

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ CN^- НА ВЕЛИЧИНУ ПОТЕНЦИАЛА ОТЛОЖЕНИЯ Ni^{2+} НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ КАТОДЕ И НА ВЫСОТУ ДИФфуЗИОННОЙ ВОЛНЫ ПОСЛЕДНЕГО

Я. П. Гохштейн

Аналитическая лаборатория Одесского Госуниверситета

Полярнографическое определение никкеля в присутствии иона цинка часто производят в среде цианистого калия. По данным Гейровского, потенциалы отложения ионов никкеля и цинка на капельно-ртутном катоде при половинном диффузионном токе в различных средах имеют значения, приведенные в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Выделяющиеся ионы	Потенциал отложения при $P^{1/2}$ для концентрации 10^{-4} н.		
	В нейтральных или слабых растворах	В нормальной щелочи	В нормальном цианистом калии
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$	— 1,09	Не откладывается	— 1,43
$\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$	— 1,06	— 1,41	Не откладывается

Из таблицы видно, что никкель откладывается на ртутно-капельном катоде из комплекса никкельсинеродистого калия. Повидимому, при электролизе анион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ диссоциирует на свои ионы. С другой стороны известно, что в водных растворах анион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ устойчив. Последний разлагается только под влиянием прибавленной к нему кислоты вследствие того, что $[\text{H}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ весьма слабая кислота.

С целью изучения влияния различных количеств циан-иона на высоту волны иона никкеля в сериях наших опытов концентрация последнего оставалась постоянной. Мы пользовались полярнографом моделью № 1, изготовленной Украинским филиалом Гиредмета в Одессе. Зеркальный гальванометр к этой модели давал 1 мм отклонения при токе $0,48 \cdot 10^{-9}$ А. Температура в отдельных опытах изменялась в пределах $15-18^\circ$. В процессе работы мы сохраняли для каждой серии опытов до электролиза одну скорость падения капель. Электролизер имел объем 25 мл. Растворы никкеля были приготовлены из чистых препаратов, и титр их устанавливался обычным аналитическим путем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К растворам с равными концентрациями серноокислого никкеля мы добавляли такие количества цианистого калия, чтобы концентрация последнего, после связы-

вания иона никкеля в виде комплекса, была в избытке. Для таких растворов снимали полярограммы при одной чувствительности гальванометра и одной скорости падения капель. Приводим три полярограммы (рис. 1, 2 и 3), на которых указаны взятые количества реагентов.

Рис. 1 снят для раствора, содержащего $3 \cdot 10^{-3}$ н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ н. KCN. Второй рисунок снят для раствора, содержащего столько же никкеля и $2 \cdot 10^{-1}$ н. KCN. Третий рисунок снят для раствора, содержащего это же количество никкеля и $9 \cdot 10^{-1}$ н. KCN. На кривых мы наблюдаем четкие волны, вызванные отложением иона никкеля на капельнортутом катоде из аниона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. При сравнении трех полярограмм нетрудно заметить, что с увеличением концентраций цианистого калия потенциал отложения иона никкеля становится более положительным. С другой стороны наблюдается также повышение диффузионной волны. Для определения потенциала отложения иона никкеля в зависимости от прибавлен-

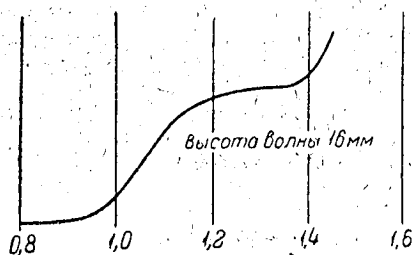


Рис. 1. 0,3 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,5 мл н. KCN + 9,2 мл воды.

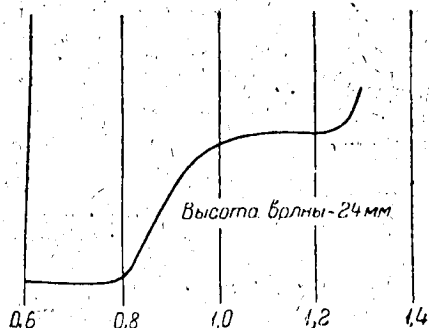


Рис. 2. 0,3 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 2 мл н. KCN + 7,7 мл воды.

ного к раствору соли последнего количества цианистого калия мы определяли потенциал анода относительно насыщенного каломельного электрода в растворах, содержащих такие же количества сернокислого никкеля и цианистого калия, как и в предыдущих опытах. Например, мы нашли, что для растворов, содержащих:

$3 \cdot 10^{-3}$ н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ н. KCN, $\Pi_k = -1,1246$	Относительно насыщенного каломельного электрода
$3 \cdot 10^{-3}$ н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $2 \cdot 10^{-1}$ н. KCN, $\Pi_k = -0,8936$	
$3 \cdot 10^{-3}$ н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $9 \cdot 10^{-1}$ н. KCN, $\Pi_k = -0,6144$	

Значительное смещение потенциала отложения иона никкеля в среде цианистого калия в зависимости от количества последнего нельзя объяснить тем положением, что потенциал отложения изменяется с изменением скорости падения капель ртутного электрода; тем более, что мы до электролиза поддерживали одну скорость падения капель. Для ясности напомним, что потенциал отложения или восстановления изменяется не только с изменением концентрации ионов, чувствительности гальванометра, шкалы абсцисс, но и с изменением скорости падения капель ртутного электрода. За потенциал отложения или восстановления, как известно, Гейровский принял электродвижущую силу, которая определяется опусканием перпендикуляра на ось абсцисс из точки касания касательной к кривой, проведенной под углом в 45° к оси абсцисс. Зависимость между потенциалом поляризованной капли, скоростью истечения ртути из капилляра и ионной концентрацией выражается следующим уравнением:

$$\Pi = -\frac{RT}{nF} - \ln \frac{K''i}{Cm} K,$$

где C обозначает концентрацию ионов, K — константу, характеризующую металл и зависящую от его упругости растворения в амальгаме; m — количество ртути, вытекающей за одну секунду из капилляра; K'' — коэффициент пропорциональности.

Следовательно, при увеличении скорости истечения ртути из капилляра потенциал отложения или восстановления должен измениться таким же образом, как и при изменении концентрации C . Известно, что потенциалы изменяются на 0,058 и 0,029 при разбавлении в 10 раз для одновалентных и двухвалентных ионов. Следует различать потенциал отложения или восстановления от „потенциала половинного диффузионного тока“, так как последний, по данным Ге й р о в с к о г о¹,

независим от концентрации ионов, скорости падения капель или истечения ртути. Он зависит только от „упругости растворения“ амальгмированного металла. Следовательно, наблюдаемое значительное смещение потенциала отложения иона никкеля в среде цианистого калия под влиянием различного количества последнего происходит вследствие специфической адсорбции циан-иона ртутью. Такое же смещение потенциала отложения мы наблюдали при изучении влияния концентрации индифферентного электролита — иоди-стого калия на величину диффузионного тока катиона цинка², которое тоже проявляется из-за большой наклонности аниона иода к адсорбции ртутью. Как уже указывалось выше, с увеличением концентрации цианистого

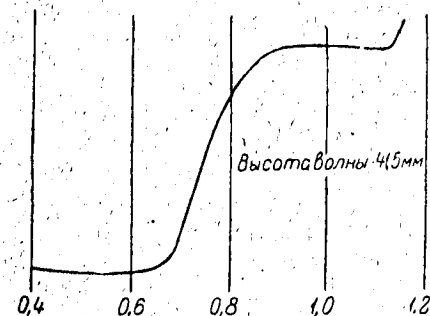


Рис. 3. 0,3 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 9 мл н. KCN + 0,7 мл воды.

калия повышалась до определенного предела диффузионная волна для катиона никкеля. Приводим табл. 2, в которой сведены результаты измерения диффузионных волн для некоторых опытов. Всего произведено 20 опытов. Во всех опытах объем раствора доводился до 10 мл.

ТАБЛИЦА 2

Опыт	Количество прибавляемого катиона	Концентрация прибавляемого цианистого калия	Высота волны в мм
1	0,2 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. .	0,5 мл н. раствора	11
2	0,3 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. .	0,5 мл . .	16
3	0,3 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. .	2 мл . .	24
4	0,3 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. .	3 мл . .	29
5	0,3 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. .	9 мл . .	41,5
6	0,2 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. . + 0,2 мл 0,1 н. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. .	0,5 мл . .	10
7	0,3 мл 0,1 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. . + 0,3 мл 0,1 н. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. .	1 мл . .	16

Пинес³, изучая комплекс цианистого цинка, пришел к заключению, что, когда в растворе отсутствует избыток цианистого калия, то на полярографических кривых ток — напряжение, до потенциала отложения иона на капельно-ртутном катоде, воз-

никают три волны, вызванные отложением иона цинка из образуемых комплексов. Возникшие комплексы имеют незначительную константу диссоциации. Пинес приводит следующие константы:

$$1) [Zn^{++}] [CN']^2 = 2,6 \cdot 10^{-13}; \quad 2) \frac{[Zn^{++}] [CN']^4}{[Zn(CN)_4]^{''}} = 10^{-16};$$

$$3) \frac{[Zn^{++}] [CN']^5}{[Zn(CN)_5]^{'''}} = 6,8 \cdot 10^{-21}.$$

С увеличением концентрации циан-иона последовательно исчезают волны, и при избытке последнего ион цинка из анионов $[Zn(CN)_4]^{''}$ и $[Zn(CN)_5]^{'''}$ не откладывается на капельно-ртутном катоде. Действительно, это подтверждается опытами 1 и 6, 2 и 7, приведенными в табл. 2.

Для наглядности приводим полярogramму (рис. 4), на которой указаны взятые количества реагентов. Она снята при одной и той же скорости падения капель, что и для опыта 2.

Дальнейшие опыты над влиянием концентрации цианистого калия ведутся.

Выводы

1. Установлено, что потенциал отложения иона никкеля из комплекса никкельсинеродистого калия значительно смещается в положительную сторону — с увеличением концентрации цианистого калия.

2. Такое значительное смещение потенциала отложения иона никкеля происходит вследствие специфической адсорбции циан-иона ртутью.

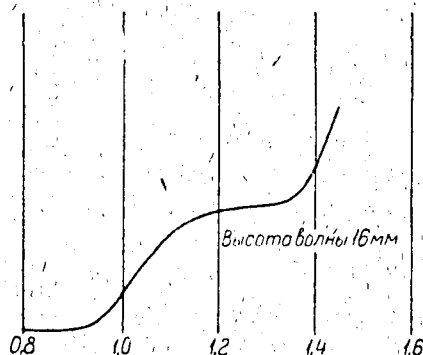


Рис. 4. 0,3 мл 0,1 н. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ + 1 мл н. KCN + 8,5 мл воды; 0,3 мл 0,1 н. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гейровский, Coll. of Czechosl. chem., 4—5, 198 (1935). — 2. Гохштейн, Ж. О. Х. 7, 789 (1937). — 3. Пинес, Coll. of Czechosl. chem., 4, 429 (1929).

Поступило в Редакцию
2 июня 1937 г.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE CN' SUR LA GRANDEUR DU POTENTIEL DE DÉPOSITION DE Ni^{++} SUR UN CATHODE À GOUTTES DE MERCURE ET SUR LA HAUTEUR DE L'ONDE DE DIFFUSION DE CE DERNIER

J. P. Hochstein

1. On a établi que le potentiel de la déposition du ione de nickel du complexe de nickelcyanure de potassium se transpose suffisamment du côté positif — avec l'augmentation de la concentration du cyanure de potassium.

2. Une transposition aussi grande du potentiel de la déposition du ione de nickel se produit grâce à l'adsorption spécifique du ione cyane par le mercure.