

ХИМИЯ

С. И. БЕРЕЗИНА, Г. С. ВОЗДВИЖЕНСКИЙ и Г. П. ДЕЗИДЕРЬЕВ

НИКЕЛЬ-ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 23 X 1950)

В лабораторной практике для определения рН и потенциометрического титрования обычно применяется платино-водородный электрод, т. е. электрод, металлическим носителем водорода в котором является платина, покрытая платиновой чернью.

Наряду с общеизвестными приемами, применение платино-водородного электрода позволило также разработать метод непосредственного определения рН околоводородного пространства в процессе электролиза растворов кислот и оснований, при котором единственным катодным процессом является процесс выделения водорода ⁽¹⁾. Разработанный метод позволил установить значительное защелачивание околоводородного пространства в процессе электролиза ($\text{pH} \sim 11$).

Успешное применение платино-водородного электрода для определения рН околоводородного пространства позволяло надеяться на применимость аналогичного приема определения рН в околоводородном пространстве при электроосаждении металлов, выделяющихся совместно с водородом.

Особенный интерес в этом отношении составлял процесс электроосаждения никеля. Для получения нормальных осадков никеля кислотность околоводородного пространства играет исключительную роль ⁽²⁾.

Некоторые литературные данные ⁽³⁾ и наши предварительные опыты ⁽¹⁾ указывали на возможность разработки подобного метода. Но для полного его обоснования необходима была постановка специальных опытов, изложению которых и посвящается настоящее сообщение.

Экспериментальная часть

Методика. Определение потенциала никель-водородного электрода производилось в сосудике, применяемом для обычного водородного электрода. Металлическим носителем водорода в сосудике являлась никелевая пластинка размером 10×10 мм, подвергавшаяся различной предварительной обработке.

Способы получения и очистки водорода, наполнения им сосудика и насыщения металлического носителя обычные. Для определения потенциала служила компенсационная установка с потенциометром.

Результаты. Поведение никель-водородного электрода изучалось на 0,1, 0,01 и 0,001 N растворах соляной кислоты, на растворах едкого натра тех же концентраций и на буферных растворах, содержащих уксуснокислый натрий и соляную кислоту или кислые фосфаты натрия, а также на растворах борной кислоты и буры.

Прежде всего было установлено, что гладкий электрод из листового никеля даже после длительной обработки газообразным водородом не

дает устойчивых и воспроизводимых значений потенциала. Отвечающие последнему значения рН получаются, видимо, далекими от истины; как видно, такой электрод не может служить для определения рН.

Здесь не следует упускать из виду то обстоятельство, что в аналогичных условиях электрод из гладкой платины часто также не дает хороших результатов. В связи с этим гладкая платина обычно подвергается операции покрытия чернью.

В следующих опытах никелевый электрод подвергался специальной обработке, результатом которой являлось покрытие металла слоем так называемого черного никеля. Осаждение черного никеля велось из раствора, содержащего 33 г/л двойной сернокислой соли никеля и аммония и 14 г/л виннокислого калия натрия, при плотности тока 0,1 а/см², температура 20°, рН 6,6, аноды из электролитического никеля.

В зависимости от режима электроосаждения могут быть получены осадки различного оттенка. Наиболее устойчивые потенциалы дают осадки серо-черных тонов. Получающиеся при более высоких значениях плотности тока черные бархатистые осадки, напоминающие по внешнему виду черненую платину, оказываются менее пригодным и для определения рН, так как их потенциалы меняются со временем.

Для нормальных осадков черненого никеля получены следующие результаты.

Значения рН по никель-водородному электроду	1,6	2,35	3,3	4,0	6,2	7,9	11,8	12,8
---	-----	------	-----	-----	-----	-----	------	------

Значения рН по платино-водородному электроду	1,1	2,0	3,1	4,0	6,2	7,9	11,8	12,8
--	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------

Приведенные данные показывают, что в области кислых растворов (рН до 2) имеет место некоторое расхождение в значениях, полученных с никель-водородным и платино-водородным электродами. Начиная со значений рН 3 и выше совпадение вполне удовлетворительное.

Далее испытывались электроды, полученные электроосаждением из ванны следующего состава: 250 г/л сернокислого никеля, 30 г/л борной кислоты, 5 г/л хлористого калия. Плотность тока 1 а/см², температура 25°, рН 4,8.

Результаты получены следующие.

Значения рН по никель-водородному электроду	2,38	1,95	3,50	5,84	7,10	10,6	11,5
---	------	------	------	------	------	------	------

Значения рН по платино-водородному электроду	1,10	2,05	3,90	6,18	8,10	11,5	12,7
--	------	------	------	------	------	------	------

Приведенные данные показывают, что имеет место расхождение между значениями рН по никель-водородному и по платино-водородному электродам в кислых растворах (рН~1). В интервале значений рН от 2 до 6 наблюдается удовлетворительное осаждение; в области щелочных растворов никель-водородный электрод дает отклонения в сторону меньших значений, чем определяемые с платино-водородным электродом.

Обсуждение результатов. Полученные результаты указывают на возможность применения никель-водородного электрода для определения рН околоводородного пространства в процессе электролиза. Наилучшие результаты получаются с электродом из черненого никеля. Однако и обычный электролитический никель оказывается подходящим носителем для водорода в водородном электроде.

Особенно нужно подчеркнуть значение полученных результатов для решения поставленной нами задачи определения степени защелачивания околоводородного пространства в процессе электроосаждения никеля.

В области щелочных растворов никель-водородный электрод отклоняется в сторону меньших значений. Следовательно, находимые предлагаемым методом значения pH будут во всяком случае не завышены.

Никелевый осадок, полученный в процессе электролиза, будет, очевидно, наиболее подходящим носителем газа в никель-водородном электроде, и величины pH околоводородного пространства, определенные с помощью такого электрода, будут, очевидно, наиболее близкими к действительности.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
10 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Березина, Кандидатская диссертация, Казань, 1949; В. С. Финкельштейн и И. С. Тартаковский, Зав. лаб., 12, 5, 1417 (1936). ² Ж. Биллигер, Основы гальванотехники, 1937, стр. 192; В. И. Лайнер, Электролитическая полировка и травление металлов, 1947, стр. 188; D. J. MacNaughton, G. E. Gagdam and R. A. F. Hammond, Tr. Farad. Soc., 24, 729 (1928). ³ Д. И. Менделеев, Основы химии, 1947, стр. 272; А. Н. Фрумкин, Тр. 2-й конференции по коррозии металлов, 1, 18 (1940); Н. М. Дешалыт, П. С. Васильев и А. И. Рабинович, ЖФХ, 5, 5, 534 (1934); B. Foresti, Gazz. Ch. Ital., 5, 70, 5, 349 (1940); 6, 67, 6, 399 (1937); цит. по Chem. Abstr., 32, 5, 1585 (1938); M. L. Colombier, C. R., 199, 6, 408 (1934).