

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ИЗМАЙЛОВ и А. М. АЛЕКСАНДРОВА

О ПОВЕДЕНИИ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В КИСЛОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 I 1950)

Теория стеклянного электрода, разработанная Б. П. Никольским⁽¹⁾, рассматривает только ошибки стеклянного электрода в щелочной области. Общеизвестно, что знак отклонения потенциала стеклянного электрода в кислых средах от прямолинейной зависимости потенциала от рН раствора — обратный знаку отклонения его в щелочной области.

В нашей работе⁽²⁾ мы показали, что калибровочная кривая стеклянного электрода из стекла Юза в кислой области отклоняется от прямолинейной зависимости потенциала от рН раствора, проходит через положение минимума и далее опять дает прямолинейный участок калибровочной кривой. Положение минимума калибровочной кривой — характерная величина для электронного стекла и для растворителя. При переходе от воды к неводным средам положение минимума сдвигается в сторону более высоких значений рН. Так, для стеклянного электрода из стекла Юза положение минимума в водных растворах лежит при значении рН около 0,2.

Для абсолютного этилового спирта	$\text{pH}_{\text{мин}} = 2,2$
„ „ метилового „	$\text{pH}_{\text{мин}} = 1,9$
„ ледяной уксусной кислоты	$\text{pH}_{\text{мин}} = 1,3$

(шкала рН отнесена к состоянию ионов при бесконечном разведении в том же неводном растворителе).

Настоящее сообщение посвящено поведению стеклянного электрода в кислой области. Если потенциал стеклянного электрода при определенном значении рН начинает меняться непропорционально изменению концентрации водородных ионов, то следует предположить, что на потенциал стеклянного электрода оказывает влияние и какой-то другой фактор, кроме концентрации водородных ионов. Действие этого фактора противоположно действию концентрации водородных ионов и возрастает с падением рН.

Прямолинейный участок калибровочной кривой после перегиба в кислой области мы получили как функцию от рН, увеличивая кислотность прибавлением соляной кислоты, но, как оказалось, тот же прямолинейный участок может быть получен при увеличении активности ионов хлора при практически постоянном значении рН. И действительно, если увеличивать концентрацию каких-либо солей в растворах кислот со значением рН после перегиба в кислой области, то потенциал стеклянного электрода меняется пропорционально изменению активности анионов.

Это было показано нами при калибровке стеклянных электродов по растворам хлористого лития, приготовленных в 3*N* HCl. Выбор хлористого лития определился тем, что с помощью этой соли можно

достичь высоких значений активности иона хлора (хорошая растворимость, высокие коэффициенты активности).

На основе 3*N* HCl были приготовлены 2, 4, 7 и 11 *M* растворы хлористого лития. По этим растворам калибровались стеклянные электроды из стекла Юза. Для характеристики результатов полученные потенциалы следует откладывать в зависимости от активности ионов хлора.

Применение средних коэффициентов активности хлористого лития в воде недостаточно хорошо характеризует активность иона хлора.

Поэтому для оценки активности ионов хлора мы одновременно измеряли потенциал цепи с хлоро-серебряными электродами:

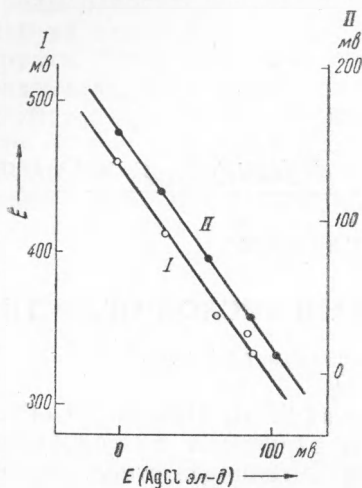
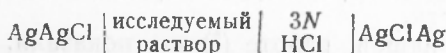


Рис. 1. Калибровочные кривые стеклянного электрода из стекла Юза по растворам хлористого лития: I — в 3*N* HCl, II — в 5*N* HCl



Электродом сравнения был взят хлоро-серебряный электрод в 3*N* HCl с целью уменьшения диффузионного потенциала. Хлоро-серебряные электроды готовились по термическому способу, согласно данным Ламера⁽³⁾.

Так как потенциал хлоро-серебряного электрода зависит только от активности ионов хлора, то для нашей цели мы откладывали графически непосредственно зависимость потенциала стеклянного электрода от потенциала хлоро-серебряного электрода. Результаты измерений изображены на рис. 1.

Потенциал стеклянного электрода прямолинейно меняется с изменением активности ионов хлора.

Аналогичные растворы были приготовлены добавлением хлористого натрия к раствору 3*N* соляной кислоты, но так как NaCl ограничено растворим, то интервал концентраций заметно меньше. В случае хлористого натрия мы также получили прямолинейную зависимость, но с несколько меньшим углом наклона.

Желая проверить воспроизводимость результатов в еще более кислой среде, мы приготовили растворы хлористого лития в 5*N* HCl. Результаты получились аналогичные (рис. 1). Во всех случаях потенциал стеклянного электрода меняется пропорционально изменению потенциала хлоро-серебряного электрода, т. е. пропорционально активности хлора.

Для выяснения вопроса о влиянии природы аниона нами были приготовлены растворы сернокислого аммония в 3*M* серной кислоте.

Изменение потенциала стеклянного электрода откладывалось в зависимости от логарифма концентрации растворов сернокислого аммо-

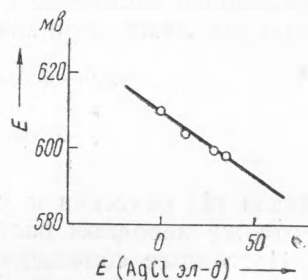


Рис. 2. Калибровочная кривая стеклянного электрода из стекла Юза по растворам хлористого натрия в 3*N* HCl

ния (рис. 3). Как указывают Юнг и Блетц⁽⁴⁾, согласно работам Рао, серноокислый аммоний полностью диссоциирован. На основании этого величина $\lg[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ и является мерой активности ионов SO_4^{2-} . В этом случае потенциал стеклянного электрода изменяется с изменением концентрации аниона.

На основании приведенных выше опытов мы можем утверждать, что стеклянный электрод в кислой области после перегиба ведет себя как электрод, обратимый по отношению к анионам.

Следовательно, в кислой среде при определенном низком значении pH на потенциал стеклянного электрода оказывает влияние и концентрация аниона.

В точке перегиба влияние иона водорода и аниона одинаково. После перегиба начинается прямолinéйная ветвь калибровочной кривой, и в этой области потенциал стеклянного электрода является функцией концентрации аниона. Т. е. в кислой среде перегиба стеклянный электрод ведет себя как электрод, обратимый по отношению к анионам.

Научно-исследовательский институт химии
при Харьковском государственном университете
им. А. М. Горького

Поступило
11 I 1950

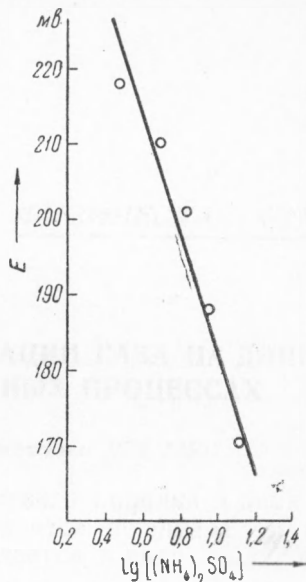


Рис. 3. Калибровочная кривая стеклянного электрода из стекла Юза по растворам серноокислого аммония в 3 M H_2SO_4

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Никольский, ЖФХ, 10, 3, 495 (1937). ² Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, ЖОХ, 19, 8, 1403 (1949). ³ С. К. Rull and V. K. Lamer, Journ. Am. Chem. Soc., 58, 2339 (1936). ⁴ T. F. Young and L. A. Blatz, Chem. Rev., 44, 1, 93 (1949).