Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА ПОКАЗАНИЯ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МЫШЬЯКА)

Н. И. Ягн, Ф. Т. Бумажнов, В. Г. Соколова

Металл-оксидные электроды применяются для определения величины pH растворов в различных технологических процессах, но механизм их действия до настоящего времени изучен недостаточно.

Чаще всего применяется сурьмяный электрод. Как показало испытание в буферных растворах, этот электрод независимо от формы и метода изготовления является обратимым по отношению к ионам водорода [1, 6]. Исследуя окислы, образующиеся на поверхности сурьмяного электрода, помещенного в водный раствор, И. Уоккад пришел к выводу [6], что вначале на поверхности металла образуется достаточно устойчивая пленка из трехокиси сурьмы. Этот окисел в присутствии кислорода и воды может переходить в четырехокись и затем пятиокись. Четырех- и пятивалентная сурьма может быть восстановлена металлом электрода опять до трехвалентного состояния. Таким образом, на поверхности сурьмяного электрода протекает два взаимно противоположных процесса: образования окислов низшей и высшей валентности. Различие значений стандартного потенциала сурьмяного электрода И. Уоккад объясняет тем, что измеренные различными исследователями потенциалы соответствовали псевдоравновесному состоянию. По наблюдению И. Уоккада, потенциал сурьмяного электрода, находившийся в буферных растворах, в течение всего времени испытания непрерывно изменяется.

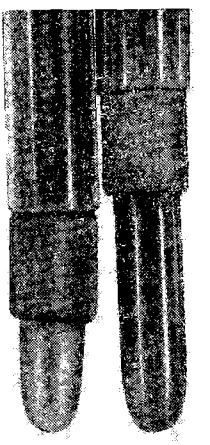


Рис. 1. Сурьмяный электрод после 48-часовой работы в щелочной *а* и кислой *б* средах

Поверхность сурьмяного электрода, по нашим данным, покрывается пленкой различного вида в зависимости от величины pH буферного раствора. Так, при погружении электрода в растворы с pH<4 сурьмяный электрод покрывается черным рыхлым налетом. При этом особенно мощный слой образуется в присутствии кислорода.

В щелочной среде пленка на сурьмяном электроде приобретает светло-серый, почти белый цвет и становится слегка шероховатой. На рис. 1 приведены два сурьмяных электрода после работы одного из них в кислой, другого — в щелочной средах. Под микроскопом белая пленка

(щелочная среда) обнаруживает ясно выраженную кристаллическую структуру. Черная пленка (кислая среда) не представляется явно кристаллической (рис. 2) Темные частицы, обнаруженные под микроскопом в пленке, представляют собой, вероятно, очень мелкие кристаллики или частицы стеклообразной темно-серой сурьмы, образующейся благодаря реакции гидрата антимонила с ионами водорода, т. е. электродной реакции в кислой среде [1, 3]

$$SbOOH + 3H^+ + 3e \leftrightarrows Sb + 2H_2O.$$

Белый цвет и кристаллическая форма пленки после работы электрода в щелочной среде указывают на окисный характер пленки (трехокись и пятиокись сурьмы кристаллизуются в октаэдрической форме [3]).

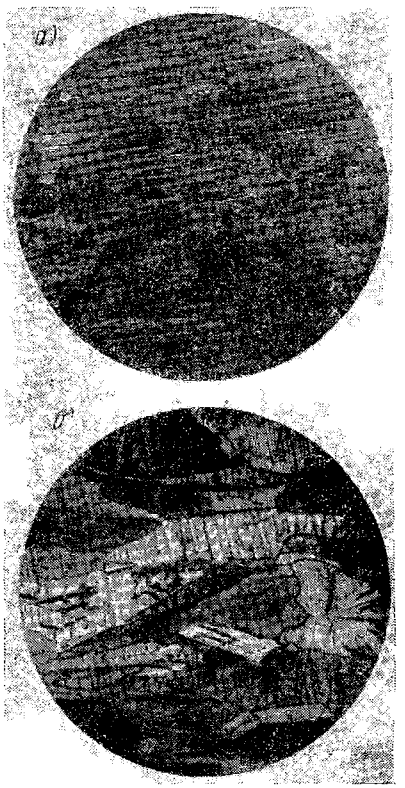


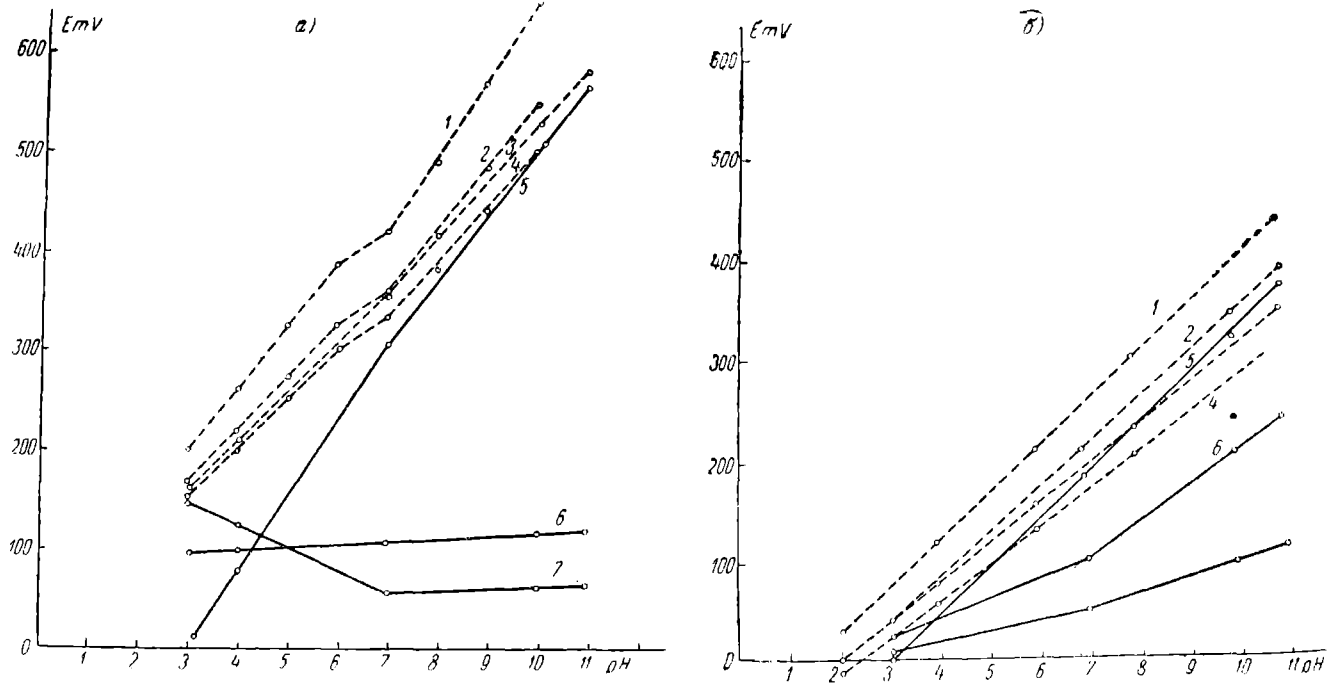
Рис. 2. Окисные пленки на сурьмяных электродах после работы:
а — в среде; *б* — в щелочной среде

Образование таких пленок сопровождается некоторым падением потенциала электрода. В кислой среде потенциал изменяется на 40 *мв.* за трое суток. Чем массивнее этот черный рыхлый слой, тем неустойчивее становится потенциал электрода. В щелочной среде падение потенциала сурьмяного электрода 15 *мв* в течение трех суток.

Для более полного исследования подобных металл-окисных электродов нами испытаны аналогичные по устройству электроды, изготовленные из мышьяка, сурьмы и висмута, т. е. из металлов всей главной подгруппы группы V периодической системы Д. И. Менделеева. Чтобы установить зависимость потенциалов электродов от характера пленок, мы пытались искусственно нанести окисную пленку на поверхность электродов. Предварительно электроды подвергались определенной обработке: 1) погружались на сутки в 0,1N раствор щелочи, 3-процентный раствор перекиси водорода и в 0,1N раствор азотной кислоты; 2) во время испытания через буферные растворы пропускались водород, воздух и кислород; 3) рабочая поверхность электродов предварительно зачищалась.

Мышьяковый электрод подвергался только двум последним обработкам, так как при погружении в щелочь, перекись водорода и азотную кислоту электрод заметно растворялся и давал весьма неустойчивые показания.

Электроды, обработанные такими способами, помещались при перемешивании в буферные растворы с определенным значением pH. Их потенциалы измерялись относительно насыщенного каломельного электрода (см. таблицу и рис. 3, 4).



3. Зависимость показаний сурьмяного *а* и висмутового *б* электродов от величины pH раствора

Необработанный электрод:

1 — через раствор пропускается водород; *2* — водород не пропускается; *3* — пропускается воздух; *4* — пропускается кислород. Обработанный электрод: *5* — 0,1-процентным раствором едкого натра; *6* — 3-процентным раствором перекиси водорода; *7* — 0,1-процентным раствором азотной кислоты

Влияние зачистки поверхности электрода на величину потенциала в кислой и щелочной средах

Обработка электрода	Потенциал электрода, *в*					
	мышьякового		сурьмяного		висмутового	
	pH = 3,2	pH 11,5	pH = 3,2	pH 11,5	pH = 3,2	pH = 11,5
Зачищен	0,098	0,488	0,187	0,611	0,065	0,358
Не зачищен	0,075	0,443	0,149	0,547	0,037	0,322

Зависимость величины потенциала металл-оксидных электродов от концентрации ионов водорода в растворе свидетельствует о наличии окисных соединений на их поверхности. Образование этих соединений может протекать различным образом. Для выявления характера электродных реакций были сопоставлены экспериментально установленные величины потенциалов, измеренные в буферных растворах при pH=7, с полученным термодинамическим расчетом для ряда возможных химических реакций. В зависимости от условий эксперимента для необработанных электродов измеренные потенциалы колебались в пределах: для мышьякового электрода 220—310 *в*; для сурьмяного 340—445 *в*; для висмутового[1] 170—250 *в*.

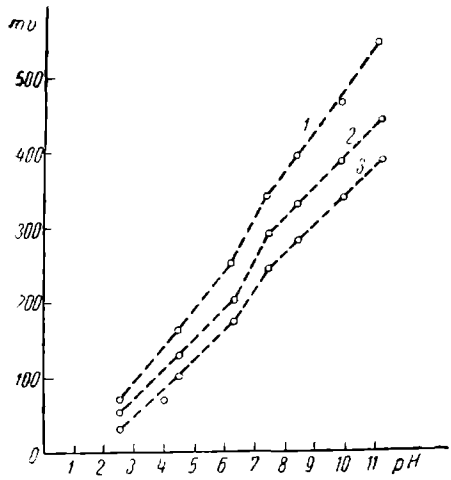


Рис. 4. Зависимость показаний мышьякового электрода от величины pH раствора необработанный электрод:
1 — через раствор пропускается водород; *2* — пропускается воздух; *3* — пропускается кислород

Термодинамический расчет возможных величин потенциалов при образовании одних и тех же соединений за счет различных электродных реакций производился по известному уравнению [4]

$$E_0 = -\frac{\sum \Delta Z_0}{23\,060n},$$

где ΔZ_0 — изобарный потенциал, величина которого берется по У Латимеру [5];

n число грамм-эквивалентов.

Как показывает расчет, при участии в реакции кислорода потенциал электродов оказывается более отрицательным, чем в реакциях без кислорода. Из сопоставления расчетных данных с экспериментальными следует, что для разных электродов наиболее вероятны различные механизмы реакций окисления:

1) $4As + 5H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows As_4O_6 + 10H^+ + 10e$,

$E_0 = -0{,}285в$ (относительно насыщенного каломельного электрода)

2) $2Sb + 3H_2O \leftrightarrows Sb_2O_3 + H^+ + 6e$, $E_0 = -0{,}400в$;

3) $2Bi + 2H_2O + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrows Bi_2O_3 + 4H^+ + 4e$, $E_0 = -0{,}197в$.

[1] За исключением подвергнутых предварительной обработке H_2O_2 и HNO_3.

Все три схемы электродных реакций возможны в буферных растворах со значением pH около 7. Другие возможные реакции дают расчетные величины потенциалов, значительно отличающиеся от экспериментально найденных. Так, например, для реакции окисления мышьяка без участия кислорода

$$4As + 6H_2O \rightleftarrows As_4O_6 + 12H + 12e$$

расчетная величина потенциала (относительно насыщенного каломельного электрода) получается равной 0,484 *в;* для висмута

$$2Bi + 3H_2O \rightleftarrows Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e$$

расчетный потенциал равен 0,621 *в;* сурьмы с участием кислорода

$$2Sb + 2H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows Sb_2O_3 + 4H^+ + 6e$$

потенциал составляет 0,139 *в* и т. д.

Как уже было указано, величины потенциалов всех испытуемых электродов при одних и тех же значениях pH зависят от условий их предварительной обработки, причем чем более сильному окислительному воздействию подвергался электрод, тем ниже величина его потенциала.

После обработки такими сильными окислителями, как H_2O_2 и HNO_3, потенциал сурьмяного электрода остается практически постоянным при любых значениях pH, т. е. электрод в данном случае не обратим по отношению к ионам водорода. Весьма незначительно после аналогичной обработки изменяются и потенциалы висмутового электрода в зависимости от pH.

Во всех остальных случаях сохраняется линейная зависимость между величиной потенциала электрода и значением pH раствора, т. е. испытанные электроды могут успешно применяться для измерения pH. Однако изменение величины потенциала в зависимости от условий предварительной подготовки электрода делает строго необходимым проведение его градуировки в условиях, аналогичных его практическому применению.

ВЫВОДЫ

1. Окисление поверхности мышьякового, сурьмяного и висмутового электродов вызывает уменьшение их потенциалов. В зависимости от кислотности или щелочности среды и условий окисления характер образующихся пленок различен.

2. Для трех испытанных электродов наиболее вероятны разные механизмы окисления: для мышьякового и висмутового электродов — реакции с участием кислорода, для сурьмяного электрода — без участия кислорода. Констатированное понижение рассчитанных величин потенциала во всех случаях больше для реакций с участием кислорода.

3. Изменение условий образования оксидных пленок при одинаковых значениях pH растворов вызывает значительное изменение потенциалов электродов, сохраняя линейную зависимость между величи-

ной их потенциала и значением pH. Это делает возможным применен сурьмяного и висмутового электродов для определения кислотной и щелочной среды в широком диапазоне pH (от 2 до 12).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ягн Н. И. О механизме действия металл-оксидных электродов. Зап. ЛТИ 1956, т. XXXII, вып. III, стр. 183.
2. Бриттон Х. Водородные ионы. Химтеоретиздат, 1936.
3. Орманд Б. Ф. Структура неорганических веществ. Гостехиздат, 1950.
4. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1949.
5. Латимер У. Окислительное состояние элементов и их потенциалы. Изд иностр. лит., 1954.
6. Wokkad. J. Chem. Soc., 1950, Ockt.