

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОРУНДОВОГО И КРЕМНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДОВ

II. ПРИМЕНЕНИЕ Si- и SiC-ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ТИТРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТА-
НОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Ю. А. Болтунов и Э. П. Козьмина

Отделение физической химии Химического института ЛГУ

В предыдущей работе¹ мы привели ряд данных по поведению карборундовых и кремниевых электродов при реакциях нейтрализации. Указанные электроды обладают электронной проводимостью и химически весьма инертны, поэтому представляется возможным применение их для титрования ред-окс систем. В Kamiensky² применил эти электроды для титрования $K_4Fe(CN)_6$ перманганатом и $K_2Cr_2O_7$ хлористым оловом.

Различные образцы SiC ведут себя неодинаково. Темные кристаллы SiC, содержащие до 0,61% железа, не являются пригодными для ред-окс титрования; светлозеленые, прозрачные кристаллы, содержащие 0,09% железа, могут с успехом применяться в качестве индикаторных электродов для ред-окс титрований.

Однако после обработки смесью концентрированных HF и HNO_3 темных, непрозрачных кристаллов SiC последние могут работать в качестве индикаторных электродов, не уступая по своим качествам прозрачным светлозеленым образцам. Кристаллы металлического кремния обрабатывались раствором соляной кислоты для удаления железа¹. Si- и SiC-электроды изучались в паре с насыщенным каломелевым электродом.

Мы изучили поведение SiC-электрода при титровании следующих ред-окс систем:

1. 0,1 н. $FeSO_4$ + 0,1 н. $KMnO_4$.
2. 0,01 н. $FeSO_4$ + 0,001 н. $KMnO_4$.
3. 0,1 н. $FeSO_4$ + 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$.
4. 0,1 н. $K_4Fe(CN)_6$ + 0,1 н. $KMnO_4$.
5. 0,5 н. и 1,5 н. Na_2SO_3 + 0,1 н. $KMnO_4$.
6. 0,04 н. H_2S + 0,1 н. $KMnO_4$.

Кремниевый электрод изучался при титровании систем:

0,1 н. $FeSO_4$ + 0,1 н. $KMnO_4$; 0,1 н. $FeSO_4$ + 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$.

В паре с насыщенным каломелевым электродом SiC- и Si-электроды являются положительными во всех исследованных системах, за исключением системы $H_2S + KMnO_4$. В испытуемом растворе обычно находились 2—3 кремниевых или карборундовых электрода и один платиновый для сравнения. На рис. 1, 2 и 3 приведены кривые титрования $FeSO_4$ и $K_4Fe(CN)_6$ раствором перманганата или бихромата. На этих рисунках сплошная кривая отвечает изменению э. д. с. пары: насыщ. каломелевый электрод—Pt; пунктирная кривая—изменению э. д. с. пары: насыщ. каломелевый электрод—SiC. Кривая титрования этих систем в присутствии SiC-электрода отличается от кривой титрования с Pt-электродом только величиной скачка потенциала в эквивалентной точке. Форма кривой и даже величина потенциала SiC и Pt до

скачка в эквивалентной точке — одинаковы. Кривая титрования 0,01 н. FeSO_4 0,001 н. раствором KMnO_4 не приведена, так как эта кривая ничем не отличается от указанных. Скачок потенциала в эквивалентной точке в присутствии SiC-электрода для системы 0,1 н. $\text{FeSO}_4 + 0,1$ н. KMnO_4 колеблется от 80 до 200 мВ и в сильной степени зависит от индивидуальных свойств данного электрода. Для системы 0,01 н. $\text{FeSO}_4 + 0,001$ н. KMnO_4 скачок потенциала изменяется от 30 до 100 мВ; в этих же пределах колеблется скачок потенциала для системы 0,1 н. $\text{FeSO}_4 + 0,1$ н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. На 130 мВ, в среднем, изменяется потенциал SiC-электрода при титровании системы 0,1 н. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,1$ н. KMnO_4 . При титровании этой последней системы в качестве продукта реакции возникает труднорастворимая соль

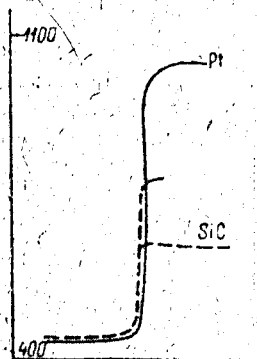


Рис. 1. SiC — каломель,
0,1 н. $\text{FeSO}_4 + 0,1$ н.
 KMnO_4

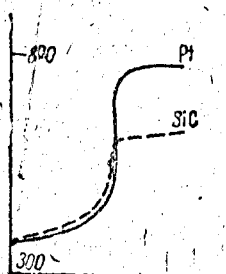


Рис. 2. SiC — н. каломель,
0,1 н. $\text{FeSO}_4 + 0,1$ н.
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

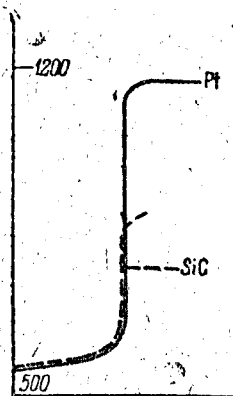


Рис. 3. SiC — каломель,
0,1 н. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,1$ н.
 KMnO_4

$\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, которая может осаждаться на электродах и этим препятствовать титрованию. Для того чтобы избежать образования этой соли, необходимо, по Кольту-гоффу,⁸ разбавление ферроцианида (ниже 0,05 н.) и добавление H_2SO_4 до 1,5 н. раствора. При титровании мы придерживались этого указания. Во всех этих случаях мы наблюдаем различные скачки потенциалов у разных электродов, и кроме того при повторном применении одного и того же электрода скачок потенциала уменьшается. Потенциал карборундового электрода устанавливается в течение 15—20 секунд после прибавления каждой порции раствора перманганата или бихромата. При титровании разбавленного раствора FeSO_4 (сантинормального) потенциал SiC-электрода устанавливается значительно медленнее — в течение 3—4 минут после прибавления порции раствора KMnO_4 .

Возможность титрования растворов Na_2SO_3 и H_2S появилась при введении в практику потенциометрических измерений стеклянного электрода. Другие электроды — водородный, хингидронный, сурьмяный — „отравляются“ в присутствии очень малых количеств указанных веществ. Мы полагали, что карборундовый электрод не будет отравляться сероводородом и сернистым натрием в силу большой стойкости и инертности SiC. Титрование 0,5 н. и 1,5 н. растворов Na_2SO_3 в присутствии карборундового электрода оказалось возможным; в эквивалентной точке получался скачок потенциала до 400 мВ. При повторном титровании форма кривой и величина скачка потенциала в эквивалентной точке претерпевали изменение. На рис. 4 1-я кривая изображает изменение потенциала SiC-электрода при первом его применении, 2-я кривая — при вторичном применении. Потенциал карборундового электрода в растворах Na_2SO_3 устанавливается в течение 20—30 сек. после прибавления каждой порции раствора перманганата. Растворы Na_2SO_3 подкислялись серной кислотой перед титрованием и таким образом содержали некоторое количество свободной H_2SO_3 .

Эти растворы титровались в хорошо закрытой банке для предотвращения утечки SO_2 .

Для титрования в присутствии SiC-электрода мы применяли 0,04 н. раствор сероводорода, титр которого устанавливался иодометрически. Титрование производилось в широкогорлой склянке, емкостью около 100 мл; эта склянка закрывалась пробкой с отверстиями для электрода, носика бюретки, мешалки и ключа. При титровании эта пробка заливалась парафином. Изменение э. д. с. пары SiC — н. каломел. электрод при титровании 0,04 н. раствора H_2S 0,1 н. раствором KMnO_4 представлено на рис. 5. Скачок потенциала в эквивалентной точке равен 30—35 мВ; эта величина не изменяется при повторных титрованиях. Потенциал SiC-электрода

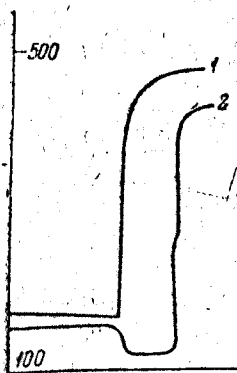


Рис. 4. SiC — каломел.,
0,5 н. Na_2SO_3 + 0,1 н.
 KMnO_4

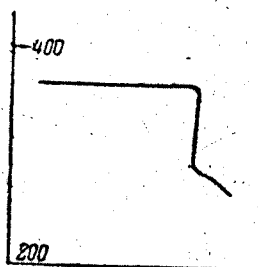


Рис. 5. SiC — н. каломел.,
0,04 н. H_2S + 0,1 н.
 KMnO_4

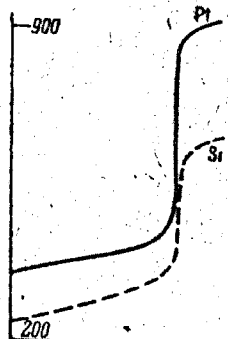


Рис. 6. Si — н. каломел.,
0,1 н. FeSO_4 + 0,1 н.
 KMnO_4

устанавливается в течение 15—20 сек. после прибавления каждой порции раствора перманганата. В отличие от предыдущих случаев карборундовый электрод здесь отрицателен (в паре с каломельным электродом).

Таким образом при титровании растворов H_2S можно применять помимо стеклянного электрода также и карборундовый электрод.

При титровании указанных ред-окс систем было указано на сходство в поведении SiC-электрода и платинового. Поэтому мы попытались заменить платину карборундом при измерении pH растворов хингидроном. Однако здесь мы не могли обнаружить каких-либо закономерностей. Потенциалы системы SiC-хингидрон повидимому случайны и резко отличаются по величине у разных SiC-электродов в одном и том же буфере.

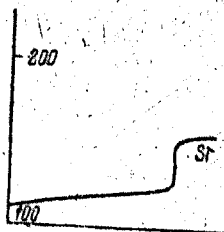


Рис. 7. Si — н. каломел.,
0,1 н. FeSO_4 + 0,1 н.
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Кремниевый электрод ведет себя аналогично карборундовому (рис. 6 и 7). При титровании в присутствии Si-электрода системы 0,1 н. FeSO_4 + 0,1 н. KMnO_4 скачок потенциала равен 50—200 мВ; для системы 0,1 н. FeSO_4 + 0,1 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ скачок потенциала не превышает 30—35 мВ. Титрование очень разбавленных растворов в присутствии кремниевого электрода неосуществимо, так как потенциал электрода становится весьма неустойчивым и электрод может даже стать отрицательным. При титровании 0,1 н. растворов Si-электрод положителен по отношению к каломельному так же, как и карборундовый. С одним и тем же кремниевым электродом можно титровать 3—4 раза под ряд, после чего потенциал электрода становится очень неустойчивым. Если же такой электрод оставить на 2—3 суток в дистиллированной воде или даже на воздухе, то он снова может быть применен в

качестве индикаторного. Этим свойством обладают также и карборундовые электроды.

Описанное свойство Si- и SiC-электродов позволяет думать, что кислород играет роль при образовании потенциалов указанных электродов. Однако имеющиеся в нашем распоряжении данные не позволяют еще сделать какие-либо определенные предположения о роли кислорода в этом случае.

Выводы

1. Показана возможность применения карборундовых и кремниевых электродов для титрования ред-окси систем.

2. В присутствии карборундового электрода возможно титрование сероводородных и сульфитных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж.О.Х. 7, вып. 23 (1937). — 2. Z. phys. Ch. 138, 345 (1928); Lieb. Ann. 145, 48 (1929). — 3. Потенциометрическое титрование, 212.

Поступило в Редакцию
13 июля 1937 г.

ÉTUDE DES ÉLECTRODES DE CARBORUNDUM ET DE SILICIUM

II. EMPLOI DES ÉLECTRODES DE SI ET SIC POUR LA TITRATION DES SYSTÈMES OXYDO-RÉDUCTRICES

J. A. Boltounov et Z. P. Kozmina

1. On a montré la possibilité de l'emploi des électrodes de carborundum et de silicium pour la titration des systèmes oxydo-réductricés.

2. En présence de l'électrode de carborundum il est possible de produire la titration des solutions de l'acide sulfhydrique et des sulfites.