

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНО-ГЛИЦЕРИНОВЫХ
И ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Сообщение 1

И. И. Жуков и И. Ф. Карнова

Лаборатория физической химии Научно-исследовательского химического института ЛГУ

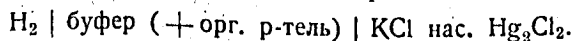
Несколько времени тому назад одним из нас, совместно с И. Г. Ворохиным,¹ была опубликована статья, посвященная вопросу о сравнительной применимости водородного, хингидронного и отчасти стеклянного электрода в смешанных растворителях. В этой работе было показано значительное влияние добавки метилового и этилового спирта и ацетона на потенциал водородного электрода и отсутствие влияния на него добавки глицерина. Концентрация водородных ионов, определенная для ряда водных буферных растворов с помощью водородного электрода, оставалась неизменной при прибавлении значительного количества глицерина.

В виду того интереса, который, как нам казалось, представляет это наблюдение, нами был поставлен ряд более детальных опытов по определению влияния, которое оказывает на потенциал водородного электрода разбавление водных растворов глицерином и этиленгликолем, а также добавление многоатомного спирта, каким является эритрит. Чтобы убедиться, насколько результаты, полученные с буферными растворами, имеют общее значение, мы поставили опыты также с растворами соляной и серной кислот.

Для приготовления растворов применялся абсолютный спирт и фракция этиленгликоля Кальбаум с точкой кипения 140—142° при давлении 101 мм. Глицерин, служивший для той же цели, был марки Кальбаум и имел плотность 1,2597. Отклонение от плотности безводного глицерина 1,2604 было настолько незначительно, что применявшийся нами глицерин мы принимали за безводный. В нижеприводимых таблицах добавление спирта, глицерина и этиленгликоля дается в объемных процентах. Все измерения велись в термостате при 25°, с потенциометром „Гартман и Браун“ и зеркальным гальванометром.

Помимо опытов с глицерином и этиленгликолем нами отчасти были повторены опыты с этиловым спиртом. Все приводимые данные были нами получены по несколько раз, причем мы могли убедиться в хорошей их воспроизводимости. Установка потенциала водородного электрода происходила быстро, и потенциал показывал хорошую устойчивость.

В табл. 1 и 2 даются результаты по измерению э. д. с. для цепи:



Как можно видеть из приведенных в табл. 1 и 2 данных, добавление этилового спирта сильно влияет на потенциал водородного электрода, что же касается глицерина и этиленгликоля, то добавление их, даже в значительном количестве, остается без заметного влияния на потенциал водородного электрода.

Предполагая, что быть может влияние добавки глицерина и этиленгликоля затушевывается тем, что мы имеем дело с буферными растворами, мы поставили ряд опытов с 0,1 н. HCl, 0,01 HCl и с 0,01 н. H₂SO₄ с добавлением различ.

ТАБЛИЦА 1
Ацетатный буфер, pH = 4,64

	mV		mV
Буфер	520	Буфер с 43,00% $C_2H_4(OH)_2$	521
" с 9,10% C_2H_5OH	526	" " 50,00% $C_2H_4(OH)_2$	520
" " 33,30% C_2H_5OH	535	" " 9,10% $C_3H_8O_3$	520
" " 50,00% C_2H_5OH	537	" " 16,60% $C_3H_8O_3$	519
" " 9,10% $C_2H_4(OH)_2$	520	" " 23,00% $C_3H_8O_3$	520
" " 16,60% $C_2H_4(OH)_2$	519	" " 33,30% $C_3H_8O_3$	519
" " 23,00% $C_2H_4(OH)_2$	519	" " 43,00% $C_3H_8O_3$	519
" " 33,30% $C_2H_4(OH)_2$	520	" " 50,00% $C_3H_8O_3$	518

ТАБЛИЦА 2
Фосфорный буфер, pH = 6,33

	mV		mV
Буфер	619	Буфер с 9,10% $C_3H_8O_3$	619
" с 9,10% C_2H_5OH	626	" " 16,60% $C_3H_8O_3$	619
" " 16,60% C_2H_5OH	636	" " 23,00% $C_3H_8O_3$	619
" " 23,00% C_2H_5OH	638	" " 33,30% $C_3H_8O_3$	618
" " 33,00% C_2H_5OH	644		

ных количеств глицерина и этиленгликоля и с 0,1 н. HCl с добавлением различных количеств эритрита.

В литературе имеются данные по влиянию этилового спирта, глицерина, этиленгликоля и сахарозы на активность электролитов, причем авторы указывают, что добавление вышеназванных неэлектролитов не является безразличным.

Так Корран, ² измеривший активность KCl и HCl, отметил ее увеличение с увеличением концентрации сахарозы. Он объяснил это явление гидратацией сахарозы и уменьшением в системе свободной воды.

Тримбл и Эберт ³ измеряли э. д. с. цепи

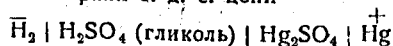
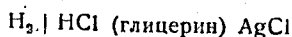


ТАБЛИЦА 3
0,1 н. HCl, pH = 1,06

	H ₂ O mV	C ₂ H ₅ OH mV	C ₃ H ₄ (OH) ₂ mV	C ₃ H ₈ O ₃ mV	0,1 н. HCl без разбавл. mV
0,1 н. HCl	—	—	—	—	308
0,1 " HCl + 9,10%	310	312	308	308	—
0,1 " HCl + 23,00%	313	318	308	308	—
0,1 " HCl + 33,30%	317	323	308	308	—
0,1 " HCl + 43,00%	319	326	307	808	—
0,1 " HCl + 50,00%	322	331	307	307	—
0,1 " HCl + 77,00%	—	—	—	306	—
0,1 " HCl + 97,00%	—	—	—	306	—

и нашли, что коэффициент активности H_2SO_4 растет с увеличением концентрации гликоля. Свои опыты они проводили при концентрации 1,5 и 10 молей этиленгликоля на 1 л. Лю-касс, ⁴ измеривший э. д. с. цепи



при 1 и 5 молярных процентах глицерина нашел, что коэффициент активности HCl уменьшается при увеличении концентрации глицерина до 1,5 молей HCl на 1 л раствора. При этой концентрации HCl коэффициенты активности для 1 и 5 молей на 1 л глицерина равны, при дальнейшем же повышении концентрации HCl , наоборот, активность при содержании 5 молей глицерина на 1 л становится больше, чем при содержании 1 моля глицерина на 1 л.

Из имеющихся в литературе данных следует указать еще на опыты по определению концентрации водородных ионов в растворах $NaOH$ в присутствии глицерина, проведенные Д. Кальвиным.⁵ Он нашел, что при прибавлении глицерина концентрация водородных ионов увеличивается, концентрация же гидроксильных ионов уменьшается. Вычисленная автором константа диссоциации воды в присутствии глицерина в щелочном растворе практически остается постоянной при различных концентрациях глицерина.

Можно привести еще данные Кольтгоффа,⁶ определявшего влияние сахарозы на рН буферных растворов и слабых кислот и показавшего, что в обоих случаях добавление сахарозы не показывает влияния на рН и константу диссоциации слабых кислот.

ТАБЛИЦА 4
0,01 н. HCl , рН = 2,05

	H_2O mV	C_2H_5OH mV	$C_2H_4(OH)_2$ mV	$C_3H_8O_3$ mV	0,01 н. HCl без разбавл. mV
0,01 н. HCl	—	—	—	—	365
0,01 " HCl + 9,1%	368	370	364	365	—
0,01 " HCl + 16,6%	372	374	365	365	—
0,01 " HCl + 23,0%	375	378	365	365	—
0,01 " HCl + 33,3%	378	382	365	365	—
0,01 " HCl + 43,0%	382	—	364	365	—

Как можно видеть из приведенных данных, изменение активности HCl и H_2SO_4 дает весьма сложную картину в том случае, если активность получена на основании измерения цепей, составленных таким образом, что электролит с добавкой глицерина или гликоля является общим как для водородного электрода, так и для электрода второго рода.

ТАБЛИЦА 5
0,1 н. H_2SO_4 , рН = 1,27

	mV
0,1 н. H_2SO_4	321
0,1 " H_2SO_4 + 50% H_2O	332
0,1 " H_2SO_4 + 50% C_2H_5OH	345
0,1 " H_2SO_4 + 50% $C_3H_8O_3$	319,5
0,1 " H_2SO_4 + 67% H_2O	339
0,1 " H_2SO_4 + 67% C_2H_5OH	319,2
0,1 " H_2SO_4 + 67% $C_3H_8O_3$	358

На первых порах мы поставили перед собой иную цель, а именно проследить влияние добавки тех же неэлектролитов на потенциал одного водородного электрода. При этом, правда, у нас должен возникать потенциал, на границе водный раствор | глицерино- или гликолево-водный раствор, но постоянство полученных нами результатов при очень значительном изменении концентраций глицерина и гликоля, повидимому, говорит за его незначительность. Нами были поставлены также опыты со щелочными глицерино-водными и гликолево-водными растворами, но

пока от приведения результатов этих опытов мы принуждены отказаться вследствие того, что мы не могли добиться постоянства потенциала водородного электрода в этих растворах. Первоначальное опасение относительно того, что картина может затемниться благодаря взаимодействию соляной или серной кислоты с глицерином или гликолем, не оправдалось, ибо растворы не показывали никакого изме-

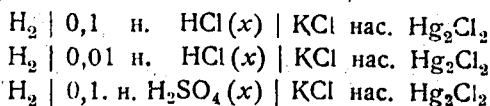
ТАБЛИЦА 6

0,1 н. HCl,
pH = 1,06

Весовые проценты эритрита	mV
0	308
5	310
10	310
20	308
25	310
30	309

нения при долгом хранении. На отсутствие какого-либо взаимодействия указывают также Тримбл и Эберт, уделившие этому вопросу особое внимание. К их мнению присоединяется и Люкас. Все же мы пользовались для наших измерений растворами, приготовляемыми в день опыта.

В таблицах 3—7 приводятся данные по измерению э. д. с. цепей.



где (x) обозначает различные количества добавляемой воды, глицерина, гликоля или эритрита.

В таблице 7 мы приводим еще одну серию опытов, причем мы даем здесь также содержание HCl в молях на 1 л раствора по разбавлении исходного раствора HCl водой, спиртом, гликолем или глицерином.

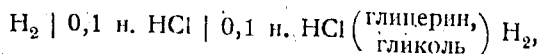
ТАБЛИЦА 7

Моли HCl на 1 л раствора	Объемные про- центы добавлен- ного раствори- теля	H ₂ O mV	C ₂ H ₅ OH mV	C ₂ H ₄ (OH) ₂ mV	C ₃ H ₈ O ₃
0,01	0	365	—	—	—
0,009	9,1	368	370	364	365
0,008	16	372	374	366	365
0,0067	33	376	382	365	365
0,1	0	308	—	—	—
0,09	9,1	310	312	308	308
0,08	16	312	318	308	308
0,067	33	316	323	308	308
0,057	43	318	326	307	308
0,05	50	322	329	306	305

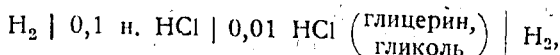
Из рассмотрения приведенных данных можно видеть, что в то время как разбавление водного раствора HCl и H₂SO₄ водой и в еще большей степени спиртом ведет к повышению потенциала водородного электрода, разбавление того же раствора этиленгликолем или глицерином практически не оказывают влияния на

потенциал водородного электрода, или при очень значительных концентрациях последних понижает его в очень малой степени.

Таким образом цепь



несмотря на разбавление кислоты глицерином или гликолем даст нам величину э. д. с., близкую к нулю; цепь же



— величину, близкую к 0,057 mV.

Мы приходим к заключению, что активность водородных ионов не изменяется при разбавлении в довольно широких пределах глицерином и этиленгликолем соляной и серной кислоты, а также при добавлении эритрита.

Глицерин и этиленгликоль в смеси с водою по отношению по крайней мере к водородным ионам ведут себя как нейтральные вещества, и потенциал водородного электрода определяется не объемной концентрацией HCl или H₂SO₄, а концентрацией их по отношению к содержащейся в смеси воде. Естественно было думать, что в различии между влиянием спирта, с одной стороны, и глицерина или этиленгликоля, с другой, — на потенциал водородного электрода может играть большую роль разница в диэлектрических постоянных их смесей с водою. Действительно, разница в диэлектрических постоянных довольно значительна и растет с увеличением процентного содержания этих растворителей.

ТАБЛИЦА 8
Диэлектрические постоянные

Весовые проценты	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₈ O ₃	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Весовые проценты	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₈ O ₃	C ₂ H ₄ (OH) ₂
0	80,37	80,37	80,37	60	44,67	62,03	61,08
10	74,60	77,55	77,49	70	39,14	57,06	57,30
20	68,66	74,72	74,60	80	33,89	52,27	50,64
30	62,63	71,77	71,59	90	29,03	46,98	44,91
40	56,49	68,76	68,40	100	25,00	41,14	38,66
50	50,38	65,63	64,92				

Мы приводим здесь некоторые данные для диэлектрических постоянных при 20° для водных растворов спирта, этиленгликоля и глицерина, полученных Гбста О керлсф.⁷

Но помимо того, что объяснение полученных нами данных вряд ли может быть истолковано с точки зрения изменения диэлектрической постоянной растворителя, сама диэлектрическая постоянная для смешанного растворителя вблизи посторонней молекулы или иона представляет собою довольно неопределенную величину в силу возможного частичного расслоения растворителя под влиянием избирательной сольватации.

Как нам кажется, одним из вероятных объяснений такого различного влияния спирта, с одной стороны, и глицерина и гликоля, с другой, — могло бы служить то, что в смеси спирта и воды мы имеем дело с обратимой реакцией $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + [\text{H}_3\text{O}]^+ \rightleftharpoons [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$,⁸ причем равновесие сдвинуто в сторону значительного образования ионов $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2]^+$; в случае же гликоля или глицерина образование соответствующих ионов с глицерином или гликолем настолько мало, что не оказывает заметного влияния на потенциал водородного электрода.

Предварительные опыты показали нам, что прибавление глицерина и гликоля сдвигают потенциал электрода AgCl в HCl . Дальнейшие исследования в направлении изучения электрохимии этих смешанных растворителей нами продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Жуков, и И. Г. Ворохобин, Ж. О. Х. 2, 399 (1932). — 2. Corran and W. Lewis, J. Am. Soc. 44, 1673 (1922); 45, 1627 (1923). — 3. Trimble a. Ebert, J. Am. Soc. 55, 958 (1933). — 4. W. Lucasse, J. Am. Soc. 48, 626 (1926). — 5. James Calvin, J. Soc. (L) 127, 4788 (1925). — 6. Kolthoff, Rec. Trav. Chim. 48, 220(1919). — 7. Gösta Akerlöf, J. Am. Ch. Soc. 54, 4125 (1932). — 8. Goldschmidt и сотруд., Z. phys. Ch. 60, 728 (1907); 81, 30 (1913); 120, 153 (1926); 124, 23 (1926); 126, 24 (1927).

Поступило в Редакцию

20 июня 1935 г.