

О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ CN' НА ВЕЛИЧИНУ ПОТЕНЦИАЛА ОТЛОЖЕНИЯ Ni'' НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ КАТОДЕ И НА ВЫСОТУ ДИФфуЗИОННОЙ ВОЛНЫ ПОСЛЕДНЕГО

Я. П. Гохштейн и В. А. Покровский

Аналитическая лаборатория Одесского государственного университета

Потенциал отложения иона никеля¹ из комплекса никельсинеродистого калия значительно смещается на вольт-амперной кривой в положительную сторону — с увеличением концентрации цианистого калия.

Значительное смещение потенциала отложения иона никеля в среде цианистого калия в зависимости от количества последнего привело нас к определению потенциала анода в растворах, содержащих различные концентрации CN' .

Обычно принято относить потенциалы разложения или восстановления (изгибы на полярографических кривых) к потенциалу нормального каломельного электрода, как к нулю.

Для этого проводят прямое измерение потенциала большого неполяризующегося ртутного анода на дне электролизера сравнением с каломельным электродом.

Известно,² что величина потенциала неполяризующегося ртутного анода меняется в зависимости от аниона, содержащегося в исследуемом растворе. Например, по данным Гейровского, в присутствии 1 н. концентрации ионов хлора потенциал анода равен потенциалу каломельного электрода.

В нормальных растворах сернокислых солей его величина $+0,3$ В; в растворах бромидов, иодидов и цианидов потенциал анода становится отрицательнее на $-0,1$ В, $-0,3$ В, $-0,5$ В.

При изучении нами причины смещения потенциала отложения иона никеля из комплекса никельсинеродистого калия было обнаружено изменение величин потенциала ртути на дне электролитического сосуда в зависимости от концентрации CN' , содержащегося в исследуемой жидкости.

К растворам с равными концентрациями хлористого никеля мы добавляли различные количества цианистого калия.

Для каждого опыта перед получением полярографической кривой и после нее был измерен потенциал ртутного анода относительно нормального каломельного электрода.

Потенциал отложения иона никеля вычислялся по формуле $P_k = -E + P_n$, где $-E$ накладываемое напряжение, при котором на кривой сила тока — напряжение возникал изгиб,* т. е. резкое возрастание силы тока вблизи этой точки E определяли по полярограмме.

* Изгиб на полярографической кривой определялся методом касательной под углом в 45° при чувствительности гальванометра $1/250$. Гальванометр применялся чувствительностью $1,2 \cdot 10^{-9}$ А/мм изготовления экспериментальной мастерской при физическом институте Ленинградского университета.

Был поставлен ряд опытов, из которых приводим результаты 13 опытов в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Содержимое электролизера	Потенциал анода относительно нормального каломельного электрода, принятого за нуль, в В	Потенциал отложен. Ni^{2+} из раствора $3,2 \cdot 10^{-2}$ нормальности (при P кал = 0)	Потенциал анода относительно нормального каломельного электрода в В (При P кал = 0,56)	Потенциал отложения Ni^{2+} из раствора $3,2 \cdot 10^{-2}$ нормальности (При P кал = 0,56)
1	2	3	4	5	6
1	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 1 мл 0,1 н. KCN + 2 мл 0,1 н. KCl .	-0,339	-1,30	+ 0,221	-0,75
2	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 1,4 мл 0,1 н. KCN + 2 мл 0,1 н. KCl .	-0,468	-1,36	+ 0,092	-0,81
3	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 1,6 мл 0,1 н. KCN + 2 мл 0,1 н. KCl .	-0,489	-1,39	+ 0,071	-0,83
4	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 1 мл н. KCN + 2 мл 0,1 н. KCl	-0,56	-1,42	0	-0,86
5	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 3 мл н. KCN + 2 мл 0,1 н. KCl	-0,57	-1,43	-0,01	-0,87
6	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 3 мл н. KCN + 2 мл 0,1 н. KCl	-0,59	-1,39	-0,03	-0,83
7	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 4 мл н. KCN + 2 мл 0,1 н. KCl	-0,60	-1,33	-0,04	-0,77
8	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 5 мл н. KCN + 2 мл 0,1 н. KCl	-0,62	-1,33	-0,06	-0,77
9	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 6 мл н. KCN + 2 мл 0,1 н. KCl	-0,63	-1,32	-0,07	-0,76
10	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 7 мл н. KCN	-0,64	-1,31	-0,08	-0,75
11	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 8 мл н. KCN	-0,65	-1,28	-0,09	-0,72
12	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 9 мл н. KCN	-0,67	-1,28	-0,11	-0,72
13	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 10 мл н. KCN	-0,68	-1,29	-0,12	-0,73

Во всех опытах объем раствора доводился до 10 мл за исключением 13.

Из приведенных результатов видно, что потенциал анода, вычисленный относительно нормального каломельного электрода, вначале имеет положительное значение.

С увеличением концентрации CN' его значение приближается к нулю. Например, потенциал анода равнялся нулю, когда к 0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 был прибавлен 1 мл нормального раствора цианистого калия.

При дальнейшем увеличении концентрации цианистого калия потенциал анода становится отрицательным.

Если же потенциал анода вычислять относительно нормального каломельного электрода, принятого за нуль, то P_a имеет отрицательное значение.

С увеличением концентрации цианистого калия значение потенциала анода становится более отрицательным.

Для наглядности мы построили кривые, показывающие влияние концентрации CN' на величину потенциала анода.

На ось ординат нанесено напряжение в вольтах, а на ось абсцисс — количества mM нормального раствора цианистого калия.

Аналогичное изменение величин потенциала анода было обнаружено в растворах, содержащих одинаковое количество хлористого бария и различные концентрации цианистого калия.

Приводим результаты шести опытов в табл. 2.

Во всех опытах объем раствора доводился до 10 mM .

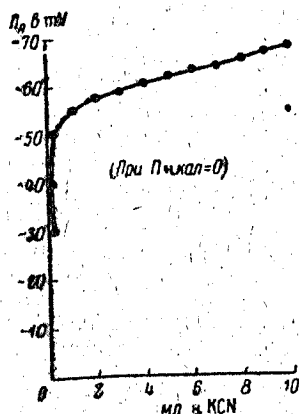


Рис. 1. Изменение потенциала анода в зависимости от концентрации KCN.

Влияние концентрации CN' на высоту диффузионной волны иона Ni

Уже указывалось в предыдущей статье,¹ что с увеличением концентрации цианистого калия повышалась до определенного предела диффузионная волна для катиона никеля.

При проверке такой факт подтвердился.

Приводим табл. 3, в которой сведены результаты измерения диффузионных волн для некоторых опытов.

Во всех опытах объем раствора доводился до 10 mM .

Из приведенных результатов следует, что высота волны остается постоянной только тогда, когда в растворе содержится избыток цианистого калия после связывания иона никеля в виде комплекса.

Но при исследовании было обнаружено заметное изменение высот волн для иона никеля из аниона $[Ni(CN)_4]''$ в зависимости от разной продолжительности пребывания раствора на воздухе. Например, были сняты кривые для одного и того же раствора, содержащего 0,5 mM 0,64 n $NiCl_2$, 9 mM n KCN и 0,5 mM H_2O , после пребывания его на воздухе в разные промежутки времени.

Результаты измерений диффузионных волн для никеля сведены в табл. 4.

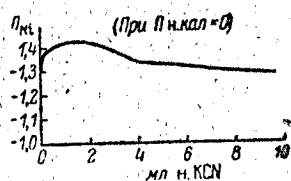


Рис. 3. Изменение потенциала отложения Ni'' из аниона $[Ni(CN)_4]''$ от концентрации KCN.

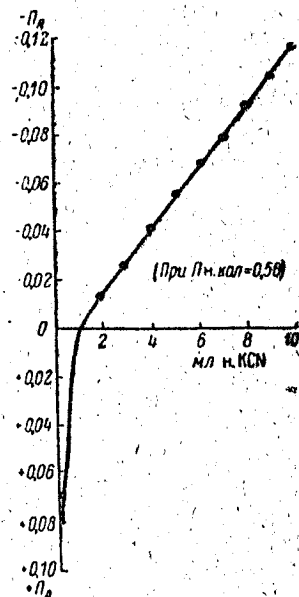


Рис. 2. Изменение потенциала анода в зависимости от концентрации KCN.

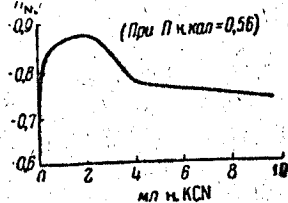


Рис. 4. Изменение потенциала отложения Ni'' из аниона $[Ni(CN)_4]''$ от концентрации KCN.

Выводы

1. Потенциал анода в растворах цианистого калия, вычисленный относительно нормального каломельного электрода, принятого за нуль, имеет отрицательное значение.

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Содержимое электролизера	Потенциал анода относительно нормального каломельного электрода, принятого за нуль, в вольтах	Потенциал анода относительно нормального каломельного электрода в вольтах (При Π каломеля = 0,56)
1	2	3	4
1	0,5 мл 0,1 н. BaCl_2 + 1 мл н. KCN	—0,565	—0,005
2	0,5 мл 0,1 н. BaCl_2 + 2 мл н. KCN	—0,590	—0,03
3	0,5 мл 0,1 н. BaCl_2 + 3 мл н. KCN	—0,615	—0,055
4	0,5 мл 0,1 н. BaCl_2 + 4 мл н. KCN	—0,617	—0,057
5	0,5 мл 0,1 н. BaCl_2 + 5 мл н. KCN	—0,620	—0,06
6	0,5 мл 0,1 н. BaCl_2 + 6 мл н. KCN	—0,632	—0,072

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Содержимое электролизера	Высота волны в мм	Примечание
1	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 1 мл н. KCN	32	Кривые были сняты для свежеприготовленных растворов при одинаковой скорости падения капель и чувствительности гальванометра 1/250
2	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 2 мл н. KCN	32	
3	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 3 мл н. KCN	33	
4	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 4 мл н. KCN	39	
5	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 5 мл н. KCN	41	
6	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 6 мл н. KCN	41	
7	0,5 мл 0,64 н. NiCl_2 + 7 мл н. KCN	41	

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Продолжительность пребывания раствора на воздухе	Высота волны в мм	Примечание
1	Свежеприготовленный	32	При полярографическом исследовании этого раствора мы пользовались капилляром, имеющим другой диаметр. Скорость падения капель до электролиза была иной. Поэтому наблюдается расхождение между высотами диффузионных волн для одной и той же концентрации иона никеля, в опыте 1 (табл. 4) и в опытах 5 и 6 (табл. 3).
2	3,5 часа	40	
3	1 сутки	41	
4	2 суток	44	

С увеличением концентрации цианистого калия значение потенциала анода становится более отрицательным.

Если же потенциал анода в растворах, содержащих KCN концентрации 10^{-2} н, вычислять относительно нормального каломельного электрода, то величина его имеет положительное значение.

С увеличением концентрации CN' его значение приближается к нулю.

При дальнейшем увеличении концентрации цианистого калия потенциал анода становится отрицательным.

2. При электролизе свежеприготовленных растворов, содержащих соли никеля и KCN, высота волны для Ni'' остается постоянной только тогда, когда в растворе содержится избыток цианистого калия после связывания иона никеля в виде комплекса.

Наблюдается заметное изменение высот волн для иона никеля из комплекса никельсинеродистого калия в зависимости от разной продолжительности пребывания раствора на воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гохштейн. Ж. О. Х., 7, 2486 (1937). — 2. Гейровский. Полярнографический метод, 123 (1937).

Поступило в Редакцию
9 февраля 1938 г.

ON THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF CN' ON THE VALUE OF THE POTENTIAL OF THE DEPOSITION OF Ni'' ON A DROPS MERCURIC CATHODE AND ON THE HEIGHT OF THE DIFFUSION WAVE OF THE LATTER

J. P. Gochstein and V. A. Pokrovskij

1. The potential of the anode, calculated in relation to a normal calomel electrode taken as zero, has a negative value

With the raise of the concentration of potassium cyanide the value of the potential of the anode becomes more negative.

If the potential of the anode in solutions containing KCN of a concentration of 10^{-2} N calculated in relation to a normal calomel electrode, its value is positive.

With the raise of the concentration of CN' its value approaches zero.

With further raise of the concentration of potassium cyanide the anode potential becomes negative.

2. By electrolysis of freshly prepared solutions containing salts of nickel and KCN, the height of the wave for Ni'' remains constant only when the solution contains an excess of potassium cyanide after binding the nickel ion as a complex.

There is observed a notorious modification of the height of the waves for the nickel ion from the nickel potash prussiate complex depending upon different stay of the solution in the air.