

## ПРИМЕНЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ К ТИТРОВАНИЮ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Ю. А. Болтунов и М. А. Ворсина

В 1919 г. I. C. Hosteter и H. S. Roberts,<sup>1</sup> нашли, что при титровании растворов закисного железа потенциал падладия при титровании, не зависит от относительных количеств закисного и окисного железа, тогда как потенциал платины резко изменяется в точке нейтрализации. Эти авторы предложили пользоваться, при титровании растворов закисного железа бихроматом, палладиевым и платиновым электродами; такие пары электродов они назвали биметаллическими. В дальнейшем, целый ряд авторов применяли разнообразные пары для титрования окислительно-восстановительных систем. В 1929 г. Kahlenberg и Krueger,<sup>2</sup> и в 1930 г. Kahlenberg и Holt<sup>3</sup> подробно исследовали ряд электродов для титрования кислот и щелочей, указав наиболее подходящие для этих целей пары. H. Britton<sup>4</sup> с сотрудниками изучали вольфрамовый и сурьмяный электрод; Poroff и Mc Cherny<sup>5</sup> нашли, что пара Pt—каломелевый электроды является очень хорошим индикатором при титровании кислот и щелочей. Fugman и Low<sup>6</sup> впервые исследовали изменение потенциала каждого из электродов пары Pt—Ni. Vanchetti<sup>7</sup> изучал применение различных сплавов в качестве электродов для ациди- и алкалиметрии; Fuoss<sup>8</sup> изучил возможность применения ряда металлов и амальгам. В этих работах авторы не производили систематического исследования электродов и не останавливались на теории биметаллических пар, за исключением Poroff и Mc Cherny, и Willard и Fenwick,<sup>9</sup> которые рассматривают электроды из металлов платинового ряда как газовые—кислородные. Поэтому, в нашей работе мы занялись систематическим исследованием различных пар электродов с целью выяснения наиболее пригодных для ациди- и алкалиметрии, а также привели ряд соображений относительно возможного механизма изменения э. д. с. этих пар.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения э. д. с. применялась обычная компенсационная установка с линейкой; в качестве нуль-инструмента служил зеркальный гальванометр, чувствительностью около  $10^{-9}$ . Электроды применялись в виде проволоки или пластинки и спаивались в стеклянную трубку или непосредственно, или при помощи пинцета. Электроды погружались в испытуемый раствор, помещавшийся в широкогорлой склянке емкостью около 100 см<sup>3</sup>. Раствор все время перемешивался механической мешалкой. Применялись следующие растворы: 0,1 н.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 н. NaOH, 0,1 н. CH<sub>3</sub>·COOH; титры которых предварительно устанавливались.

<sup>1</sup> J. Am. Chem Soc. 41, 1337 (1919).

<sup>2</sup> Trans. Am. Elektroch. Soc. 56, 201 (1929).

<sup>3</sup> Trans. Am. Elektroch. Soc. 57, 113 (1930).

<sup>4</sup> J. Chem. Soc. 829 (1930); 458 (1931).

<sup>5</sup> J. ind. eng. Chem. 20, 543 (1928).

<sup>6</sup> J. Am. Chem. Soc. 55, 1310 (1933).

<sup>7</sup> Gaz. 62, № 10 (1932).

<sup>8</sup> Ind. Eng. Chem. Analyt. 1, 125 (1929).

<sup>9</sup> J. Am. Soc. 44, 2504, 2516 (1922).

Нами были исследованы следующие пары электродов: Pt—Sb; Pt—Ni; Pt—Co; Pt—Pd; Ni—каломель; Pt—Al; Pt—W; Pt—Sn; Pt—Pb; Pt—Mo; Pt—Ta; Pt—Cu; Pt—уголь; Pt—Cr; Pt—Fe; Pd—Ni; W—Ni.

На основании полученных нами результатов все рассмотренные пары электродов можно разделить на следующие группы:

I. Pt—Sb; Pt—Ni; Pd—Ni; Pt—Co; Sb—C; Ni—каломель.

II. Pt—W; Pt—Mo; Pt—Ta; W—Ni

III. Pt—Fe; Pt—Cu; Pt—уголь; Pt—Cr; Pt—Al; Pt—Pb; Pt—Sn.

К первой группе относятся пары, э. д. с. которых отличается устойчивостью, хорошей воспроизводимостью при многократном применении одних и тех же электродов и резким изменением э. д. с. в точке нейтрализации. Такими же свойствами обладают пары второй группы, за исключением того, что W-, Mo- и Ta-электроды дают воспроизводимые результаты только при однократном их применении (см. ниже).

ТАБЛИЦА 1

Изменение э. д. с. пары Pt—Sb при титровании 3 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> раствором 0,1 н. NaOH

Колич. прибавленных см <sup>3</sup> NaOH	Э. д. с. в mV
0	326
0,5	280
1,0	262
1,5	248
2,0	232
2,5	213
2,8	184
3,0	150
3,05	360
3,1	390
3,5	461
4,0	482

Э. д. с. пар электродов, отнесенных к третьей группе, отличается большой неустойчивостью и неопределенностью, не дает резкого изменения э. д. с. в точке нейтрализации, а потому эти пары не могут быть рекомендованы в качестве индикаторных пар электродов.

Переходим к рассмотрению отдельных пар электродов первой группы.

Пара Pt—Sb. Сурьмяный электрод изготовлялся по методу Жукова и Авсеевича.<sup>1</sup> При титровании 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> раствором 0,1 н. NaOH э. д. с. этой пары изменялась согласно кривой рис. 1. На кривой точке нейтрализации отвечает резко выраженный минимум. В табл. 1 приведены величины э. д. с. пары Pt—Sb при титровании.

Через 1/2—1 мин. после прибавления каждой порции раствора NaOH, э. д. с. достигала определенной величины и больше не изменялась.

Изменения потенциалов отдельных электродов (Pt—насыщ. каломел., Sb—насыщ. каломел.) представлены на кривых рис. 3 и 4. Сравнивая отдельные части экспериментальной кривой изменения э. д. с. пары Pt—Sb с кривыми изменения потенциалов отдельных электродов, не трудно убедиться в том, что они подобны частям кривой изменения э. д. с. пары. Складывая кривые изменения потенциалов отдельных электродов, так как

$$\pi_{\text{Pt—нас. каломел.}} - \pi_{\text{Sb—нас. каломел.}} = E_{\text{Pt—Sb}}$$

<sup>1</sup> Zts. Elektroch. 35, 351 (1929); Ж. Ф. Х. 1, 99 (1930).

получаем кривую изменения пары (кривая II). В результате такого сложения получаем кривую, аналогичную экспериментальной кривой изменения э. д. с. Очевидно, что Pt в этой паре положительна, а Sb отрицательна.

Следует отметить, что сурьмяный электрод в виде палочки обладает очень неустойчивым потенциалом, а потому не может быть рекомендован в качестве индикаторного электрода.

В данной паре мы имеем электроды, потенциалы которых в средах кислых и щелочных изменяются в противоположных направлениях. Эта пара очень точно указывает точку нейтрализации, однако, применять ее возможно только при титровании минеральных кислот щелочами. Обратное титрование проводить с этой парой нельзя, так как окисел сурьмы при  $pH > 9$  растворяется и сурьмяный электрод перестает работать как индикаторный электрод. Нельзя применять эту пару также для титрования органических кислот: щавелевой, винной и т. д., так как окисел сурьмы растворим в указанных кислотах.<sup>1</sup>

Пары Pt—Ni; Pt—Co; Pd—Ni; Ni—каломел. В качестве электродов применялись пластинки, вырезанные из жести соответствующего металла, длиной 1,5 см, шириной 3—4 мм; эти пластинки при помощи пинцета вставлялись в стеклянные трубки; контакт с измерительной цепью осуществлялся при помощи ртути, налитой в трубку. Эти пары электродов являются лучшими и отличаются устойчивой э. д. с., хорошей воспроизводимостью при многократном применении одних и тех же электродов и простотой изготовления электродов. Эти пары применимы для титрования как сильных, так и слабых кислот, а также для титрования щелочей кислотами. Хорошие результаты получаются при титровании даже 0,001 н. растворов уксусной кислоты. При титровании сильных кислот э. д. с. устанавливается в течение  $\frac{1}{2}$ —1 мин. после прибавления каждой порции раствора щелочи, а при титровании слабых кислот это время удлиняется до 3—8 мин.

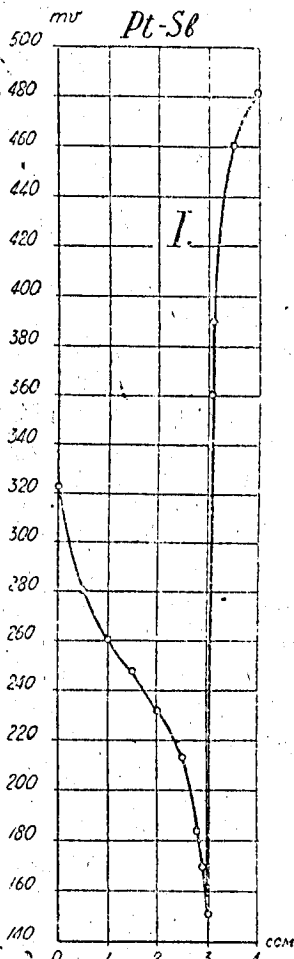


Рис. 1.

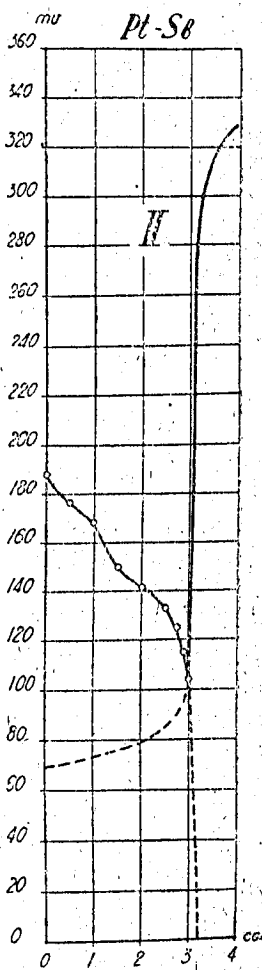


Рис. 2.

Изменение э. д. с. этих пар при титровании сильных кислот NaOH представлено на кривых рис. 5, 6, 7 и 8. Изменение потенциалов электродов этих пар происходит в щелочной и кислой средах в одном направлении, а потому для определения точки нейтрализации следует вычислять относительное изменение э. д. с. на единицу прибавленного раствора, т. е.  $\Delta E/\Delta V$ ; максимальному значению относительного возрастания  $\Delta E/\Delta V$  будет отвечать точка нейтрализации (табл. 2).

<sup>1</sup> Ж. О. Х. 2, 407 (1920).

ТАБЛИЦА 2

Изменение э. д. с. пары Pt—Ni при титровании  
10 см<sup>3</sup> 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> раствором 0,1 н. NaOH

Кол. прибавлен- ных см <sup>3</sup> 0,1 н. NaOH	Э. д. с. (mV)	$\frac{E_1 - E_2}{\Delta V}$	Относит. воз- растание $\Delta E/\Delta V$
0	340		
1	326	14	
2	315	11	3
3	305	10	1
4	295	10	0
5	288	7	3
6	285	3	4
7	283	2	1
8	280	3	1
9	270	10	7
9,5	262	16	6
9,8	254	27	11
9,9	248	60	23
9,95	218	190	130
10	178	4800	610
10,1	136	400	400
10,7	78	200	200
11,5	62	40	160

На кривой рис. 5 показано изменение потенциала Ni в паре с насыщенным каломелевым электродом при титровании H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> едким натром; на кривой рис. 2— изменение потенциала Ni при титровании NaOH серной кислотой. Кривая

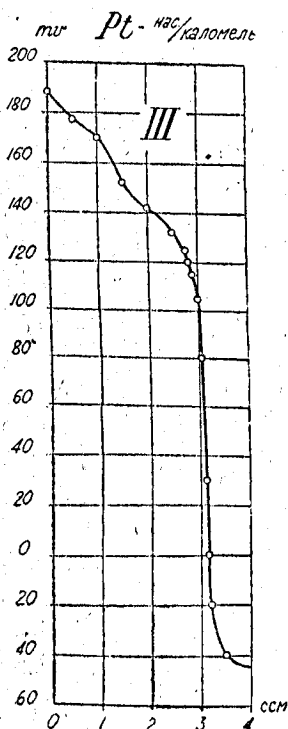


Рис. 3.

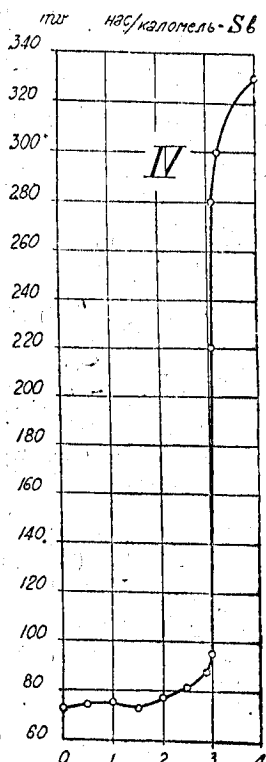


Рис. 4.

изменения потенциала Ni при титровании 0,1 н. CH<sub>3</sub>COOH едким натром не отличается по форме от кривой титрования сильной кислоты (рис. 2). Эти пары могут применяться при титровании как сильных, так и слабых кислот, не исключая органических, а также для титрования щелочей. В присутствии пар Pt—Ni и Ni—нас. каломел., производилось титрование 0,01 н. и 0,001 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и в этих случаях получались кривые изменения э. д. с. с резко выраженной точкой нейтрализации. Сказанное здесь, в одинаковой степени относится к парам Pt—Co; Pd—Ni; они ведут себя совершенно аналогично паре Pt—Ni, а потому на них мы останавливаться не будем.

Из рассмотренных здесь пар наилучшими являются пары Pt—Ni и Ni—нас. каломел.; эти пары можно применять в любых случаях ациди-и алкаиметрии; кроме того Pt и Ni являются доступными металлами, тогда как Pd и Co реже встречаются в лабораториях.

Кривую изменения э. д. с. при титровании с парой Pt—Ni (а также,

очевидно Pt—Co и Pd—Ni) можно получить из разности потенциалов отдельных электродов, т. е. из разности э. д. с. Pt—нас. каломел. и Ni—нас. каломел., так как

$$E_{Pt-Ni} = E_{Pt-нас. каломел.} - E_{Ni-нас. каломел.}$$

Такая кривая приведена на рис. 10.

Как и следовало ожидать, и в этом случае кривую изменения э. д. с. пары мы можем получить из кривых изменения потенциалов отдельных электродов.

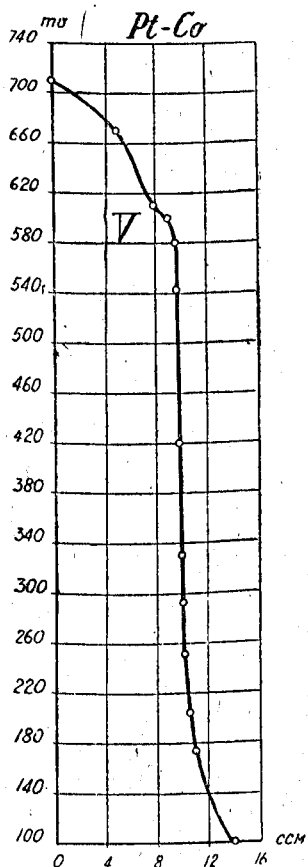


Рис. 5.

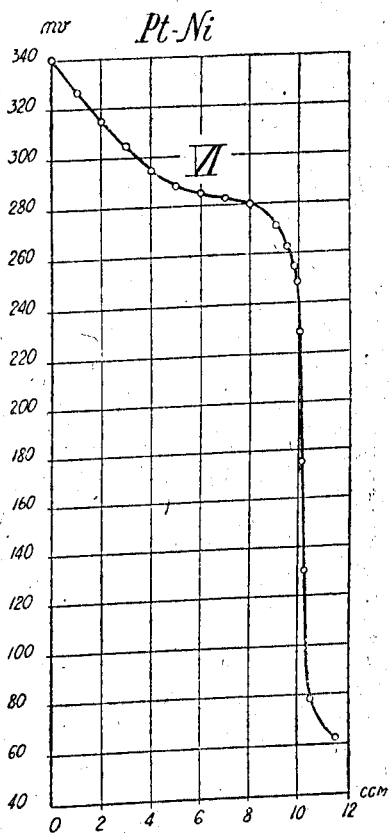


Рис. 6.

Пара Pt—Pd. Кривая изменений э. д. с. не приводится нами, она аналогична кривой изменения э. д. с. пары Pt—Ni. Эту пару можно рекомендовать как очень удобную и надежную. По своим свойствам она близка к парам электродов только-что описанным.

Пара уголь—Sb. Сурьмяный электрод изготовлялся по методу Жукова и Авсеевича (loc. cit.), а в качестве угольного электрода применялись угольные фонари. Кривая изменения э. д. с. этой пары (рис. 11) обладает резко выраженным минимумом. Однако этот минимум не отвечает точке нейтрализации. Количество оттитрованной кислоты всегда оказывается меньше истинного. Наблюдаемая ошибка достигает 5—7%. Это можно объяснить адсорбцией кислот углем. Такое предположение кажется нам весьма правдоподобным, так как применявшийся уголь содержал значительное количество примесей в виде глины, которые являются хоро-

шими адсорбентами. В силу этих явлений данная пара не может быть применяема в тех случаях, когда требуется достаточная точность.

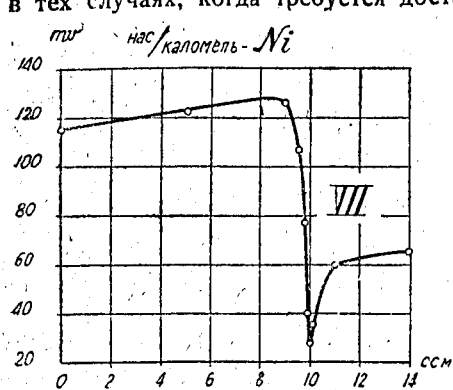


Рис. 7.

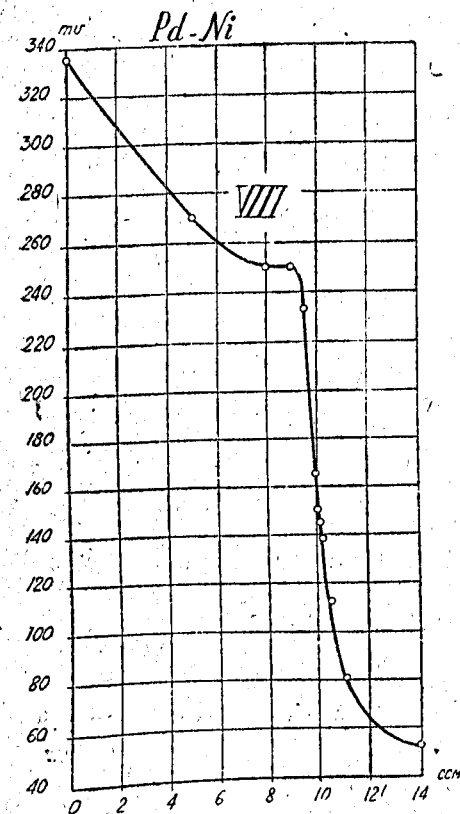


Рис. 8.

Вторая группа пар электродов: Pt—W; Pt—Mo; Pt—Ta; W—Ni. Изменение э. д. с. этих пар представлено на соответствующих кривых рис. 12—15. При первом применении этих пар при титровании кислот получают упомянутые кривые; на этих кривых не трудно обнаружить истинную точку нейтрализации. Но при повторном применении тех же электродов резкое изменение э. д. с. в точке нейтрализации исчезает и потенциал становится в высшей степени неустойчивым. Обработывая W-, Mo- и Ta-электроды в концентрированной  $\text{HNO}_3$  или анодным током в щелочном растворе, можно восстановить эти электроды,—они снова работают как индикаторные, но только при однократном применении. Holt и Kahlenberg, и Kahlenberg и Krueger рекомендуют вольфрам в качестве очень хорошего индикаторного электрода, не упоминая,

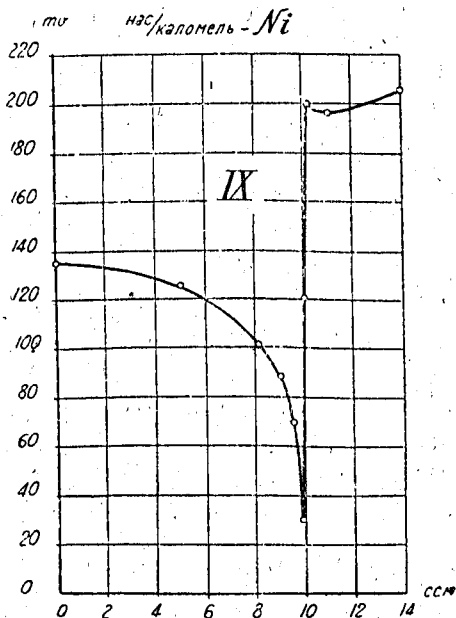


Рис. 9.

однако, о возможности многократного применения вольфрама при титровании. Указанные пары применять при титровании щелочей кислотами нельзя: в щелочных растворах не удается получить устойчивой э. д. с. этих пар. Электрод из электролитически осажденного вольфрама, по нашим наблюдениям, ничем не отличается от электрода из жести этого металла.

Наконец, пары электродов, отнесенные нами к третьей группе, применять при титровании не представляется возможным; так как, как было уже указано, эти пары не обладают устойчивой э. д. с. в растворах любой концентрации водородных ионов.

Нами было исследовано влияние некоторых веществ, так называемых „отравителей“, на потенциалы Ni- и Pt-электродов. Ионы  $CN'$  и  $SO_3''$  влияют на потенциал Ni уже при концентрации  $M/1\ 000\ 000$ ; потенциал становится неустойчивым, исчезает резкое изменение потенциала в точке нейтрализации.  $H_2S$  не влияет на

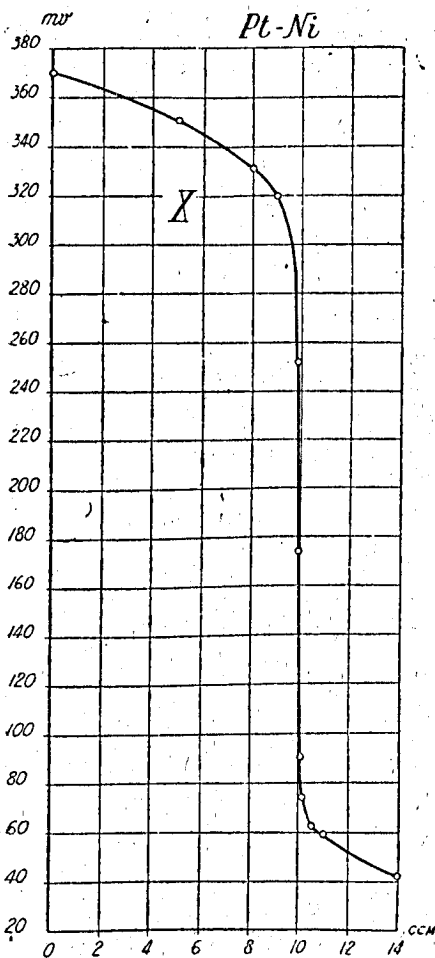


Рис. 10.

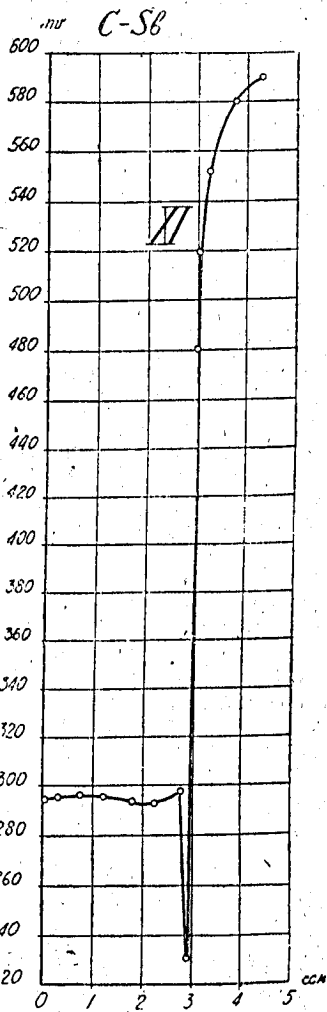


Рис. 11.

потенциал Pd и Pt электродов до концентрации 3 мм/л; при больших концентрациях потенциал электрода становится неустойчивым. Особенно интересным является поведение Ni-электрода в растворах, содержащих  $H_2S$ . Даже при значительных концентрациях  $H_2S$  (в растворах  $H_2SO_4$ ) потенциал Ni не изменяется. При этом электрод покрывается черной пленкой, которая в некоторых случаях спадает на дно сосуда; при этом точка нейтрализации на кривой не смещается.

Мы рассматриваем Pt- и Pd-электроды как кислородные; — их потенциал изменяется с изменением концентрации водородных ионов. Действительно, кривые тит-

рования кислоты щелочью (рис. 3) в присутствии пары Pt—насыщ. каломел. аналогичны кривым титрования в присутствии кислородного электрода. Остальные электроды мы рассматриваем как оксидные. Теория оксидных электродов разобрана W. M. Clark'ом и I. M. Kolthoff и B. B. Hartong.<sup>1</sup> Потенциал такого оксидного электрода изменяется, в зависимости от концентрации  $H^+$  по уравнению

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+],$$

где  $E_0 = \frac{RT}{2F} \ln K'$  ( $K'$  — постоянная, зависящая от природы металла). Это подтверждается тем, что при погружении такого электрода в раствор сильной кислоты потенциал устанавливается быстрее, чем в растворе слабой кислоты; окисел металла, очевидно, растворяется быстрее в сильной кислоте. W-, Mo- и Ta-электроды после однократного применения не работают как индикаторные; в щелочах устойчивого потен-

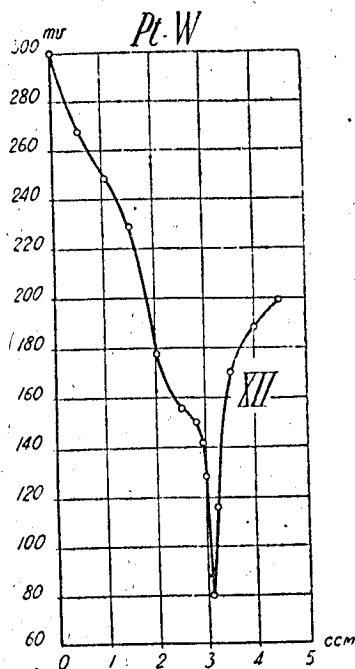


Рис. 12.

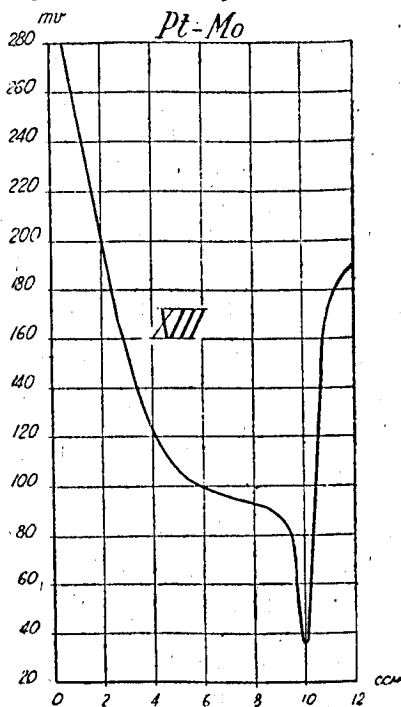


Рис. 13.

циала они не имеют; это происходит потому, что их окислы растворимы в щелочах. Обработкой сильно окисляющими агентами эти окислы, повидимому, восстанавливаются на поверхности электрода. Титруя кислоту щелочью в присутствии указанных электродов и не доводя титрование до точки нейтрализации (до  $pH \approx 6$ ), электроды не теряют способность работать как индикаторные, что можно объяснить только тем, что их окислы при этом не растворяются.

В точке нейтрализации э. д. с. пары резко изменяются; кривая идет почти перпендикулярно абсциссе. По мере приближения к точке нейтрализации концентрация водородных ионов уменьшается и при определенном для каждого металла значении  $pH$  происходит выпадение гидрата окисла металла; при этом концентрация ионов металла резко уменьшается и потенциал металла становится отрицательнее.

<sup>1</sup> W. M. Clark, The determination of hydrogen ions, pp. 423; Kolthoff и Hartong Rec. trav. chim. P. B. 44, 113 (1925).

По данным Н. Т. S. Britton'a и его сотрудников гидраты окислов металлов выпадают:

Ni(OH) <sub>2</sub>	при pH = 6,7
Co(OH) <sub>2</sub>	„ pH = 6,8
Fe(OH) <sub>2</sub>	„ pH = 5,45 — 7
Al(OH) <sub>3</sub>	„ pH = 4,15 — 6,5 <sup>1</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	„ pH = 5,34
Sn(OH) <sub>2</sub>	„ pH = 1,86
Pb(OH) <sub>2</sub>	„ pH = 6 (приблизительно)
Cu(OH) <sub>2</sub>	„ pH = 1,3

В настоящее время в литературе нет указаний на величину pH, при которой происходит выпадение гидратов окислов Sb, W, Mo и Ta.

Нами найдено, что лучшими электродами для ациди- и алкалометрии являются Ni, Co, Sb, Pt, Pd, а также W, Mo и Ta при однократном их применении. Гидраты окислов Ni и Co выпадают вблизи точки нейтрализации; этому обстоятельству отвечает резкое изменение э. д. с. пары. Повидимому, гидраты окислов W, Mo и Ta, судя по их поведению при титровании, также выпадают при pH близком к 7. Весьма вероятно, что индикаторными электродами могут служить те металлы, гидраты окислов которых выпадают при pH близком к 7.

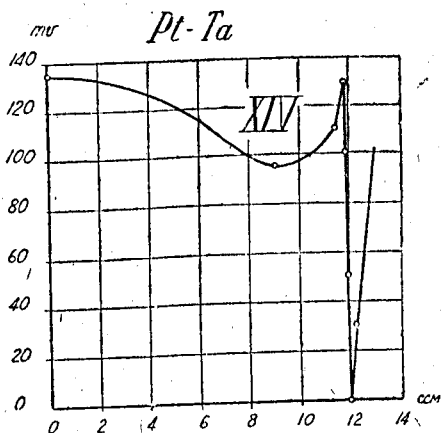


Рис. 14.

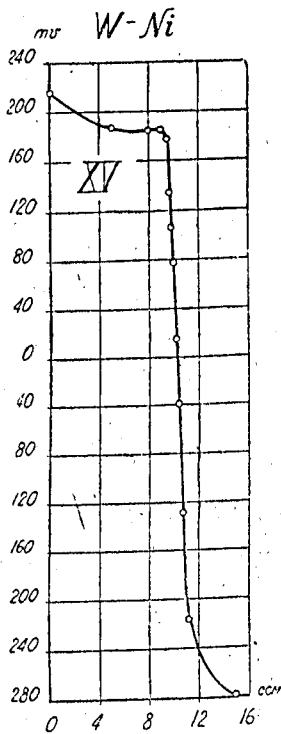


Рис. 15.

Нетрудно видеть, что наклон кривой изменения э. д. с. вблизи точки нейтрализации почти перпендикулярен абсциссе. Действительно, дифференцируя приведенное выше уравнение по [H<sup>+</sup>] имеем:

$$\frac{dE}{d[H^+]} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{[H^+]} = \operatorname{tg} \alpha = \text{наклону кривой.}$$

Гидрат окисла никкеля выпадает при pH = 6,7 или [H<sup>+</sup>] = 1,9 · 10<sup>-7</sup>. Подставляя это значение, а также значения R, T и F, получаем:

$$\frac{dE}{d[H^+]} = 1,3 \cdot 10^5 = \operatorname{tg} \alpha, \text{ или } \alpha \approx 90^\circ.$$

<sup>1</sup> Для 0,1 н. растворов, по данным В. Р. Nikolsky и V. I. Paramonova [Z. phys. Ch. A. 159, 47 (1932)].

Приведенные кривые достаточно ясно указывают на эту закономерность. К такому же результату мы пришли бы для кобальта и для других металлов, гидраты окислов которых выпадают при рН от 4 до 7. Наклон кривой изменения потенциала Sn-электрода в точке выпадения гидрата окисла был бы иным, а именно: около  $40^\circ$ .

1. Были изучены 17 пар электродов в применении к титрованию кислот и щелочей.

2. Из изученных пар электродов наилучшими для указанных целей являются пары: Pt—Ni; Pd—Ni; Pt—Sb; Pt—Co; Ni—каломел.; Pt—Pd. В присутствии этих пар возможно титровать как сильные, так и слабые кислоты, даже при больших разбавлениях (до 0,001 н.), а также и щелочи.

3. Указан возможный механизм изменения э. д. с. пары электродов в точке нейтрализации.

Поступило в Редакцию  
1 июля 1934 г.