ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 258 1976

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМУ ПОВЕДЕНИЮ МЫШЬЯКА НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А. А. КАПЛИН, Н. А. ВЕЙЦ, А. Г. СТРОМБЕРГ, В. П. ГЛАДЫШЕВ, Л. Ф. ТРУШИНА

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

Противоречивость литературных данных по электровосстановлению мышьяка на ртутных электродах [1—3], отсутствие таких данных для твердых электродов значительно затрудняет подбор условий для определения мышьяка методом пленочной полярографии с накоплением (ППН). В работе [4] показана принципиальная возможность определения микроколичеств мышьяка методом ППН; в работе [5] разработана методика определения мышьяка данным методом в соляной кислоте.

Целью настоящей работы является дальнейшее изучение электрохимического поведения мышьяка на твердых электродах в условиях ППН. В качестве индикаторных нами использовались графитовый, платиновый и золотой электроды. Электродом сравнения служил насыщенный к. э., фоном — 1М HCl. Зависимость анодного тока мышьяка от потенциала предэлектролиза проходит через максимум на всех используемых электродах. Уменьшение величины анодного тока мышьяка при достаточно отрицательных потенциалах предэлектролиза, очевидно, связано с образованием газообразного арсина. Нами исследовалось образование арсина на графитовом и ртутном электродах радиохимическим методом. Исследования показали, что образование арсина происходит при потенциалах отрицательнее —0,7 *в*. Эти данные согласуются с ходом кривых зависимости анодного тока мышьяка от потенциала предэлектролиза, подтверждая наше предположение о том, что часть восстановленного в процессе предэлектролиза мышьяка гидрируется с образованием газообразного продукта, снижая тем самым количество мышьяка на электроде. Отличие характера кривых на электродах, по-видимому, связано с различной скоростью электрохимического гидрирования мышьяка на этих подложках. Зависимость анодного тока мышьяка от концентрации ионов As (3+) в растворе и от времени предэлектролиза линейна до определенного предела концентраций ($2{,}4—3{,}2\cdot10^{-5}$ *г-ион/л*) независимо от типа электрода. Это можно объяснить пассивацией электрода за счет увеличения сопротивления при образовании пленки элементарного мышьяка. Одного порядка величины коэффициента γ [6], рассчитанного из этой зависимости и из заполнения монослоя, подтверждают предположение об адсорбционном насыщении поверхности.

С целью изучения механизма процесса регистрировались полярограммы восстановления As (3+) на платиновом электроде. При

съемке первой полярограммы наблюдается один пик при: $\varphi = +0{,}15$ *в*. На всех последующих полярограммах регистрируются два пика при $\varphi = +0{,}25$ *в* и $\varphi = -0{,}2$ *в*. Разница в потенциалах первых пиков обусловлена, по-видимому, уменьшением перенапряжения восстановления As (3+) на поверхности, покрытой арсенидом платины. Первый катодный пик приписывается нами восстановлению трехвалентного мышьяка до элементарного с некоторой деполяризацией за счет образования интерметаллида $PtAs_2$. Предельное значение тока достигается при концентрации As (3+), равной $8 \cdot 10^{-6}$ *г-ион/л*. Пик при $\varphi = -0{,}2$ в, видимо, связан с образованием элементарного мышьяка на поверхности платины, покрытой арсенидом платины. Предельный ток достигается при концентрации As (3+), равной $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ *г-ион/л*. На графитовом электроде катодные пики As (3+) не зарегистрированы в отсутствии других элементов. В присутствии ионов золота на графитовом электроде фиксируются два катодных пика. По-видимому, механизм процесса на золоте аналогичен процессу на платине. Полярограммы восстановления As (3+) и As (0) на платиновом электроде, анодного окисления продукта электролиза на платиновом и графитовом электродах аналогичны. Это может указывать на то, что восстановление As (3+) проходит через стадию образования мышьяка. Но необходимо учесть возможность окисления элементарного мышьяка кислородом воздуха с образованием пленки трехокиси мышьяка. Наблюдаемый сдвиг потенциалов катодных пиков мышьяка на платиновом электроде с увеличением концентрации ионов водорода в сторону положительных потенциалов, очевидно, обусловлен облегчением разряда за счет перехода иона арсенита в ион AsO^+. Направление смещения совпадает с ожидаемым на основании диаграммы Пурбэ. Установлено, что твердая фаза на электроде, определяющая наличие анодного пика, образуется в катодном процессе, характеризующемся максимумом тока при $\varphi = -0{,}2$ *в*. Предэлектролиз при более положительном потенциале не приводит к регистрации анодного тока. Этот вывод подтверждается тем, что добавки иона ТБА уменьшают как второй катодный, так и анодный пики. Зависимость потенциалов анодного пика от концентрации ионов H^+ указывает на участие в электродной реакции ионов водорода. Порядок реакции электроокисления продукта электролиза по ионам водорода равен 0,875. Порядок реакции электровосстановления и электроокисления по ионам хлора близок к нулю, что указывает на то, что комплексы, разряжающиеся на электроде, не содержат ионов хлора. Нами рассчитаны коэффициенты переноса процессов разряда-ионизации мышьяка на графитовом, платиновом и золотом электродах различными методами. Показано, что кинетические параметры электрорастворения мышьяка зависят от материала электрода и от природы элементов, совместно разряжающихся с мышьяком. β_n для процесса электрорастворения мышьяка с платинового электрода 0,7, с золотого 0,96, с графитового при совместном осаждении с золотом 1,37, с медью 1,92, с кадмием 0,96, со свинцом 0,69. С использованием критериев, предложенных Брайниной [6], нами показано, что процесс электроокисления мышьяка на золотом электроде необратим. Рассчитанная величина стандартной константы скорости ($9{,}37 \cdot 10^{-8}$ *см/сек*) в предположении трехэлектронного процесса окисления подтверждает этот вывод. Измерен равновесный потенциал системы As (3+) — продукт электролиза. Измерение φ_p проводится в герметичной ячейке в токе инертного газа над раствором ввиду того, что в присутствии кислорода происходит самопроизвольное растворение продукта электролиза.

Нами исследовалось влияние ряда элементов на величину анодного тока, потенциал пика и ширину полупика мышьяка. Введение в рас-

твор ионов меди, платины, палладия и золота приводит к значительному увеличению анодного тока мышьяка. Совместный разряд мышьяка и кадмия или свинца на графитовом электроде приводит к искажению формы пика. Более детально нами изучена система медь — мышьяк. Обнаружен различный характер зависимости анодного тока мышьяка от концентрации ионов меди на графитовом и золотом электродах. Если на графитовом электроде в присутствии соизмеримых концентраций меди наблюдается значительный рост пиков мышьяка, то на золотом электроде пик мышьяка уменьшается в 1,5 раза. Можно предполагать, что повышение чувствительности определения мышьяка в присутствии ряда элементов связано с облегчением разряда мышьяка. С другой стороны, в стадии анодного окисления мышьяка наличие второго компонента на поверхности электрода может привести к изменению активности мышьяка в осадке и соответствующему изменению чувствительности его определения. В системе медь — мышьяк при постоянной концентрации одного из компонентов в растворе и увеличивающейся концентрации второго наблюдается (при использовании в качестве индикаторного золотого электрода) понижение анодных пиков обоих элементов по сравнению с анодными пиками этих элементов в отсутствии второго компонента. Одновременно отмечается появление дополнительных анодных пиков в промежуточной области потенциалов. Зависимость анодного тока от мольной доли одного из компонентов в осадке можно описать параметрическим соотношением, которое в нашем случае будет иметь вид: $I = B_0 N_{exp} (-BN^n)$,

где величины B и n характеризуют природу и величину взаимодействия компонентов.

Нами рассчитаны величины B и n для постоянной концентрации меди, равной $4 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л* и меняющейся в интервале $8 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л* концентрации мышьяка. Для меди $B = 1{,}225$, $n = 2$; для мышьяка $B = 0{,}132$, $n = 1$. Эти данные свидетельствуют о наличии сильного взаимодействия в системе, связанного с образованием между медью и мышьяком соединений. Нами рассчитано соотношение меди и мышьяка в этом соединении. Оно соответствует составу CuAs.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Гладышев, А. Джумашев, М. Т. Козловский. Доклады АН СССР, **199**, 5, 1971.
2. Е. Г. Васильева, С. И. Жданов, Т. А. Крюкова. «Электрохимия». **4**, 24, 1968.
3. I. P. Arnold, R. M. Johnson. Talanta, **16**, 1191, 1969.
4. Л. Ф. Трушина, А. А. Каплин. ЖАХ, **25**, 1616, 1970.
5. Л. Ф. Трушина, А. А. Каплин, Н. А. Вейц. В сб.: «Методы анализа химических реактивов и препаратов». М., ИРЕА, вып. 20, 1971.
6. Х. З. Брайнина. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М., 1972.