

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОРУНДОВОГО И КРЕМНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДОВ

1. ПРИМЕНЕНИЕ Si- и SiC-ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Ю. А. Болтунов и К. И. Исакова

Отделение физической химии Химического института Ленинградского гос. университета

Исследуя карборундовый электрод, В. Камієнскы¹ пришел к заключению, что потенциал SiC-электрода не зависит от концентрации ионов электролита в растворе. Светлозеленые, прозрачные кристаллы SiC являются, по выражению автора, „идеальными“ электродами; при титровании различных систем ($K_4Fe(CN)_6 + KMnO_4$; $ZnSO_4 + K_4Fe(CN)_6$; $KCl + AgNO_3$ и т. д.) в присутствии пары SiC — каломелевый электрод э. д. с. этой пары остается без изменения; наоборот, темные непрозрачные кристаллы SiC при титровании указанных систем изменяют свой потенциал. Камієнскы предварительно обрабатывал кристаллы карборунда смесью $HF + HNO_3$, после чего потенциал электродов не зависел от концентрации ионов раствора.

Мы исследовали различные кристаллы SiC — от черных непрозрачных, до светло-зеленых прозрачных. Эти кристаллы содержали железа от 0,09% (светлозеленые) до 0,61%. Более чистых образцов нам не удалось достать.

Карборундовые электроды готовились следующим образом. Кристалл SiC, длиной 5—6 мм, впивался в стеклянную трубку при помощи сплава Вуда; с другого конца трубки в сплав погружалась медная проволока для контакта с измерительной цепью. Сплав Вуда изолировался от раствора асфальтовым лаком или парафином. Точно так же изготовлялся Si-электрод. Оба эти электрода изучались в паре с насыщенным каломелевым электродом. Карборунд является электронным проводником; химически он весьма инертен, и поэтому можно было предполагать, что карборундовый электрод будет вести себя подобно стеклянному, т. е. не будет отравляться различного рода „ядами“ и будет обладать устойчивым потенциалом.

Однако эти предположения не оправдались. SiC-электроды обладают весьма неустойчивым потенциалом; потенциалы отдельных электродов в одном и том же буфере значительно отличаются друг от друга по величине, и прямолинейная зависимость потенциала SiC-электрода от pH раствора не соблюдается.

Воспроизвести результаты Камієнського нам не удалось, мы не получили SiC-электродов с постоянным потенциалом. Автор не указывает концентрацию смеси HF и HNO_3 , которой он обрабатывал электроды. Мы со своей стороны обрабатывали SiC-электроды в течение 2—3 дней разбавленным раствором смеси HF и HNO_3 , в течение такого же времени — концентрированным раствором тех же кислот и, наконец, концентрированным раствором в течение 2 месяцев. Такого рода обработка не повела к изменению свойств электрода. Электроды работали как и до обработки, давая резкий скачок потенциала в точке нейтрализации. Образцы кремния, из которых изготовлялись электроды, содержали до 1,32% железа. Присутствие железа влияло на потенциал SiC-электродов; потенциалы были неустойчивы, непрерывно изменялись, не достигая какого-либо определенного значения. В силу этого мы удаляли железо из кремния путем кипячения его в разбавленной HCl .

до отсутствия положительной реакции раствора на железо. Раствор HCl испытывался на железо при помощи NH_4CNS . После удаления железа потенциал кремниевого электрода становился достаточно устойчивым, и такой электрод в паре с насыщенным каломелевым давал определенные кривые титрования.

При титровании 0,1 н. H_2SO_4 раствором 0,1 н. NaOH в присутствии Si-электрода получаются характерные кривые (рис. 1, кривая 1 *), аналогичные кривым

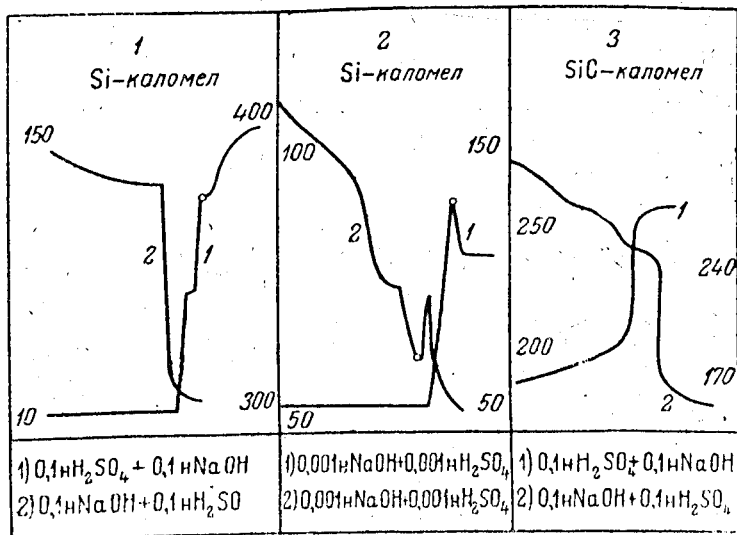


Рис. 1.

Рис. 2.

Рис. 3.

титрования с водородным и стеклянным электродами и обладающие рядом особенностей, не наблюдаемых у других электродов. Почти до точки нейтрализации потенциал Si-электрода не изменяется; здесь наблюдается горизонтальная прямая, вслед за которой появляется резкий скачок — кривая идет почти вертикально и вновь заканчивается горизонтальной площадкой, обусловливаемой тем, что при прибавлении нескольких десятых миллиметра щелочи потенциал электрода снова не изменяется. Указанная первая площадка на кривой титрования наблюдается при $\text{pH} = 5,8$ (pH определялся колориметрически); в некоторых случаях появление первой площадки отвечало иному pH , а именно 5,0—4,5. Затем наступает второй скачок потенциала, который снова заканчивается горизонтальной площадкой. Начало этой площадки отвечает точке нейтрализации. Этой второй площадке отвечает неизменный потенциал Si-электрода; при прибавлении нескольких десятых миллиметра щелочи (иногда до 1 мл) потенциал не изменяется. Наконец кривая титрования заканчивается плавным изгибом. Потенциал кремниевого электрода устанавливается по истечении 2—3 минут после прибавления каждой порции щелочи. Отдельные электроды и даже один и тот же электрод, при повторном применении, обладают различными потенциалами в растворах одного и того же pH и показывают различные по величине скачки потенциала в точке нейтрализации. В среднем, общий скачок потенциала до точки нейтрализации равен 100 мВ, до первой площадки 60—70 мВ и скачок потенциала между первой и второй площадками — 20—30 мВ. После 4-5-кратного применения электрод перестает работать как индикаторный, но достаточно оставить электрод на сутки в воде или на воздухе, после чего электрод снова может работать в качестве индикаторного. Кривая титрования 0,1 н. раствора NaOH раствором 0,1 н. H_2SO_4 в присутствии пары Si — насыщ. каломелевый дана на рис. 1

* На всех рисунках левая ордината отнесена к первой кривой, правая — ко второй.

(кривая 2). Характер кривой иной, чем в первом случае; однако и здесь потенциал электрода мало изменяется до точки нейтрализации (на 15—20 mV). При титровании 0,001 н. растворов H_2SO_4 и NaOH мы снова наблюдаем изменение характера кривых титрования (рис. 2). Такие разбавленные растворы кислот можно титровать с Si-электродом, точке нейтрализации отвечает резко выраженный максимум на кривой.

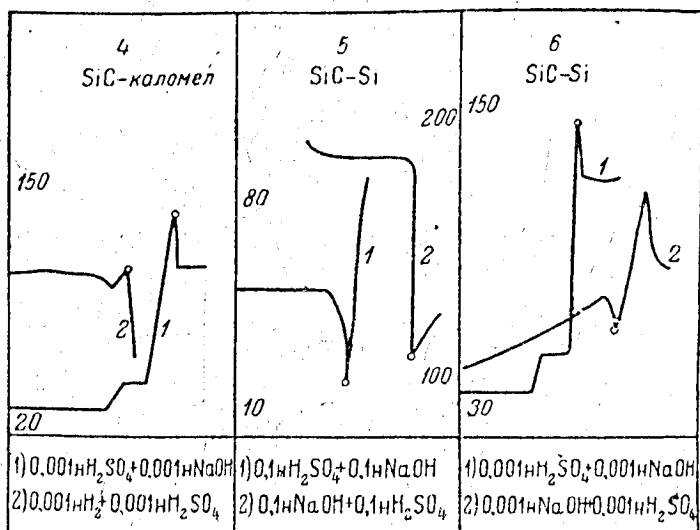


Рис. 4.

Рис. 5.

Рис. 6.

Подобную кривую мы получаем и для SiC-электрода в тех же условиях, а также аналогичные кривые наблюдал Н. Schiller² для стеклянного электрода. Титрование 0,001 н. раствора NaOH в присутствии Si-электрода неосуществимо, так как здесь получаются неопределенные кривые, и точка нейтрализации оказывается либо в максимуме, либо в минимуме кривой (рис. 2, кривая 2). Как можно видеть, для титрования растворов слабых кислот и оснований этот электрод не применим, так как потенциал его весьма неустойчив, и мы не получаем определенных кривых титрования. SiC-электрод в паре с насыщенным каломелевым, при титровании не слишком разбавленных растворов сильных кислот и щелочей дает кривые титрования, отличающиеся от таких же кривых для водородного и стеклянного электродов только величиной скачка потенциала в точке нейтрализации. Так, при титровании 0,1 н. раствора H_2SO_4 раствором 0,1 н. NaOH скачок потенциала равен 40—50 mV, при обратном титровании 60—70 (рис. 3). При титровании 0,001 н. H_2SO_4 пара SiC—насыщ. каломелевый дает кривую, ничем не отличающуюся от кривой титрования в присутствии пары Si—насыщ. каломелевый; сохраняется даже величина скачка потенциала—80—100 mV (рис. 4). Точно так же, как и для Si-электрода, при титровании 0,001 н. растворов NaOH, в присутствии SiC-электрода получаются кривые, на которых точка нейтрализации может лежать либо в минимуме, либо в максимуме; положение точки нейтрализации на кривой является случайным, и титрование разбавленных растворов щелочей в присутствии SiC-электродов является невозможным.

После 6—7-кратного применения SiC-электрод перестает работать как индикаторный, и потенциал его становится весьма неустойчивым, но если электрод оставить на сутки в воде или на воздухе, то после такого „отдыха“ электрод снова сможет работать как индикаторный. Для титрования слабых кислот и щелочей SiC-электрод не применим, так как в этих случаях потенциал электрода неустойчив,

и при титровании получаются кривые, на которых обнаружить точку нейтрализации не представляется возможным.

Пара Si—SiC повторяет все свойства описанных выше электродов. Кривые титрования растворов кислот и щелочей для этой пары приведены на рис. 5 и 6. Эти кривые можно получить сложением кривых титрования пар Si—каломелевый и SiC—каломелевый, как это мы делали в одной из предыдущих работ³. Титрование весьма разбавленных растворов в присутствии этой пары невозможно по указанным выше причинам.

Кремниевый и карборундовые электроды ведут себя как несовершенные водородные электроды. Кривые титрования в присутствии Si- и SiC-электродов вполне аналогичны кривым титрования для стеклянного электрода. Однако механизм образования потенциала Si- и SiC-электродов должен быть иным, чем у стеклянного. Оба эти электрода являются электронными проводниками, стекло же является ионным проводником. Несомненно очень важную роль в образовании потенциала у этих электродов играет кислород. После неоднократного применения электродов они перестают работать, и требуется пребывание их в среде, содержащей кислород (воздух, вода), и только после такой обработки электроды снова могут работать как индикаторные. Однако кислород здесь не является непосредственным участником в создании потенциала: он вступает в какую-то промежуточную реакцию, которая, повидимому, и создает потенциал кремниевого и карборундового электродов. Роль кислорода здесь иная, чем в случае платиново-кислородного электрода, где кислород, непосредственно создает потенциал. Все кривые титрования для Si- и SiC-электродов идут в противоположном направлении, по сравнению с кривыми для кислородного электрода⁴.

Выводы

1. Были исследованы Si- и SiC-электроды в качестве индикаторных при титровании кислот и щелочей. Полученные кривые указывают на возможность применения этих электродов при электрометрическом титровании кислот и щелочей.
2. Отмечено участие кислорода в образовании потенциалов Si-, SiC-электродов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lieb. Ann. 138, 345 (1928); 145, 48 (1929). — 2. H. Schiller, Ann. Phys. 74, 105 (1924). — 3. Ж. О. Х. 5, 519 (1934). — 4. Доклады А. Н. СССР (новая серия) IV, 11 (1936)

Поступило в Редакцию
13 июля 1937 г.

ÉTUDE DES ÉLECTRODES DE CARBORUNDUM ET DE SILICIUM

I. EMPLOI DES ÉLECTRODES DE SI ET SIC POUR LA TITRATION POTENTIOMÉTRIQUE DES ACIDES ET DES ALCALIS

J. A. Boltounow et K. I. Issakowa

1. On a étudié les électrodes Si et SiC en cas d'indicateurs pendant la titration des acides et des alcalis. Les courbes obtenues montrent la possibilité de l'emploi de ces électrodes pour la titration potentiométrique des acides et des alcalis.

2. On a noté que l'oxygène prend part à la formation des potentiels des électrodes Si et SiC.