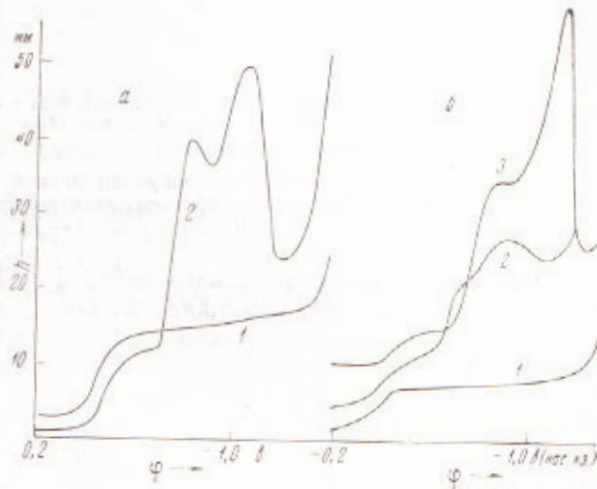


В. П. ГЛАДЫШЕВ, академик АН КазССР М. Т. КОЗЛОВСКИЙ,
А. ДЖУМАШЕВ

**О МЕХАНИЗМЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ТРЕХВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Анализ литературных данных по полярографии мышьяка показывает, что не существует единого мнения относительно механизма его восстановления на ртутном электроде. По данным различных авторов, на полярограмме мышьяка (III) наблюдается от одной до шести волн (¹⁻⁷), которые приписываются образованию элементарного мышьяка (¹⁻⁶), арсенида ртути (⁷), арсина (¹⁻⁵), низших гидридов мышьяка (³) и восстановлению водорода (^{6, 7}).

Нами исследовано полярографическое поведение трехвалентного мышьяка в кислых электролитах: 0,1—12 N HCl, 0,2—10 N HBr, 2—28 N H₂SO₄, 1—10 N HClO₄, 3—48 N H₃PO₄, 0,1—15 N HF, 0,1—17 N CH₃COOH, 10⁻³—9 N винной, 0,01—3 N растворах щавелевой, лимонной и молочной кислот в интервале температур 20—80° С. Полярограммы регистрировали на полярографе LP-60 с использованием ртутного каплющего электрода с принудительным отрывом капель. Потенциалы приведены относительно н.к.э. +0,248 в по н.в.э.



На рис. 1 приведены типичные полярограммы мышьяка (III) в кислых растворах. При достижении концентрации мышьяка порядка 10⁻³ M наблюдается отклонение

Рис. 1. Полярограммы восстановления мышьяка (III): а — концентрация мышьяка 7·10⁻⁴ M на фоне цитратно-фосфатного буфера pH 3 (1) и 1 M HCl (2); б — концентрация мышьяка (M): 8·10⁻⁶ (1), 10⁻⁴ (2), 7·10⁻⁴ на фоне 1 M H₂SO₄.

от линейности предельного тока первой волны и значительное возрастание токов второй и третьей волн (рис. 2а). Это обусловлено покрытием поверхности электрода пленкой элементарного мышьяка, вызывающей, с одной стороны, затруднение диффузии ионов мышьяка и ускорение реакций каталитического выделения водорода (⁸) и образования арсина, с другой. Заключение об адсорбции элементарного мышьяка на ртутном электроде в области потенциалов —0,5—0,7 в было сделано на основании хода электрокапиллярных кривых, полученных в присутствии ионов мышьяка (III) и взвеси элементарного мышьяка.

С применением электрода с принудительным отрывом капель можно установить характер электродных процессов (¹⁰). Кривая lg i — lg t, отвечающая первой необратимой волне (угловой коэффициент 90—120 мв), имеет тангенс угла наклона 0,65, соответствующий диффузионным про-

цессам. Наклон кривой $\lg i - \lg t$ для второй волны, равный $-1,28$ (обратная величина), видимо, обусловлен резким уменьшением количества катализатора (элементарного мышьяка) на поверхности электрода при увеличении времени жизни капли и снижением скорости восстановления водорода. Наклон кривой $\lg i - \lg t$ для третьей волны, равный $0,3$, лежит между величинами, характерными для диффузионных и адсорбционных волн ($\lg \alpha = 0,18$ (10)). По-видимому, процесс контролируется одновременно адсорбцией элементарного мышьяка и диффузией ионов водорода.

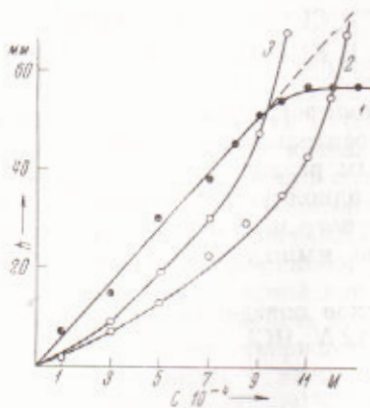


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость высот волн восстановления мышьяка от его концентрации на фоне $1 M HCl$. 1 — первая волна, 2 — вторая, 3 — третья. Высота второй волны уменьшена в 8 раз, третьей — в 4 раза

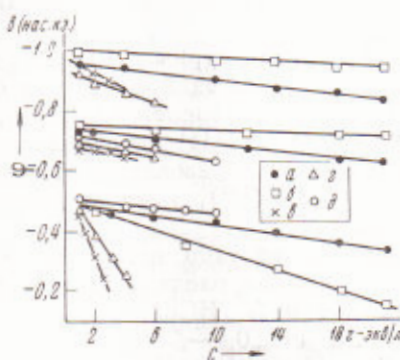


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость потенциала полуволн первой (1), второй (2) и третьей (3) от концентрации фоновых электролитов. а — H_2SO_4 ; б — H_3PO_4 ; в — HBr , г — HCl , д — $HClO_4$

Методом рентгенографического анализа (УРС-60, камера РКД) установлено, что пленка, образующаяся на поверхности электрода при потенциалах первой волны, представляет собой элементарный мышьяк и не содержит арсенида ртути, образование которого предполагается в (7).

Высота первой волны в растворах соляной ($1-12 N$) и бромистоводородной ($1-10 N$) кислот остается практически постоянной. В растворах серной ($1-12 N$), хлорной ($1-10 N$) и фосфорной ($1-18 N$) кислот высота волны уменьшается с ростом концентрации электролита, однако исправленная на вязкость высота волны $i_d \sqrt{\eta}$ остается постоянной. Для всех случаев зависимость высоты волны h от корня квадратного из высоты ртутного столба \sqrt{H} линейна.

Температурный коэффициент высоты первой волны в интервале $20-80^\circ$ составляет $1,35; 1,4; 1,4$ и $1,6\%$ на 1° для $1 N HCl, HClO_4, H_2SO_4$ и H_3PO_4 соответственно. Постоянство величины $i_d \sqrt{\eta}$, значение величины температурного коэффициента, линейность зависимости $h - \sqrt{H}$, так же как и угол наклона кривой $\lg i - \lg t$, указывают на диффузионный режим первой волны. Сдвиг потенциала полуволны первой волны (рис. 3) с ростом концентрации кислот обусловлен переходом иона арсенита в ионы AsO^+ и последующей их дегидратацией в случае серной, хлорной и фосфорной кислот.

С ростом концентрации кислот наблюдается значительное увеличение высот второй и третьей волн, что связано с увеличением скорости разряда ионов водорода на поверхности мышьяка и образования арсина. Угловым коэффициентом второй волны (59 мВ) и зависимостью потенциала полуволны от концентрации ионов водорода указывает на участие в электродной реакции ионов водорода.

Исследование газообразных продуктов, образующихся при потенциалах второй и третьей электродных реакций, методом э.п.р. (радиоспектрометр РЭ-1301) показало отсутствие низших гидридов мышьяка (являющихся парамагнитными) в отличие от того, как это предполагалось в работе (6). Образование арсина обнаружено нами реакцией Гутцайта и методом меченых атомов (изотоп мышьяк-73) только при потенциалах третьей волны.

В растворах, где концентрация ионов водорода соизмерима с концентрацией ионов мышьяка, на полярограммах наблюдается только одна волна, соответствующая восстановлению его до элементарного состояния. Это явление имеет место в растворах слабодиссоциированных кислот (плавиковая и органические кислоты) и растворах с $pH < 3$.

В случаях, когда концентрация мышьяка в растворе ниже чем $5 \cdot 10^{-5} M$, на полярограмме также наблюдается одна волна. Отсутствие второй и третьей волн обусловлено тем, что при низких концентрациях мышьяка плотность тока его разряда мала и он восстанавливается с образованием амальгамы (7), а отсутствие элементарного мышьяка на поверхности ртути исключает каталитическое выделение водорода и образование арсина.

Введение в полярографируемый раствор ионов меди вызывает резкое снижение высот второй и третьей волн. Это обусловлено образованием интерметаллического соединения меди с мышьяком, переходом последнего в ртутную фазу и уменьшением количества элементарного мышьяка на поверхности электрода.

Опытами с использованием радиоактивного изотопа мышьяк-73 показано, что реакция взаимодействия ионов мышьяка (III) с металлической ртутью может иметь место лишь в растворах соляной кислоты с концентрацией выше 4 M и бромистоводородной с концентрацией выше 3 M. Взаимодействия ртути с ионами мышьяка (III) в хлорнокислых и сульфатных растворах (как это указывалось в работе (7)), а также в фосфорнокислых растворах не имеет места.

Анализ литературных данных и полученные нами результаты позволяют принять следующий механизм восстановления мышьяка на ртутном электроде. При потенциалах первой волны происходит восстановление ионов трехвалентного мышьяка до элементарного, в присутствии которого при достаточных концентрациях ионов водорода происходит каталитическое восстановление водорода (вторая волна), затем идет электрохимическое гидрирование мышьяка с образованием арсина (третья волна).

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
18 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Крюкова, Зав. лаб., 9, 950 (1940). ² J. J. Lingane, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 583 (1943). ³ L. Meites, J. Am. Chem. Soc., 76, 5927 (1954). ⁴ D. A. Everest, G. W. Finch, J. Chem. Soc., 1955, 704. ⁵ В. В. Кузнецов, Г. А. Садаков, Тр. Естественно-научн. инст. при Пермском ун-в., 11, 75 (1965). ⁶ J. P. Arnold, R. M. Johnson, Chem. and Ind., 1967, 1602. ⁷ Е. Г. Васильева, С. И. Жданов, Т. А. Крюкова, Электрохимия, 4, 24 (1968); 5, 1279, 1287 (1969). ⁸ Е. Л. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, Электрохимия, 1, 1133 (1965). ⁹ М. Т. Козловский, С. П. Бухман и др., Сборн. Электрохимия твердых и жидких систем, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, 18, 99 (1967). ¹⁰ С. Г. Майраповский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», 1966, стр. 209.