

ОБ ОБРАТИМОМ НИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ПРИМЕНЕНИИ ЕГО К ИЗУЧЕНИЮ КОЛЛОИДАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Н. М. Дешалыт, П. С. Васильев и А. И. Рабинович (Москва)

При изучении процессов, протекающих в коллоидных растворах под влиянием электролитов, представляет значительный интерес возможность потенциометрического определения обоих ионов (катиона и аниона) прибавляемого электролита.

Наряду с этим с целью исследования специфического действия различных ионов как разной, так и одинаковой валентности (например, ионов калия, натрия, бария, цинка, никеля) является желательным расширить число электродов, позволяющих определять концентрации этих ионов в коллоидных растворах¹.

В работе Фрейндлиха, Иоахимсон и Эттиша² для указанных целей были использованы некоторые обратимые электроды; объектом исследования служил коллоидный раствор сернистого мышьяка.

Однако примененная указанными авторами потенциометрическая методика в некоторых случаях вызывает серьезные возражения. В связи с этим казалось интересным проверить возможность применения никелевого электрода для измерений концентраций никель-ионов в коллоидных растворах.

При изучении этого вопроса нам пришлось столкнуться с некоторыми принципиальными трудностями, связанными с влиянием газов на потенциал никелевого электрода.

Литературные данные о никелевом электроде

Целый ряд авторов занимался изучением никелевого электрода. Однако значения нормального потенциала Ni, полученные различными исследователями, сильно отличаются друг от друга. Такое разнообразие результатов находится в непосредственной связи с тем обстоятельством, что величина потенциала никелевого электрода в значительной степени зависит от присутствующих в системе газов.

Литературный обзор о нормальном потенциале Ni был дан Гарингом и Бошем³. Табл. 1 содержит краткую сводку (по Гарингу и Бошу с некоторыми дополнениями) данных, полученных различными авторами*.

Большинство исследователей обращает внимание на вредное влияние кислорода на поведение никелевого электрода.

Хотя Эйлер⁴ проводил свои измерения потенциала Ni без особых мер защиты от воздуха, однако он подчеркивает необ-

* Гаринг принимает, что разница между потенциалами, даваемыми различными авторами для раствора 1 N NiSO₄ и для раствора 1 N по Ni-ионам, составляет величину порядка 0,015 V (степень диссоциации в 1 N растворе NiSO₄ — 31%). Нормальный потенциал — в растворе 1 N по Ni-ионам; стандартный — в растворе, где $a=1$.

ТАБЛИЦА 1

Значения потенциалов никелевых электродов, найденные различными авторами

Авторы	Значения потенциалов	Раствор	Примечания
Неймани	— 0,256 — 0,258 — 0,218	1N NiSO ₄ 1N NiCl ₂ 1N Ni(NO ₃) ₂	Амальгама Ni
Кюстер	— 0,521		Из опытов электролитического осаждения Ni
Сименс	— 0,222	NiSO ₄	Предварительная переменнo-анодно-катодная поляризация электрода
Эйлер	— 0,184	1N NiSO ₄	Предварительная переменнo-анодно-катодная поляризация электрода
Мутманн и Фраунбергер	— 0,601	1N NiSO ₄	Предварительная катодная поляризация электрода
Швейцер	— 0,331 — 0,308 — 0,314	1N NiSO ₄ 1N NiSO ₄ 1N NiCl ₂	Никелевый порошок Никелевая пластинка Никелевый порошок } Предварительная катодная поляризация. Измерения в водородной атмосфере
Пфангаузер	— 0,237	1N NiSO ₄	
Шох	— 0,198	1N NiSO ₄	Никелевая пластинка и электролитический никелевый электрод. Измерения при исключении газов путем кипячения
Смитс и Бройн	— 0,198	1N NiSO ₄	Никелевая проволока. Измерения при исключении газов путем кипячения
Томсон и Сэдж	— 0,390 — 0,295	1 M NiSO ₄	Губчатый никель, получаемый при электролизе (два рецепта)
Мурата	— 0,250	1M по Ni ⁺⁺ -ионам (в растворе NiSO ₄)	Электрод, полученный восстановлением NiO водородом. Измерения в атмосфере водорода
Коффети и Ферстер	— 0,621	1N NiSO ₄	Из опытов электролитического осаждения Ni
Гластон	— 0,288		Из опытов электролитического осаждения Ni
Гаринг	— 0,245	1N по Ni ⁺⁺ -ионам (в растворе NiSO ₄)	Электрод из мелко раздробленного электролитического никелевого порошка. Измерения при исключении газов путем кипячения
Ньюбери	+ 0,17	1N по Ni ⁺⁺ -ионам (в растворе NiSO ₄)	Механически очищаемые электроды

ходимость предохранительных мер для точных определений величины потенциала.

Мутманн и Фраунбергер⁵ в целях исключения пассивирующих влияний проводят предварительную катодную поляризацию никеля в воде.

Швейцер⁶ перед измерениями катодно поляризовал электроды в 20% растворе щелочи продолжительное время с целью максимального восстановления поверхности металла. Все предварительные операции, как и сами измерения потенциалов, производились им в водородной атмосфере. При употреблении в качестве электрода никелевого порошка он получил значение потенциала — 0,330 V (в 1 N растворе NiSO_4), в случае же никелевой жести в том же растворе — 0,307 V против водородного электрода*. Автор считает, что водород не только устраняет вредное влияние кислорода, но является желательным как активирующий реакцию перехода Ni в Ni-ионы.

Мурата⁷ также работал в атмосфере водорода. Электродом служил никель, полученный восстановлением окиси никеля NiO водородом. Автор находит, что значение потенциала при 25° близко к — 0,250 V для растворов одномолярной ионной концентрации. Им же указывается, что при замене водородной атмосферы азотом получаются аналогичные результаты.

С другой стороны, многие авторы указывают, что водород, так же, как и кислород, оказывает вредное влияние на потенциал никелевого электрода, а потому измерения в атмосфере водорода не дают правильных результатов. Если кислород делает потенциал более положительным, то водород влияет в обратном направлении. Последнее обстоятельство связано со способностью никеля хорошо поглощать водород.

Шох⁸ избегал вредного влияния кислорода и водорода путем кипячения растворов и последующего предохранения их от доступа газов. При употреблении электродов, сделанных из пластинок чистого никеля и из электролитического никеля, полученные значения потенциалов колебались в пределах 5—10 mV. В случае употребления электролитического никеля электроды должны быть предварительно выдержаны продолжительное время на воздухе для полного удаления водорода. Шох дает как наиболее вероятный потенциал Ni в 1 N растворе NiSO_4 — 0,48 V (против 1 N KCl каломельного электрода) или, переходя к водородному, — 0,198 V. Автор находит, что потенциал Ni-электрода в указанных условиях отзывается на изменение концентрации Ni-ионов в растворе, т. е. показывает свойства обратимого электрода. Далее указывается, что доступ кислорода способствует возрастанию потенциала в положительную сторону. В работе также подчеркивается вредное влияние водорода. Так, например, электрод из пластинки никеля, предварительно катодно поляризованной, показывал потенциал — 0,55 V, и лишь после 6 недель стояния достигалось нормальное значение — 0,485 V.

Кроме этого, автор определял потенциал никеля в азотной атмосфере, с предварительным прокаливанием в ней электрода. Найденные значения потенциалов совпадали с результатами, полученными по методу с кипячением.

В работе отмечается также, что присутствие кислоты в растворе делает потенциал более положительным.

* В дальнейшем всюду, где нет специальных оговорок, потенциалы будут даны против нормального водородного электрода.

Смитс и Бройн⁹ пришли к заключению, что Ni в водородной атмосфере ведет себя аналогично водородному электроду, т. е. отзывается на ионы водорода, присутствующие в растворе. При работе с предохранением от водорода и кислорода авторы получили потенциал никелевого электрода в 1 N растворе NiSO₄, идентичный с потенциалом Шоха.

В 1929 г. Гаринг и Бош³ опубликовали весьма обстоятельную работу по никелевому электроду. Авторы также считают, что для получения правильных значений потенциалов необходимо освободиться от влияния кислорода и водорода. С этой точки зрения Гаринг и Бош, между прочим, указывают, что никелевый электрод, приготовленный по методу Мурата (восстановлением NiO), содержит поглощенный водород; этим и могут быть объяснены его высокие отрицательные значения потенциалов.

Гарингом и Бошем были испытаны в качестве электродов никелевая проволока, амальгама, электролитический никель, осажденный на платине в виде сплошного слоя, и мелко раздробленный порошок никеля, полученный электролизом при высокой плотности тока. Было показано значительное влияние метода приготовления электрода, водорода, воздуха и т. д. Так, например, доступ воздуха в продолжение короткого времени изменял потенциал от значения —0,531 V до —0,450 V и далее до —0,350 V (в 1 N растворе NiSO₄ против норм. каломельного электрода), т. е. делал его значительно более положительным.

Автор указывает, что в случае электродов из электролитически осажденного никеля полученные потенциалы имеют более отрицательные значения (на величину порядка 0,060—0,070 V), чем при употреблении другого типа электродов. Однако Гаринг и Бош считают, что высокие значения потенциалов не могут быть следствием поглощенного при электролизе водорода, так как перед употреблением электроды обычно выстаивались продолжительное время или в растворе NiSO₄ или в некоторых случаях на воздухе, что должно было, повидимому, обеспечить удаление водорода из металла.

В случае употребления в качестве электрода амальгамы Ni требовалось продолжительное время для достижения устойчивых потенциалов. Точные определения нормального потенциала Ni были проведены с мелко раздробленным порошком никеля, так как в этом случае достигалась быстрая установка и наилучшая воспроизводимость потенциала. Металл в мелко раздробленном состоянии согласно Льюису и Ричардсу¹⁰ является очень удобным для определения электродных потенциалов. Цепь была следующая: Ni | NiSO₄ | Hg₂SO₄ | Hg, при концентрациях 0,05—0,15 M NiSO₄. Употребляемый метод предохранения от газов был в принципе тот же, что и у Шоха. Потенциалы были хорошо воспроизводимы в пределах 2—3 mV.

Применяя для расчета коэффициенты активности, данные Льюисом и Рандаллем¹⁰ для двувалентных металлов, авторы приходят к заключению, что Ni-электрод в указанных условиях ведет себя как обратимый металлический электрод. Полученное ими значение соответствует для стандартного потенциала Ni—0,231 V, для нормального потенциала Ni—0,245 V. В растворах NiCl₂ потенциалы получались невоспроизводимыми и неустойчивыми, что объясняется сильным влиянием гидролиза.

Несколько особняком по сравнению с предыдущими стоит работа Ньюбери¹¹. Ньюбери изучал три типа электродов: амальгаму Ni,

электроды из никелевых пластинок, предварительно механически очищенных, и, наконец, электрод из пластинки Ni после анодной поляризации в измеряемом растворе.

Амальгама Ni не давала постоянных и воспроизводимых потенциалов: значения колебались от 0,3 до 0,7 V (в цепи $\text{Ni}_{\text{амальгама}} | 0,5 \text{ M NiSO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$).

В случае электродов с механически очищаемой поверхностью измерения производились без предохранительных мер от воздуха. Электроды непосредственно перед измерениями шлифовались наждачной бумагой. Потенциалы измерялись мгновенно после погружения электродов в раствор, а также после выстаивания. При измерениях производилось постоянное перемешивание раствора. Особо подчеркивается, что в случае „мгновенных“ измерений в зависимости от сорта употреблявшейся для шлифовки бумаги и степени полировки металла получались совершенно различные, но хорошо воспроизводимые значения потенциалов. Потенциалы после выстаивания достигали одинаковых значений. Автор получает для нормального потенциала $\text{Ni} + 0,17 \text{ V}$ (по отношению к водородному электроду) в случае устойчивого потенциала, и как крайние пределы потенциалов при „мгновенных“ определениях — значения: $+0,05 \text{ V}$ и $+0,45 \text{ V}$.

Подчеркивая вредное влияние водорода, Ньюбери, однако, в противовес ранее указанным исследователям, считает, что воздух и кислород не оказывают заметного влияния на поведение потенциала. Так, потенциал электрода, предварительно прогретого в высоком вакууме, остается тем же самым, как и при измерениях на воздухе. Кипячение раствора и проведение измерений в атмосфере азота также не изменяет значительно величину потенциала. В случае указанного метода с анодной поляризацией получаемый потенциал близок к значению $+0,17 \text{ V}$. Различные значения потенциалов, получаемых для никеля, объясняются с точки зрения теории о двух аллотропических формах Ni (α и β) с потенциалами $+0,5$ и $0,00 \text{ V}$, а устойчивый потенциал — как результат равновесия двух форм Ni в системе. Трудности определения обратимого потенциала никелевого электрода и особенности при электролитическом осаждении Ni рассматриваются как следствия гидратации никелевых ионов.

Кроме работ по определению электродного потенциала никелевого электрода, представляется интересным отметить некоторые работы по изучению действия газов на никелевый электрод. Изучая явления пассивирования, Шмидт¹², а затем Эггерт¹³ находят, что кислород сильно влияет на потенциал никелевого электрода в растворе солей никеля, делая его положительнее, в то время как водород сдвигает потенциал в отрицательную сторону; азот действует аналогично водороду, но в меньшей степени. Так, по данным Шмидта пропускание кислорода в систему с азотной атмосферой за одну минуту изменяло потенциал никелевого электрода в положительную сторону на $0,220 \text{ V}$.

Френч и Каленберг¹⁴ исследовали изменение потенциала никеля в нейтральном растворе KCl под влиянием различных газов и нашли, что водород и азот делают потенциал значительно более отрицательным. Пропускание кислорода, наоборот, несколько повышало потенциал.

Отсюда они делают заключение, что вообще металлические электроды часто должны быть рассматриваемы как газ-металлические электроды. Однако следует иметь в виду, как правильно замечают

Томпсон и Блум¹⁵, что поведение никелевого электрода может быть иным в растворе никелевой соли по сравнению с раствором KCl.

Вызывает интерес тот факт, что действие газов является до известной степени обратимым. Так, по данным Шмидта, если после пропускания кислорода электрод подвергнуть действию водорода, то потенциал вновь приобретает более отрицательные значения, и наоборот. Аналогичные явления отмечают Френч и Каленберг.

Фрейндлих, Иоахимсон и Эттиш, применяя электролитический никель, осажденный на платине, в качестве обратимого электрода для измерения адсорбции никелевых ионов в коллоидных растворах, не принимали никаких специальных предохранительных мер от действия газов на электрод. Однако приведенные литературные данные, как нам кажется, вызывают серьезные сомнения в возможности использования никелевого электрода при данной методике для измерений сравнительно малых изменений концентраций ионов никеля в коллоидных растворах.

Если на потенциал никелевого электрода различные газы и в частности воздух оказывают вредное влияние даже в случае сравнительно концентрированных растворов, то при измерениях в коллоидных растворах, где обычно приходится иметь дело с небольшими концентрациями ионов, действие газов будет сказываться еще более резко.

В случае же сернистого мышьяка, с которым работали Фрейндлих, Иоахимсон и Эттиш, кроме газовых влияний, можно также ожидать отравляющее действие на электрод со стороны присутствующих примесей, как, например, H_2S , As_2O_3 и пр.

Для решения вопроса о возможности применения методики Фрейндлиха с сотрудниками для измерений малых изменений концентраций Ni-ионов нами была предпринята проверка указанной методики. Для этого мы прежде всего провели определения потенциалов никелевых электродов в чистых водных растворах никелевых солей слабых концентраций.

Изучение Ni-электродов, приготовленных по методу Фрейндлиха

Измерения электродвижущей силы изучаемых цепей производились на потенциометрической установке, составленной по обычной компенсационной схеме, позволявшей производить отсчеты с точностью до 0,1 mV.

Применяемые реактивы были от Кальбаума; растворы готовились на дважды перегнанной воде.

Никелирование производилось из раствора, составленного по следующему рецепту: 140 г $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 13 г NH_4Cl , 15 г H_3BO_3 на 1 л. В некоторых случаях употребляемый вышеуказанный раствор предварительно нейтрализовался аммиаком. Электролиз производился при плотности тока 0,007 А/см² в продолжение 50 мин. при комнатной температуре. В некоторых опытах плотность тока доводили до 0,015 А/см². Полученные пластинки имели блестящую поверхность.

Была проведена серия измерений потенциалов никелевых электродов, приготовленных по указанной методике в растворах сернокислого никеля. В качестве электрода сравнения служил KCl насыщенный каломельный электрод. В виде электродного сосуда употреблялся сосудик обычной формы закрытого каломельного полуэлемента. Соединительный сифон был наполнен насыщенным раство-

ТАБЛИЦА 2
Измеренные электродвижущие силы цепей Ni | NiSO₄ | KCl | HgCl | Hg при работе с никелевым электродом без предохранения от воздуха

Кон- центр. М	ε в mV	ε _h в mV	Время от нач. точки в час.	Темп. °C	Никелирование электрода	Кон- центр. М	ε в mV	ε _h в mV	Время от нач. точки в час.	Темп. °C	Никелирование электрода
0,0005	+22,2 +28,4	269 275,2	1	20	Из нейтралы, раствора при плотности тока 0,007 А/см ²	0,005	-137,0 -60,6	109,8 186,2	1	20	Из нейтрального раствора
0,0005	-57,6 -73,3	189,2 173,5	1	20	То же		-49,6 -4,0	197,2 242,8	2 26		При плотности тока 0,015 А/см ²
0,005	-49,8 -36,7 +5,8	197 210,1 252,6	1,25 3	20	То же	0,005	-82,3 -89,3 -87,6	164,5 157,5 159,2	4 6	20	То же
0,005	+33,3 +20,2 +3,2 +39,0	280,1 267,0 250,0 285,8	1 2 48	20	То же	0,005	-60 -135,2 -115,2 -110,6	186,8 111,0 131,0 135,6	30 1 5	21	То же
0,005	-53,9 -59,8 -46,6	192,3 186,4 199,6	1,5 2,5	21	То же	0,005	-82,0 -67,6 -56,3	164,8 179,2 190,5	2 4	20	Из кислого раствора при плотности тока 0,015 А/см ²
0,005	-74,4 -79,2 -77,2	172,4 167,6 169,6	1 1,5	20	То же	0,005	-29,8 -111,5 -110,6	217,0 135,2 136,3	28 1,5	20	
0,005	-88,6 -60,3 -15,2 +10,9	157,6 185,9 231,0 257,1	3 7 31	21	То же		-89,6 -50,8	157,2 196,0	5 29		
0,005	-102,3 -80,3 -37,2 +36,4	143,9 165,9 209,1 282,6	2 3 27	21	То же						

ром KCl. Кончик сифона, погруженный в исследуемый раствор, предварительно вымачивался некоторое время в отдельной порции этого раствора.

Табл. 2 содержит результаты некоторых характерных опытов.

Концентрация электролита выражена в грамм-молях на литр, значения потенциалов даны против KCl насыщенного каломельного электрода (ϵ) и против нормального водородного (по Льюису) ϵ_h . Знак $+$ обозначает, что потенциал никелевого электрода по отношению к электроду сравнения положителен, знак $-$ соответствует обратному значению.

Табл. 2 показывает, что потенциалы никелевых электродов, приготовленных по вышеописанной методике, были совершенно невоспроизводимы, весьма мало устойчивы и по мере стояния в растворе быстро делались все более положительными. Величина определяемых потенциалов по отношению водородного электрода колебалась в пределах $+110$ и $+280$ mV.

Чувствительность электрода к изменению концентрации ионов никеля в растворе была также совершенно неудовлетворительна. Так, при изменении концентрации в 10 раз потенциал давал незначительные отклонения, или иногда показывал изменения часто в совершенно неправильном направлении.

Полученные нами данные показывают невозможность применения никелевого электрода по методике Фрейндлиха, Иоахимсон и Эттиша к измерению изменений концентраций никелевых ионов в разбавленных растворах, а значит также к измерениям в коллоидных растворах. Последнее также было полностью подтверждено по отношению к золю сернистого мышьяка специальными измерениями потенциалов никелевых электродов в указанном золе.

Недостаточную устойчивость потенциала никелевого электрода также можно видеть по работе указанных авторов. При стоянии в продолжение 10 час. потенциал электрода в их опытах изменялся на 160 mV.

Поведение Ni-электродов при работе с предохранением от воздуха

Для сравнения приведенных выше значений потенциалов никелевых электродов с теми значениями, которые могут быть получены при специальном предохранении электрода от действия кислорода воздуха, нами была проведена серия опытов по методике Шоха², с некоторыми видоизменениями согласно Гарингу и Бошу³. На рис. 1 изображен употреблявшийся прибор.

Оба сосуда А и В заполнялись наполовину исследуемым раствором. Через каучуковую трубку, предварительно тщательно очищенную, вставляется в сосуд А никелевый электрод. В качестве последнего применялась предварительно очищенная никелевая пластинка Кальбаум, прикрепленная к никелевой проволоке, или платиновая пластинка, покрытая электролитическим никелем. Никелирование производилось из раствора, указанного выше, при плотности тока $0,007$ А/см². После никелирования электрод до опыта выставлялся на некоторое время на воздух.

Верхний сосуд А соединяется с нижним В при помощи каучуковой трубки С. Конец стеклянной трубки D должен быть погружен в раствор, находящийся в сосуде В. С помощью трубки Е прибор

сообщался с водоструйным насосом, и производилось откачивание в продолжение 15—20 мин.

Не прерывая откачивания, нагревали растворы в сосудах А и В до кипения с помощью водяной бани. Кипячение производилось в течение некоторого времени для наиболее полного удаления газов. После этого быстро отъединялся насос, устранялись источники тепла, и для возможно скорого охлаждения сосуда А последний помещался в стакан с ледяной водой. При этом вследствие конденсации паров в А происходило мгновенное заполнение всего сосуда А раствором, поднимавшимся по трубке D из сосуда В. По остывании прибора сосуд А с большой осторожностью отъединялся от трубки D, при

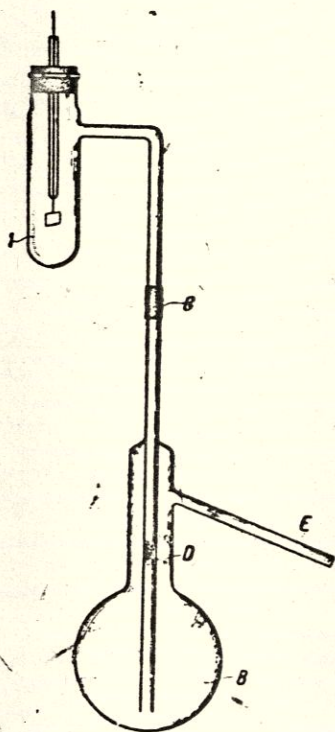


Рис. 1

этом следили, чтобы в сосуд А не попал пузырек воздуха. Непосредственно за этим кончик отводной трубки сосуда А погружался в стаканчик с исследуемым раствором, на дне которого была налита специально очищенная ртуть. До измерений потенциалов кончик трубки был опущен в ртуть, во время же потенциометрических измерений — в налитый над ртутью раствор. В этот же раствор при измерениях опускался кончик сифона, служившего соединением электролита в сосуде А с КСI насыщенным каломельным электродом. Сифон был наполнен насыщенным раствором КСI или в некоторых случаях исследуемым раствором.

В каждом отдельном опыте электроды выстаивались в сосуде А в продолжение нескольких суток, причем время от времени производились измерения потенциалов.

Потенциалы, принимавшие после некоторого времени более устойчивые значения, были приняты за конечные.

Была проведена серия определений потенциалов никелевых электродов в растворах NiSO_4 , предварительно нейтрализованных, с концентрациями 0,5; 0,0125; 0,005 М. Табл. 3 содержит наиболее характерные из полученных результатов.

Значения потенциалов даны против насыщенного КСI каломельного электрода (ϵ) и против нормального водородного электрода (ϵ_h) (по Льюису). Прежде всего следует отметить резкое изменение значений потенциалов по сравнению с теми, которые получались при работе без предохранительных мер против воздуха. Все потенциалы сдвинуты в отрицательном направлении на величину порядка 400 мВ.

Кроме того, по сравнению с опытами в атмосфере воздуха значительно улучшается установка и воспроизводимость измеряемых потенциалов. Особенно это должно быть отнесено к случаю сравнительно концентрированных растворов (0,5 М), где точность определений потенциалов в согласии с данными Шоха может быть оценена в 5—10 мВ.

В случае же разбавленных растворов потенциалы несколько менее устойчивы и определены; расхождения значений потенциалов в некоторых опытах иногда достигали 20 мВ.

ТАБЛИЦА 3
Измеренные электродвижущие силы цепей $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 | \text{HCl} | \text{HgCl} | \text{Hg}$ при работе с никелевым электродом с предохранением от воздуха

0,5 M				0,025 M				0,005 M						
Электрод	ϵ в mV	ϵ_H в mV	Время	Темп. t°	Электрод	ϵ в mV	ϵ_H в mV	Время	Темп. t°	Электрод	ϵ в mV	ϵ_H в mV	Время	Темп. t°
Пластика Ni	-428,3		45 ч.		Пластика	-449,2		30 ч.*		Пластика	-467,0		17 ч.*	
	-426,5		Через 2 ч.			-464,0	-217,8	Через 2 сут.	21		-480,6		Через 10 ч.	
	-426,7	-179,9	" 12 "	20		-478,8		" 1 "			-492,5		" 15 "	
	-427,3	-180,5	" 2 "	20		-450,0		" 2 "			-502,4		" 2 сут.	
	(После сообщения с воздухом)					-445,8		" 1 "			-499,3	253,1	" 1 1/2 "	21
Электролитический никель	-415,0	-168,2		20	Электролитический никель	-441,2		" 2 "		Электролитический никель	-552,6		1 ч.	
	(При переносе электрода в отк. стакан. с раств.)					-450,2		" 1 "			-516,0		Через 1 сут.	
	-134,2	+112,6		20		-447,5	-202,0	" 2 "	22		-487,8		" 2 "	
	-435,4		22 ч.*			-451,5	-206,0	" 4 "	22		-484,8		" 6 ч.	
	-436,6		Через 5 ч.	22		(При переносе электрода в отк. стакан. с раств.)					-478,0	232,5	" 1 сут.	22
	-436,7	-191,2	" 11 суток	22		-280,6					-481,6	236,1	" 5 ч.	22
					Электролитический никель	-206,6	+38,9	Через 1 ч. 30 м.	22	Электролитический никель				
						-499,8		1 ч.*						
						-434,3		Через 1 сут.	20					
						-454,8		" 11 "	20					
						-454,8	-209,3	" 2 ч.	22					

* После начала опыта.

Табл. 3 показывает, что потенциал электрода изменяется в зависимости от примененной концентрации ионов никеля в растворе. Так, согласно теоретическим требованиям, при уменьшении концентрации потенциалы принимают все более отрицательные значения. В указанных условиях, таким образом, никелевый электрод ведет себя как обратимый металлический электрод.

Однако экспериментально находимая величина изменения потенциала значительно отличается от теоретически находимой из значений активности двувалентных металлических ионов (Me^{++})¹⁶. Например, при переходе от 0,025 *M* к 0,005 *M* раствору потенциал изменяется приблизительно на 37 mV ($\epsilon_h - 208 \text{ mV} \rightarrow \epsilon_h 245 \text{ mV}$) вместо теоретической величины 15 mV.

Потенциалы, получаемые в случае электролитического никеля, в начале опытов имели часто более отрицательные значения по сравнению с никелевыми пластинками. После выстаивания значения потенциалов друг к другу приближались.

В некоторых опытах после продолжительного выстаивания электрода раствор на мгновение сообщался с воздухом, при этом потенциал становился более положительным. Если же электрод быстро переносили в открытый стаканчик с тем же раствором и производили измерения потенциала, то наблюдалось особое резкое изменение потенциала в положительную сторону.

Так, в одном из опытов после достижения устойчивых значений потенциала было произведено сообщение с воздухом на $\frac{1}{2}$ —1 секунды путем приоткрывания пробки. Потенциал сейчас же изменился на 12 mV. При переносе же электрода в открытый стаканчик с раствором потенциал за несколько секунд становился положительнее на величину 250—300 mV.

Полученные данные, как нам кажется, с несомненностью доказывают вредное искажающее влияние кислорода воздуха на потенциал никелевого электрода.

Однако и при исключении влияния воздуха по указанной методике никелевый электрод не может быть употреблен для измерений концентраций никелевых ионов в разбавленных растворах, как вследствие нерезко выраженной чувствительности к изменениям концентрации, так и по причине недостаточно точной воспроизводимости потенциалов.

В случае применения никелевого электрода к определению концентрации Ni-ионов в коллоидальных растворах возможность использования методики Шохе, а также Гаринга и Боша отпадает и по причине необходимости кипячения растворов.

Среднее значение потенциала никелевого электрода в растворе 1*N* NiSO_4 , полученное из наших данных, равно $-0,185 \text{ V} \pm 0,005 \text{ V}$ по отношению к нормальному водородному, т. е. близко к значению, определенному Шохом ($-0,198 \text{ V}$).

Выводы

На основании приведенного материала можно сделать следующие заключения.

Определение потенциала никелевого электрода без специальных предосторожностей от действия на электрод кислорода воздуха недопустимо.

Сравнение полученных нами потенциалов, с одной стороны, при

работе без удаления воздуха и, с другой стороны, при исключении его показывает, насколько велико вредное влияние воздуха. В первом случае потенциалы по отношению к нормальному водородному электроду положительны и имеют величину порядка от $+100$ до $+300$ mV, во втором — значения потенциалов делаются отрицательными, показывая в среднем (для тех же концентраций) — 245 mV. Разница составляет величину порядка 400 mV. При первом способе потенциалы совершенно непостоянны, при втором — даже в случае разбавленных растворов значения потенциалов становятся значительно более определенными, не говоря уже о концентрированных растворах, где колебания порядка $5-10$ mV.

Кроме этого, опыты с доступом кислорода воздуха в систему, ранее не содержащую его, также с очевидностью подтверждают опасное действие воздуха.

Вредное влияние кислорода подчеркивают Эйлер,⁴ Мутманн и Фраунбергер⁵, Швейцер⁶, Мурата⁷, Шох⁸, Шмидт¹², Гаринг и Бош³ и др.

Нам кажется, что на основании этих данных можно заключить, что слишком высокие положительные значения потенциалов, найденные Ньюбери¹¹ для никеля, являются результатом того, что указанный автор не предохранял своих электродов от действия кислорода.

С этой точки зрения и методика определения потенциалов никелевого электрода, примененная Фрейндлихом, Иоахимсон и Эттишем, не может считаться правильной.

Однако предохранение электрода от кислорода путем пропускания водорода, применяемое некоторыми авторами, также недопустимо. Водород сам оказывает на потенциал значительное влияние, сдвигая его в отрицательную сторону. Шох при действии водорода на никелевый электрод получал потенциал на 100 , в других случаях на 400 mV более отрицательным по сравнению с опытами при исключении водорода. Смитс и Бройн⁹ показали, что никелевый электрод в атмосфере водорода ведет себя аналогично газовому водородному электроду. Гаринг и Бош при специальной катодной поляризации отмечают действие водорода на значение потенциала. Ньюбери также находит, что катодная поляризация приводит к ненормально большому отрицательным значениям. Опыты Шмидта по действию водорода на никель показывают, что водород способствует перемещению потенциала в сторону отрицательных значений. Аналогичные заключения можно сделать из данных Каленберга и Френча¹⁴.

Отсюда можно сделать вывод, что высокие отрицательные значения потенциала никелевых электродов, получаемые рядом авторов, есть результат употреблявшейся ими методики, при которой не было исключено влияние водорода. Сюда относятся в первую очередь данные Мутмана и Фраунбергера, Швейцера, Томпсона и Сэджа¹⁷, Мурата.

Что касается вопроса о влиянии азота на потенциал никелевого электрода, то здесь данные различных авторов расходятся между собой.

Так, Мурата доказывает, что потенциал никелевого электрода в атмосфере азота и водорода один и тот же. Сюда же относятся данные Шмидта и в особенности Френча и Каленберга. Последние указывают, что водород сообщает никелю более отрицательный потенциал, и одновременно отмечают, что азот оказывает аналогичное влияние.

С другой стороны, по Ньюбери потенциал никелевого электрода один и тот же как в азоте, так и в кислороде. Наконец, Шох нашел, что потенциал никелевого электрода в атмосфере азота одинаков с потенциалом, определенным при методе кипячения.

Если принять, что последний избегает ошибок, вызываемых водородом и кислородом, то из опытов Шоха можно заключить, что азот не действует на потенциал. Таким образом влияние азота на потенциал никелевого электрода не вполне выяснено.

Представляется интересным расхождение, наблюдаемое между значениями, полученными, с одной стороны, Шохом, Смитс и Бройном и нами, и с другой — Гарингом.

Гаринг высказывает предположение, что более положительные значения потенциалов, полученных Шохом и Смитс и Бройном, есть результат окисных образований в виде черной пленки, замечаемой иногда на электроде при продолжительном стоянии. Гаринг указывает, что при тщательной работе в его опытах порошок никеля сохранял неизменно свой металлический серый цвет и не покрывался окисными образованиями. С другой стороны, обращает на себя внимание тот факт, что у Гаринга электроды, получаемые электролитическим путем, неизменно давали более отрицательные значения, и что окончательное значение нормального потенциала, даваемое Гарингом, близко к значению Мурата, работавшего в атмосфере водорода. Это тем более замечательно, что Гаринг особо подчеркивает исключение водорода при его методике.

Что касается вопроса о чувствительности никелевого электрода к изменению концентраций Ni-ионов в растворе, то Гаринг находит, что в растворах NiSO_4 электрод, приготовленный по его методу, в этом отношении удовлетворяет требованиям теории.

На основании полученных нами результатов при работе по методу Шоха можно считать, что при изменении концентрации Ni-ионов в растворе значение потенциала изменяется в направлении, предсказываемом теорией, но величина изменения потенциала часто не вполне соответствует теоретическим данным.

Заключения

1. На основании литературных данных было указано на ненадежность использования никелевого электрода для измерения концентрации Ni-ионов в растворах по методике Фрейндлиха, Иоахимсон и Эттиша.

2. Экспериментальная проверка указанной методики подтвердила заключение 1.

3. Было показано вредное влияние кислорода воздуха на электрод и высказано предположение, что положительные значения для потенциала никелевого электрода, получаемые при работе по методике Фрейндлиха, Иоахимсон и Эттиша, а также Ньюбери, являются результатом действия кислорода.

4. Подтверждено, что при исключении газов по методу Шоха потенциалы никелевого электрода являются отрицательными по отношению к водородному электроду и приобретают свойства постоянства и воспроизводимости. Значения потенциалов изменяются в зависимости от изменения концентрации Ni-ионов в растворе, однако величина изменения соответствует теоретическим требованиям лишь в качественном отношении.

5. Была сделана попытка сопоставления имеющихся данных по вопросу о действии различных газов на потенциал никелевого электрода.

Физико-химический институт
им. П. Я. Карпова,
Лаборатория коллоидной химии

(Поступило в редакцию
20 июня 1933 г.)

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Рабинович, Журнал физич. химии, 4, 1933; Труды IX физико-химич. конференции. П. С. Васильев и Н. М. Дешалыт, Журн. физич. химии, 4, 1933.
2. H. Freundlich, K. Joachimsen u. G. Ettisch, Z. physik. Chem., A, 141, 249, 1929.
3. M. M. Haring a. G. V. Bosche, Journ. Physic. Chem., 33, 161, 1929.
4. H. Euler, Z. anorg. Chem., 41, 94, 1904.
5. W. Muthmann u. F. Fraunberger, Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss., 34, 201, 1904.
6. A. Schweitzer, Z. Elektrochem., 15, 607, 1909.
7. K. Murata, Chem. Zentr., 1, 2580, 1928; 1, 1662, 1929.
8. P. Schoch, Journ. Am. Chem. Soc., 41, 208, 1909.
9. Smits a. de Bruyn, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 20, 394, 1918.
10. G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik, Wien, 360, 1927.
11. E. Newbery, Journ. Am. Chem. Soc., 51, 1429, 1929; 51, 1318, 1929.
12. G. C. Schmidt, Z. physik. Chem., 106, 105, 1923.
13. H. Eggert, Z. Elektrochem., 33, 94, 1927.
14. S. J. French a. L. Kahlenberg, Trans. Am. Elektroch. Soc., 54, 163, 1928.
15. Thompson a. Blum, Trans. Elektroch. Soc., 54, 163, 1928.
16. G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik, Wien, 330, 374—375, 1927.
17. M. de Kay, Thompson a. M. W. Sage, Journ. Am. Chem. Soc., 30, 714, 1908.