

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. Н. КОВАЛЕНКО и Л. С. НАДЕЖИНА

**ЭЛЕКТРОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ
КАТОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА
В РАСТВОРЕ ТАРТРАТА КАЛИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 24 IV 1951)

Как известно, электроосаждение металлов состоит из ряда последовательных ступеней. Торможение любой из них может затруднить выделение продукта электрохимической реакции и быть причиной добавочной поляризации.

При электроосаждении металлов на платиновом катоде химическая поляризация может быть также вызвана замедленной электрокристаллизацией металлов на катоде (^{2,1}). Эти соображения отпадают при работе с ртутным капаящим катодом. Постоянно обновляющаяся поверхность ртути исключает действие предыдущих процессов, а концентрация восстанавливающихся ионов никеля и кобальта при их полярографировании так мала, что образование амальгамы не может явиться причиной химической поляризации и ее следует приписать тормозящему действию, происходящему в растворе, т. е. замедленному распаду комплексных ионов металлов.

Никель и кобальт — элементы, весьма сходные по своим химическим свойствам, и при электролизе на платиновом катоде выделяются при одном и том же потенциале восстановления. Применяя капельный ртутный электрод, удается раздвинуть их зоны выделения путем подбора „индифферентного“ электролита.

Если в состав „индифферентного“ электролита входят комплексообразующие соли, то концентрация такого электролита наиболее сильно сказывается на потенциалах полуволны никеля и кобальта при необратимом процессе восстановления. Степень смещения потенциала полуволны комплексных ионов изучаемых металлов характеризует степень устойчивости их и позволяет установить структуру образующегося соединения при условии обратимости электродного процесса.

Нами изучена зависимость электродной поляризации при электровосстановлении никеля и кобальта в 0,1 N растворе виннокислого калия, значение рН которого изменялось от 4,2 до 12,0; увеличение рН от 4,2 до 6,1 значительно уменьшает силу диффузионного тока обоих элементов вследствие уменьшения подвижности их комплексных тартратных ионов. При повышении значения рН фона от 6,1 до 12,0 сила диффузионного тока при электровосстановлении никеля остается почти постоянной, в то же время i_d кобальта продолжает

уменьшаться при изменении рН раствора до 8,0 и при переходе значения рН к 10,0 совершенно подавляется. Это свойство кобальта дает возможность количественно определять никель в присутствии значительных количеств кобальта.

Угловые коэффициенты полярограмм никеля и кобальта, представленные на рис. 1, показывают, что экспериментально найденные значения их сильно отличаются от теоретического (0,029), что свидетельствует о необратимости процесса электровосстановления никеля и кобальта в этой среде. Химическая поляризация в данных условиях электролиза больше у никеля, чем у кобальта, но и в том и в другом случае она возрастает при переходе от кислой среды к нейтральной, оставаясь почти постоянной при дальнейшем увеличении значения рН раствора. Эта поляризация, создаваемая образованием устойчивых комплексных тартратных ионов, оказывается большей, чем поляризация гидратных комплексных ионов этих металлов $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ (3).

Сдвиг $\epsilon_{1/2}$ никеля и кобальта вызывается также изменением концентрации раствора тартрата калия; это смещение потенциалов полуволны, очевидно, происходит вследствие образования иного состава комплексных ионов.

При рН, равном 10,0, наблюдается такая же зависимость i_d никеля от концентрации виннокислого калия, как и при значении рН, равном 6,3. Сила диффузионного тока немного возрастает, повидимому, за счет увеличения подвижности дегидратированных ионов; $\epsilon_{1/2}$ смещается в отрицательную сторону вначале незначительно, а затем в более заметной степени вследствие образования более устойчивого комплексного иона.

При электролизе совместно присутствующих никеля и кобальта образуются четкие, отдельные для каждого из изучаемых металлов полярографические волны лишь при концентрации раствора тартрата калия не выше 6,0% и при значении рН раствора не выше 6,5. Особенно хорошо выражены полярографические волны никеля и кобальта при их совместном присутствии в растворах с малыми концентрациями тартрата калия (от 1,0 до 2,0%). В этих условиях полярографирования наблюдается прямо пропорциональная зависимость силы диффузионного тока от концентрации раствора никеля и кобальта (см. рис. 2).

Рис. 1. Угловые коэффициенты полярограмм никеля (а) и кобальта (б) при их электролизе в 2,0% растворе тартрата калия при различных значениях рН фона. Концентрация растворов Ni и Co $1 \cdot 10^{-3}$ М/л. Константа капилляра $k = 2,1 \text{ мг}^{3/2}/\text{с}$, $S = 1/10$. 1 — рН = 4, $\text{tg } \varphi = 0,167$; 2 — рН = 6, $\text{tg } \varphi = 0,199$; 3 — рН = 7, $\text{tg } \varphi = 0,205$; 4 — рН = 8, $\text{tg } \varphi = 0,212$; 5 — рН = 10, $\text{tg } \varphi = 0,212$; 6 — рН = 12, $\text{tg } \varphi = 0,217$; 7 — рН = 4, $\text{tg } \varphi = 0,114$; 8 — рН = 6, $\text{tg } \varphi = 0,125$; 9 — рН = 7, $\text{tg } \varphi = 0,149$; 10 — рН = 8, $\text{tg } \varphi = 0,149$. E_{dc} — катодный потенциал в вольтах относительно насыщенного каломельного электрода

раствора не выше $\sim 6,5$. Особенно хорошо выражены полярографические волны никеля и кобальта при их совместном присутствии в растворах с малыми концентрациями тартрата калия (от 1,0 до 2,0%). В этих условиях полярографирования наблюдается прямо пропорциональная зависимость силы диффузионного тока от концентрации раствора никеля и кобальта (см. рис. 2).

При концентрациях фона не выше 6,0% волна остаточного тока последнего образует вытянутую вверх площадку, затрудняющую точное графическое измерение диффузионной волны никеля. При концентрациях рассматриваемого „индифферентного“ электролита больше, чем 6,0%, полярографическая волна никеля сливается с вол-

ной фона, исчезая совершенно в $\sim 20,0\%$ раствора тартрата натрия. В то же время волна кобальта остается отчетливой и легко графически измеримой (см. рис. 3 б). Это свойство никеля позволяет

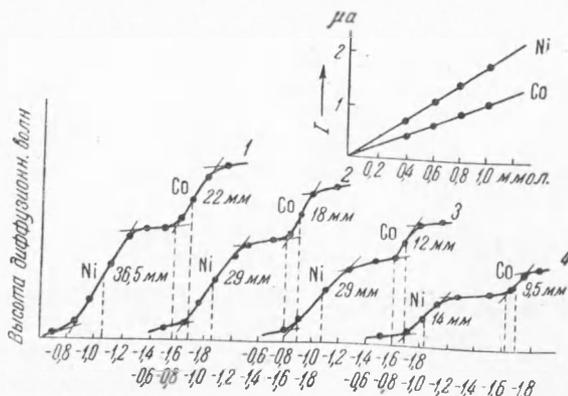


Рис. 2. Зависимость силы диффузионного тока от концентрации растворов никеля и кобальта. Константа капилляра $k = 2,1 \text{ мг}^{\frac{1}{2}}/\text{сек}^{-1/2}$, $S = 1/10$. 1 — $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 2 — $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 3 — $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 4 — $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

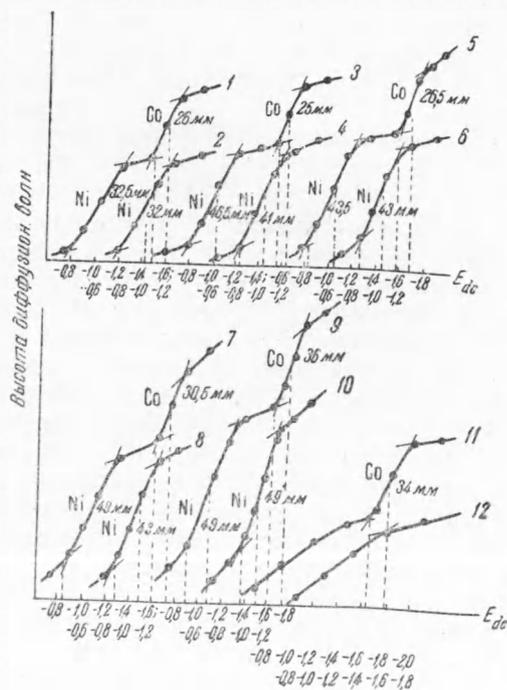


Рис. 3. Зависимость силы диффузионного тока никеля и кобальта от концентрации раствора тартрата калия. 1, 3, 5, 7, 9, 11 — pH = 6,3; 2, 4, 6, 8, 10, 12 — pH = 10; тартрат калия: 1, 2 — 1%; 3, 4 — 2%; 5, 6 — 3%; 7, 8 — 4%; 9, 10 — 6%; 11, 12 — 20%

производить определения кобальта в присутствии значительных количеств никеля.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Левин, ЖФХ, 22, 15—16, 948 (1948). ² О. Е. Есин, ЖОХ, 14, 7, 795 (1944). ³ И. М. Кольтгоф и Д. Д. Лингейн, Полярография, 1948, стр. 150, 154, 170.