).

Вычисленные по формулам (2), (3), (4) коэффициенты диффузии D для Sm, Nd и Pr оказались соответственно равными: $0,601 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$; $0,664 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $0,655 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. После подстановки этих значений в формулу (1) были получены для n следующие величины: 1,27; 0,80; 1,04. На основании этого приближенного подсчета можно заключить, следовательно, что n близко к единице, т. е. что первой стадией восстановления редкоземельных катионов на ртутном капельном катоде является восстановление их до двухвалентного состояния



Получить вторую волну на полярограммах Sm, Nd и Pr, соответствующую стадии $\text{Me}^{2+} + 2e \rightarrow \text{MeHg}$, используя в качестве индифферентного электролита 0,1 N LiCl, не удалось, что связано с недостаточно отрицательным потенциалом восстановления Li: более подходящим «фоном» для этой цели являются галоидные соли некоторых органических оснований, которые будут использованы в нашей следующей работе.

Для большей уверенности в том, что волны на полярограммах при потенциале $-1,8 \text{ V}$ действительно соответствуют восстановлению редкоземельных катионов, а не вызваны случайной причиной (например, рядом водородных ионов), нами были сняты полярограммы растворов комплексных ионов (Sm, Nd и Pr).

Известно, что потенциалы полуволн простых катионов при образовании комплексных ионов обычно смещаются в сторону отрицательных значений. Величина этого смещения тем больше, чем выше координационное число комплексного иона металла и чем выше концентрация комплексообразователя [8].

В 1946 г. Д. И. Рябчиков и Е. А. Терентьева [11], изучая взаимодействие редкоземельных элементов с солями органических кислот, показали, что эти элементы образуют с лимоннокислым калием прочные комплексы состава $\text{M}_n^- [\text{M}(\text{L}_2)]$, где $\text{M}^- = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$; M — редкоземельный элемент, L — анион лимонной кислоты.

Нами установлено, что это комплексообразование также доказывается полярографическим методом. На рис. 7 кривая I представляет собой полярограмму PrCl_3 на фоне 0,1 N LiCl; после добавления в полярографируемый раствор лимоннокислого калия (10 ммоль/л) волна Pr^{+++} исчезает; подъем кривой начинается при $-2,1 \text{ V}$ и соответствует восстановлению K^+

(кривая 2). Точно такое же явление наблюдается для Sm и Nd — их волны на полярограммах при потенциале $-1,8$ V исчезают (рис. 8). Количественные измерения сдвигов потенциалов полуволн редкоземельных катионов под влиянием органических комплексообразователей и вычисление по этим сдвигам константы прочности этих комплексов возможно при условии использования галогидных солей органических оснований в качестве индифферентных электролитов.

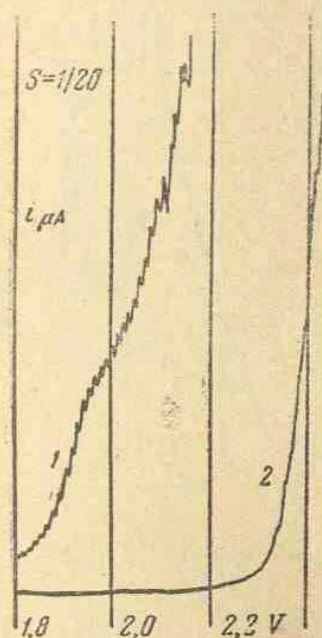


Рис. 7. Образование лимоннокислого комплекса Pr

1 — $[\text{PrCl}_3] = 2 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$, $0,1 \text{ N LiCl}$; 2 — тот же раствор + лимоннокислый калий ($1,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$); $S = 1/20$; период капания 3,25 сек.

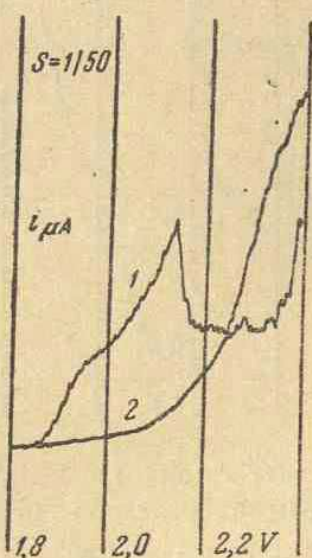


Рис. 8. Образование лимоннокислого комплекса Sm

1 — $[\text{SmCl}_3] = 2,47 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$; $0,1 \text{ N LiCl}_3 + \text{Li}_2\text{SO}_4$ ($4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$); 2 — тот же раствор + лимоннокислый калий ($8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$); $S = 1/20$; период капания 1,32 сек.

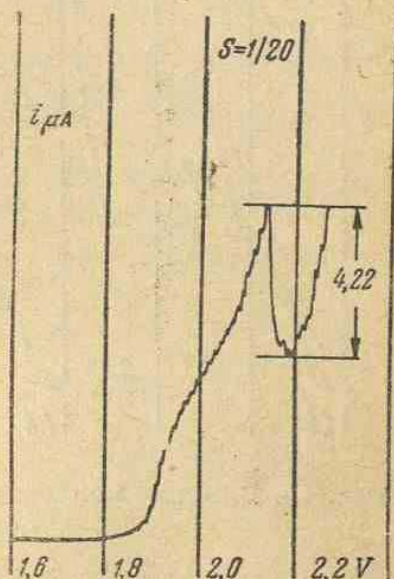


Рис. 9. Максимум на полярограмме SmCl_3 ; $[\text{SmCl}_3] = 1,5$

$\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ $0,1 \text{ N LiCl}$; $3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ Li_2SO_4 , $S = 1/20$; период капания 1,93 сек.

Следует отметить, что пики на полярограммах Sm, Nd и Pr (рис. 5), наблюдавшиеся в интервале ~ -2 — $-2,2$ V, не изменяют своей величины под влиянием добавленных в полярографируемый раствор следующих солей: LiBr, LiI, LiF и Li_2PO_4 (последние две соли добавлялись в концентрациях, не вызывающих осаждения редкоземельных катионов). Однако под влиянием иона SO_4^{2-} эти пики переходят в отчетливо выраженные максимумы (рис. 8 и 9). Высота этих максимумов, как это видно из рис. 10 и табл. 2, увеличивается с увеличением концентрации сульфат-иона.

В теории полярографических максимумов А. Н. Фрумкина [12] доказано, что появление на вольтамперных кривых диффузионных токов, превышающих токи, вычисленные по уравнению Ильковича, связано с тангенциальными движениями капель ртути, вытекающих

Таблица 2

Влияние концентрации Li_2SO_4 на высоту максимума в μA на полярограмме Sm

Раствор SmCl_3 $1,24 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$; $0,1 \text{ N LiCl} = m^{2/3} t^{1/6} = 1,39$; $T = 25^\circ\text{C}$; $S = 1/20$. В атмосфере водорода

Концентрация Li_2SO_4 в $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$	Величина максимума в μA
$2 \cdot 10^{-3}$	4,85
$4 \cdot 10^{-3}$	5,91
$1 \cdot 10^{-2}$	8,44
$2 \cdot 10^{-2}$	10,13

из капилляра. Для максимумов первого рода причиной этих движений служит неравномерная поляризация капли, в случае же максимумов второго рода — процесс вытекания капель ртути из капилляра [12, 13]. Наблюдаемый нами «аномальный» ход кривых редкоземельных катионов под влиянием сульфат-иона относится к максимумам первого рода, так

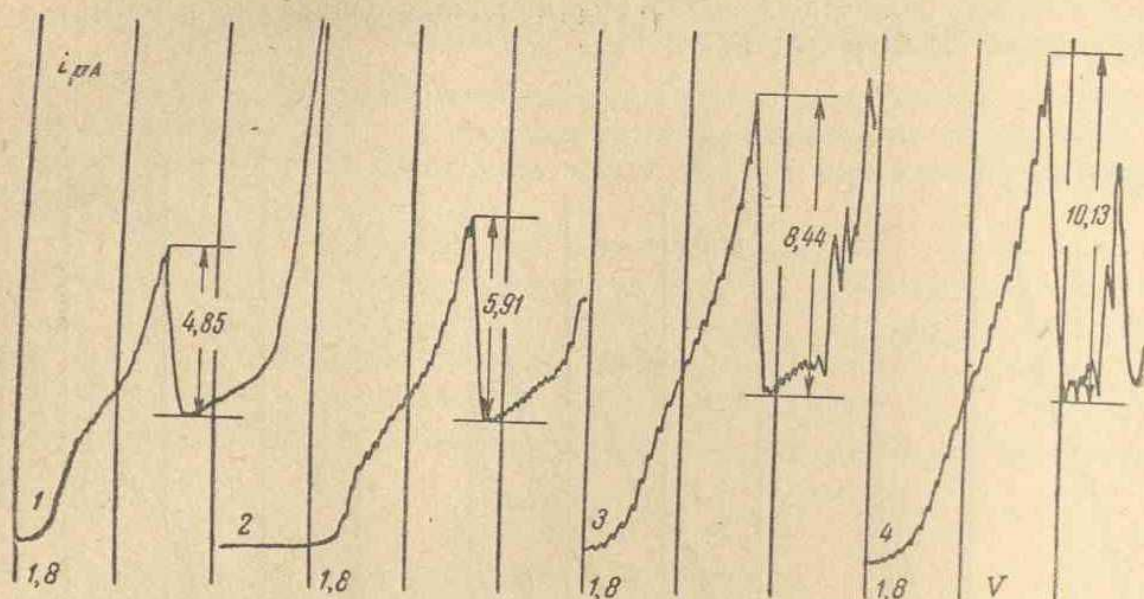


Рис. 10. Влияние концентрации SO_4^{2-} -иона на величину максимума (μA) на полярограммах раствора SmCl_3

1 — $[\text{Li}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 — $[\text{Li}_2\text{SO}_4] = 4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; 3 — $[\text{Li}_2\text{SO}_4] = 1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; 4 — $[\text{Li}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $S = 1/20$

как едва ли можно ожидать изменения условий вытекания ртути из капилляра под влиянием небольших количеств сульфата лития. Однако полное объяснение этого явления будет возможно лишь в результате дальнейших исследований.

В заключение автор выражает благодарность члену-корр. АН СССР А. П. Виноградову и Д. И. Рябчикову за постоянный интерес и содействие в выполнении данной работы.

Выводы

1. Найдено, что полярограммы 0,01 M растворов сульфатов Sm, Nd и Pr в отсутствие индифферентных электролитов не обнаруживают двухступенчатого восстановления.

2. Сняты полярограммы хлоридов Sm, Nd и Pr в присутствии 0,1 N LiCl. Приближенный подсчет по формуле Ильковича числа электронов, участвующих в восстановлении, показывают, что волны Sm, Nd и Pr при потенциалах $-1,8$ — $-1,82$ V (против насыщенного каломельного электрода) соответствуют восстановлению этих металлов до двухвалентного состояния, как промежуточной стадии.

3. Показана возможность изучения комплексообразования редкоземельных элементов с лимоннокислым калием и другими органическими соединениями полярографическим методом.

4. Найдено, что на полярограммах Sm, Nd и Pr, снятых на фоне 0,1 N LiCl, под влиянием сульфат-иона возникают отчетливо выраженные максимумы первого рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Laitinen, W. A. Taebel, Ind. Eng. chem., **13**, 825, 1941; L. Holleck, Z. anal. Chem., **126**, 1, 1943.
 2. W. Noddack, A. Bruckl, Angew. Chem., **50**, 362, 1937; **49**, 533, 1936.
 3. Leach, Терреу, Trans. Far. Soc., **33**, 480, 1937. Кольтгоф и Лингейн, Полярография, стр. 295.
 4. L. Holleck, Z. anal. Chem., **116**, 161, 1939; **126**, 1, 1943.
 5. L. Holleck, Z. Elektrochem., **45**, 249, 1939.
 6. L. Holleck, Z. Elektrochem., **45**, 3, 1939.
 7. G. Endres, Z. angew. allg. Chem., **205**, 321, 1932.
 8. И. М. Кольтгоф и Д. Д. Лингейн, Полярография. Перевод С. И. Сияковой и С. В. Ренц, под ред. А. П. Виноградова. Госхимиздат 1948.
 9. International critical tables, VI, p. 233.
 10. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии. Перевод с английского Ю. Гендельман под ред. акад. А. Н. Фрумкина, 1937.
 11. Д. И. Рябчиков и Е. А. Терентьева, Изв. Ак. Наук СССР, № 1, 44, 1949; ДАН, **58**, 7, 1373, 1947.
 12. А. Н. Фрумкин, Максимумы на полярографических кривых ток — напряжение. Дополнение к книге И. М. Кольтгофа и Д. Д. Лингейна, Полярография.
 13. Т. А. Крюкова, Журн. физ. хим., **21**, 365, 1947.
 14. W. Sherman Rabideau and G. Glockler, Journ. of the Am. Chem. Soc., **70**, No. 4, p. 1347, 1948.
-