

ПРИМЕНЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАР ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ В НЕКОТОРЫХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ю. А. Болтунов и Е. А. Крозиус

Отделение физической химии Научно-исследовательского химического Института Ленинградского гос. университета

В предыдущей работе¹ мы исследовали ряд биметаллических пар электродов и изучили их поведение при титровании водных растворов кислот и щелочей. В этой работе был указан возможный механизм изменения э. д. с. этих пар. В настоящей работе мы изучали следующие пары: Pt—Ni; Pt—Sb; Pt—Ta в спиртоэфирных, ацетоноводных, спиртоводных и спиртоацетоновых растворах кислот и щелочей.

Впервые E. R. Bischof, E. B. Kittredge и I. H. Hildebrand² применили метод электрометрического титрования для растворов кислот в этиловом спирте. W. H. Garner и W. F. Whitmore³ показали, что при титровании растворов H_2SO_4 в 95%-ном спирте, в присутствии водородного электрода, изменение потенциала последнего в точке нейтрализации практически одинаково с изменением потенциала в водном растворе. Водородный электрод для титрования в анизоле ($C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$) применяли I. V. Demarset и W. Rieman⁴. Ряд авторов⁵ применял хингидронный электрод в различных неводных растворителях.

В этой работе мы пользовались потенциометрической установкой с линейкой и зеркальным гальванометром, чувствительностью около 10^{-9} А. В качестве Pt-электродов применялась платиновая проволока, диаметром 0,5 мм и длиной 1—1,5 см, впаянная в стеклянную трубку. Сурьмяный электрод изготовлялся по методу Жукова и Авсеевича⁶. Ni-электроды изготовлялись путем впайвания никелевой жести, толщиной 0,3 мм и площадью около 1 см², в стеклянную трубку. Потенциал таких электродов несколько отличается от потенциала Ni-электрода, впаянного в стеклянную трубку при помощи пинцета. Ta-электрод представлял пластинку несколько больших размеров, чем Pt-электрод, и непосредственно присоединялся к медному проводу; мы не могли подобрать подходящей замазки для впайвания электродов в стеклянную трубку, все испробованные замазки в большей или меньшей степени растворялись в указанных растворителях. По этой же причине Ni приходилось впаять прямо в стекло, избегая каких-либо замазок.

Спиртоводные и ацетоноводные растворы H_2SO_4 и HCl изготовлялись разбавлением 0,097 н. водных растворов этих кислот необходимыми количествами спирта или ацетона. Эти растворы содержали 25, 50, 75 и 95% спирта или ацетона и были от 0,073 н. при 25%-ном содержании спирта или ацетона и до 0,0049 н. — при 95%-ном содержании указанных растворителей. Титрование этих растворов производилось 0,101 н. водным раствором NaOH.

Для приготовления спиртоэфирных и спиртоацетоновых растворов служили 0,1 н. спиртовые растворы указанных кислот, которые разбавлялись на 25, 50, 75 и 95% эфиром или ацетоном. Эти растворы титровались 0,1 н. спиртовым раствором NaOH.

Титрование щелочи (NaOH) кислотой производилось в тех же растворах. Концентрация щелочи в титруемых растворах менялась от 0,076 н. в растворах, содер-

жащих 25% неводного растворителя, и до 0,0051 н. — в растворах с содержанием 95% неводных растворителей. Титрование производилось 0,097 н. водным раствором H_2SO_4 , в случае спиртоэфирных и спиртоацетоновых растворов.

Ниже описывается поведение отдельных пар электродов при титровании.

Пара Pt—Ni. Потенциалы Pt и Ni в кислой и щелочной средах изменяются в одинаковом направлении, и точка нейтрализации определяется из отношения $\frac{\Delta E}{\Delta V}$.

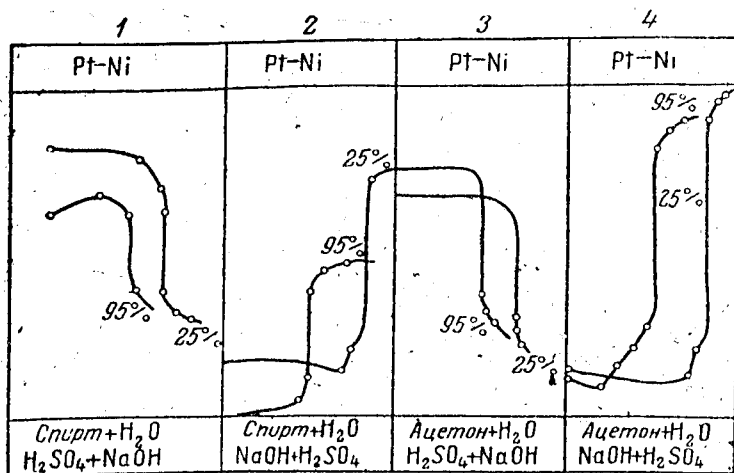


Рис. 1 — 4.

Кривая титрования для этой пары и величина скачка потенциала в точке нейтрализации мало изменяются с увеличением количества неводного растворителя в смеси (кривые рис. 1, 2, 3, 4). Изменение э. д. с. этой пары, в точке нейтрализации достигает 200—300 мВ на 0,1 мл прибавленной кислоты или щелочи. Эти кривые аналогичны по своему характеру для всех четырех исследованных растворов. Для спиртоводных растворов изменение э. д. с. пары Pt—Ni приведено в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Спиртоводные растворы. Пара Pt—Ni. Титрование H_2SO_4 едким натром (7 мл H_2SO_4 в первом случае и 5 мл во втором)

25%-ный спиртовой раствор			95%-ный спиртовой раствор		
Количество мл прибавл. NaOH	Э. д. с.	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Количество мл прибавл. NaOH	Э. д. с.	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0,0	500	4,6	0,0	375	28
5,0	480	38,6	3,0	460	20
6,5	422	84,0	4,9	440	1600
7,0	380	1650	5,0	280	10
7,1	215	350	6,0	270	14
7,2	180		7,0	256	

При титровании щелочи кислотой наблюдается увеличение изменения э. д. с. в точке нейтрализации при увеличении концентрации спирта в растворе.

Для того, чтобы выяснить, который из электродов этой пары обуславливает указанные закономерности, были произведены титрования тех же растворов в присутствии пар: Pt—насыщ. каломелевый электрод и Ni—насыщ. каломелевый электрод. В точке нейтрализации потенциал Ni-электрода минимален. При титровании спиртоводных растворов изменение потенциала Ni-электрода в сильной степени зависит от концентрации спирта, причем скачок потенциала в точке нейтрализации уменьшается с увеличением количества спирта в растворе (рис. 5, 6). При титровании кислых ацетонводных растворов наблюдаются те же явления: скачок

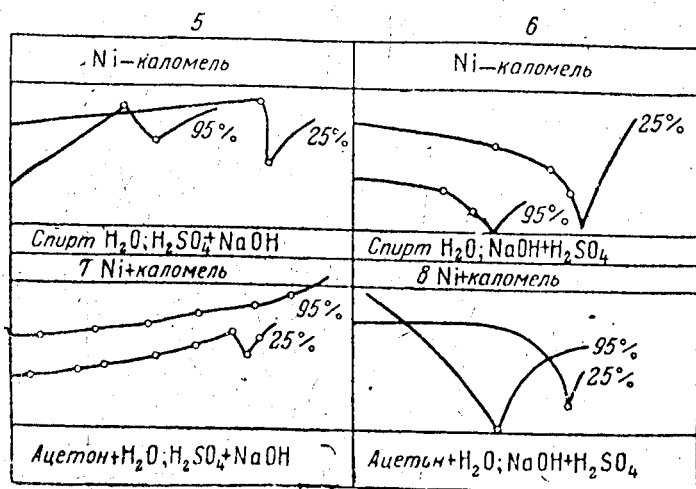


Рис. 5—8.

потенциала Ni-электрода в точке нейтрализации уменьшается с увеличением количества ацетона в растворе, и это уменьшение больше, чем в первом случае. При 95% ацетона в растворе скачок потенциала исчезает, — получается плавная кривая (рис. 7). При титровании щелочных ацетонводных растворов наблюдается обратное явление: с увеличением количества ацетона в растворе скачок потенциала увеличивается (рис. 8). Проведенные опыты показали, что титрование спиртоэфирных растворов возможно при любых концентрациях эфира, как в присутствии пары Pt—Ni, так и в присутствии Ni—каломелевый электрод.

Спиртоацетоновые растворы также можно титровать в присутствии указанных пар, за исключением кислого 95%-ного спиртоацетонового раствора; здесь наблюдается описанное выше явление: исчезновение скачка потенциала в точке нейтрализации так же, как и для 95%-ного ацетонводного раствора.

Кривые титрования спиртоэфирных и спиртоацетоновых растворов не приводятся, так как эти кривые повторяют описанные выше закономерности. Изменение потенциала Pt-электрода (при титровании с парой Pt—насыщ. каломелевый) в точке нейтрализации сравнительно мало зависит от концентрации спирта, эфира и ацетона в растворе (рис. 9, 10, 11).

Изменение потенциалов Pt- и Ni-электродов при титровании кислот и щелочей в указанных растворах объясняют увеличение скачка потенциала при титровании кислот в присутствии пары Pt—Ni, при увеличении количества неводного растворителя.

Изменение э. д. с. пары Pt—Ni равно разности изменений потенциалов электродов Pt и Ni. Величина изменения потенциала Pt-электрода в точке нейтрализации практически не зависит от концентрации неводного растворителя и уменьшается у Ni-электрода (рис. 5—11). При титровании щелочей кислотами в точке нейтрализации потенциалы Pt- и Ni-электродов изменяются в противоположных направлениях, у Pt-электрода потенциал увеличивается, у Ni-электрода уменьшается.

(рис. 10 и 5—8). Кривая титрования в присутствии пары Pt—Ni получается сложением кривых титрования электродов Pt и Ni в отдельности. При титровании щелочей кислотами изменение потенциала Ni-электрода вычитается из изменения потенциала Pt-электрода; с увеличением концентрации спирта величина изменения потенциала Ni-электрода уменьшается (рис. 5, 6). Из практически постоянной величины изменение потенциала Pt-электрода вычитается меньшая величина изменения потенциала Ni-электрода, и изменение э. д. с. пары Pt—Ni в точке нейтрализации при увеличении концентрации неводного растворителя уменьшается.

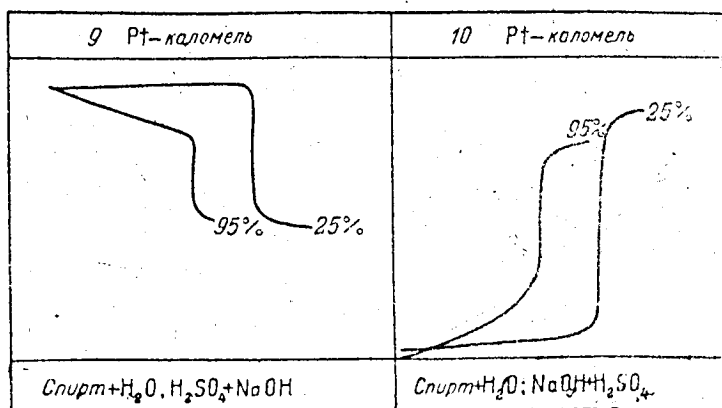


Рис. 9—10.

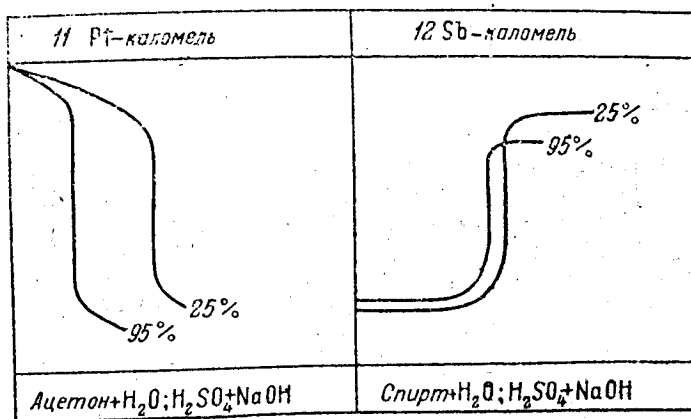


Рис. 11—12.

Точно так же объясняется изменение э. д. с. пары Pt—Ni при титровании кислот щелочами. В этом случае изменение потенциалов в точке нейтрализации складывается. При увеличении концентрации неводного растворителя титрование кислот щелочами сопровождается уменьшением скачка потенциала Ni-электрода в точке нейтрализации. Поэтому изменение э. д. с. пары Pt—Ni в точке нейтрализации уменьшается, так как к изменению потенциала Pt-электрода прибавляется меньшая величина изменения потенциала Ni-электрода.

Пара Pt—Sb. С этой парой производилось титрование только кислот щелочами¹. При титровании с парой Pt—Sb э. д. с. устанавливалась в течение

3—4 минут после прибавления каждой порции щелочи. Кривая титрования этой обладает минимумом, который отвечает точке нейтрализации (рис. 13, 14). в табл. 2 приведены величины изменения э. д. с. для этой пары.

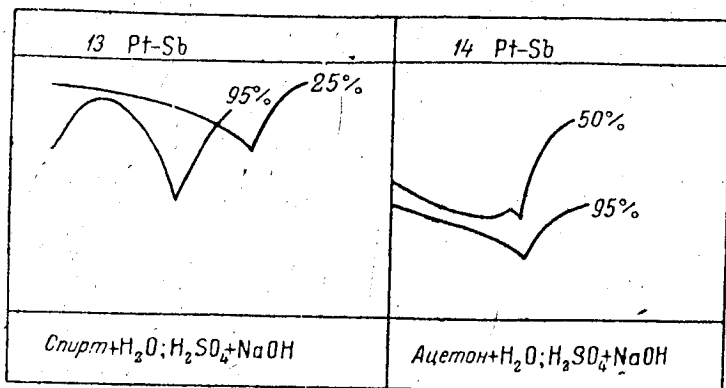


Рис. 13—14.

При титровании кислот в присутствии Sb-электрода (в паре с каломелевым) было найдено, что в точке нейтрализации потенциал электрода очень резко изменяется; для спиртоводных растворов на 400—500 mV при 25%-ном содержании спирта и немного меньше при 95%-ном содержании спирта (рис. 12).

ТАБЛИЦА 2

Спиртоводные растворы. Титрование в присутствии пары Pt—Ni

7 мл 25%-ный раствор		0,5 мл 95%-ный раствор	
Количество прибавл. щелочи в мл	Э. д. с. в mV	Количество прибавл. щелочи в мл	Э. д. с. в mV
0	400	0	350
5,0	355	0,3	370
6,5	345	0,4	370
6,8	325	0,5	320
7,0	305	0,6	435
7,1	378	0,8	470
7,2	450		
7,4	495		
8,0	532		

В ацетоноводных растворах скачок потенциала в точке нейтрализации равен, приблизительно, 300 mV и также почти не зависит от концентрации неводного растворителя. В паре Pt—Sb эти резкие изменения отдельных потенциалов элиминируются, как указано выше, и в результате наблюдаются небольшие изменения э. д. с. пары в точке нейтрализации.

Пара Pt—Ta. Поведение этой пары изучалось в спиртоводных, ацетоноводных и спиртоэфирных растворах тех же концентраций. Танталовый электрод не обладает устойчивым потенциалом в щелочной среде, поэтому с данной парой производилось титрование только кислот щелочам.

При титровании спиртоводных и ацетоноводных растворов э. д. с. пары Pt—Ta неустойчива и медленно устанавливается (6—10 минут) после прибавления каждой порции щелочи. Точка нейтрализации выражена не резко, в ацетоноводных растворах иногда появляются два минимума на кривой титрования, второй отвечает точке нейтрализации. При повторном применении Ta-электрода минимум на кривой титрования исчезает. После обработки электрода концентрированной HNO_3 его можно снова применять как индикаторный. В спиртоэфирных растворах э. д. с. устанавливается в течение 3—4 минут, э. д. с. пары резко изменяется в точке нейтрализации, потенциал Ta-электрода устойчив. Э. д. с. изменяется на 150—200 mV в точке нейтрализации. В точке нейтрализации потенциалы Pt и Ta, очевидно, из-

меняются в противоположных направлениях; поэтому точку нейтрализации следует искать при максимальном значении $\frac{\Delta E}{\Delta v}$ (рис. 15). Судить об изменении потенциала Та-электрода в точке нейтрализации трудно, так как это изменение зависит от индивидуальных свойств каждого электрода от обработки HNO_3 и т. д.

При изучении поведения биметаллических пар электродов в смешанных растворителях мы столкнулись с целым рядом фактов, для объяснения которых мы еще не располагаем достаточным материалом. Таково, например, уменьшение скачка потенциала Ni-электрода, с увеличением концентрации неводного растворителя, в случае спиртоводных растворов, и увеличение скачка потенциала в случае ацетоноводных растворов. Равным образом остается неясным малая зависимость величины скачка потенциала Pt-электрода при изменении концентрации неводного растворителя.

К этим вопросам мы надеемся вернуться в дальнейшем.

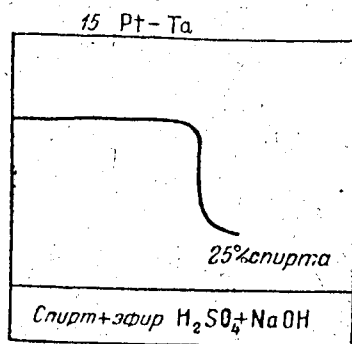


Рис. 15.

Выводы

1. Показана возможность электрометрического титрования кислот и щелочей в присутствии пар Pt—Ni; Pt—Sb; Pt—Ta в спиртоводных, спиртоацетоновых, спиртоэфирных и спиртоацетоновых растворах.
2. Изучено поведение (в паре с каломелевым электродом) отдельных электродов в тех же смешанных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. О. Х. Б., 519 (1935). — 2. Journ. Am. Soc. 44, 135 (1922). — 3. Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 1, 205 (1929). — 4. Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 3, 15 (1931). — 5. Hall, Chem. Rev. 8, 191 (1931); Hammet and Dietz, Journ. Am. Soc. 5, 52, 4795 (1930); Seitz and McKinney, Ind. Eng. Chem. 20, 542 (1928). Treadwell et Schwarzenbach, Helv. chim. Acta. 11, 386 (1938). — 6. Ж. Физ. Хим. 1, 99 (1930); Zt. Elektrochem. 35, 351 (1929); Ж. О. Х. 1, 199 (1921).

Поступило в Редакцию
13 июля 1937 г.

EMPLOI DES PAIRES BIMÉTALLIQUES D'ÉLECTRODES POUR LA TITRATION DES ACIDES ET DES ALCALIS DANS CERTAINS SOLVANTS MIXTES

J. A. Boltounow et E. A. Krogious

1. On a montré la possibilité de la titration électrométrique des acides et des alcalis en présence des paires Pt—Ni; Pt—Sb; Pt—Ta dans les solutions alcools—aqueuses, alcool—acétoniques et alcool—éthérées.

2. On a étudié la conduite de chaque électrode en paire avec l'électrode de calomel dans les mêmes solvants mixtes.