

ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. А. Смирнов

Физико-химическое отделение Научного института им. Лесгафта.
Заведующий отделением проф. И. И. Жуков

Влияние температуры на потенциал стеклянного электрода еще очень мало исследовано. Данные, имеющиеся в литературе по этому вопросу, весьма противоречивы.

Например, Meyer² (1930),* исследуя поведение стеклянного электрода при высоких температурах, обнаружил, что температура влияет только на скорость установления потенциала, величина же конечного значения потенциала от температуры не зависит. В противоположность этому Kahler и De Eds³ (1931), Voegtlin и Kahler⁴ (1932), Haugaard⁵ (1934) и др. наблюдали, что температура влияет на показания стеклянного электрода.

Изучение поведения стеклянного электрода при различных температурах имеет большое практическое значение, так как очень часто активную кислотность приходится измерять в широком диапазоне температур, например, в промышленности, при изучении биологических жидкостей и т. д. Теоретический интерес этого изучения заключается в том, что оно может пополнить наши представления о механизме действия стеклянного электрода. Хотя в настоящее время имеется ряд теорий по этому вопросу [мембранная — Haber⁶ (1909), Hughes⁷ (1922), адсорбционная — Horowitz^{8,9} (1923—25), диффузионная — Michaelis¹⁰ (1926)], но они не охватывают всей совокупности явлений, связанных с механизмом действия стеклянного электрода.

Задачей настоящей работы было:

- 1) исследовать влияние температуры на разность потенциалов между насыщенным каломельным и стеклянным электродами, и
- 2) выяснить, насколько пригоден стеклянный электрод для измерения рН при высоких температурах (до 60°С).

1. Методика

Поведение стеклянного электрода при различных температурах изучалось путем калибрования серии стеклянных электродов по буферным растворам, проверенным при помощи водородного электрода при тех же температурах. Опыты проводились при температурах 23—25, 40 и 60°С. Для исследования были взяты три стеклянных электрода типа Mac Innes and Dole¹¹ (1929), ** изготовленные за три дня до опыта (до этого никаких измерений с ними не производилось). Внутри

* Цитируется по работе Соколова и Пасынского¹ (1932).

** Стекло, из которого изготовлялась пленка электрода, было сварено в лаборатории оптического стекла Гос. оптического института Б. П. Никольским и К. Евстропьевым. Анализом ими было установлено, что стекло содержит: SiO₂—71,59%, Na₂O—19,66%, CaO—8,00%, Al₂O₃—0,83%. Итого—100,08%. Mg, K нет; Fe—следы. Al₂O₃ попал из шамотового тигля при варке.

электродов наливался раствор $\text{HCl} + \text{KCl}$ состава: 1 объем 0,1 н. $\text{HCl} + 9$ объемов насыщенного раствора KCl . *

При проведении опытов каломельный и стеклянный электроды помещались в воздушный термостат. В качестве изолятора служил сырой натуральный каучук. В остальном установка не отличалась от обычной, применяемой при измерениях рН со стеклянным электродом [детали см. Крепс и Смирнов¹² (1935)].

Проверка показала, что сырой натуральный каучук может вполне заменить парафин, которым при высоких температурах нельзя пользоваться в качестве изолятора из-за низкой точки его плавления.

В литературе отсутствуют вполне надежные данные о потенциале насыщенного каломельного электрода при температурах выше 40° С. Поэтому при проверке буферных растворов по водородному электроду при температурах 40 и 60° С величина потенциала для каломельного электрода вычислялась из потенциала водородного электрода в фосфатных буферах в цепи с насыщенным каломельным электродом при той же температуре. При этом принималось, что рН фосфатных буферов не изменяется до температуры 70° С. Основанием для этого служила работа Walbitt¹³ (1920), установившая независимость рН фосфатных буферных растворов от температуры. Это положение было принято и положено во все дальнейшие расчеты при температурах 40 и 60° С.

Для калибрования стеклянных электродов употреблялось пять буферных растворов: Вейбеля, три фосфатных по Зёренсену и боратный по Кларку и Лёбсу. Опыт проводился в следующем порядке. Три стеклянных электрода сначала калибровались при комнатной температуре (23—25° С), затем при 40 и 60° С. Поставлен был также один опыт с калиброванием стеклянных электродов при комнатной температуре и 70° С. Буферные растворы предварительно нагревались до требуемой температуры на водяной бане. Это делалось для того, чтобы раствор, в который погружался электрод, мог быстро принимать температуру термостата. Ополаскивание электродов при калибровании производилось дистиллированной водой, нагретой тоже до температуры измерения.

Отсчет на потенциометре при измерении производился тогда, когда разность потенциалов между насыщенным каломельным и стеклянным электродами оставалась неизменной в течение 5 минут. В общей сложности до отсчета на потенциометре измеряемый буферный раствор с погруженным в него электродом находился в термостате 25—30 минут. Медленная установка потенциала видимому происходила за счет медленного выравнивания температуры между исследуемым раствором и содержащим стеклянный электрод, с одной стороны, и воздушного термостата, с другой.

К сожалению, при помощи имевшегося в нашем распоряжении термостата не было возможности поддерживать температуру с достаточной точностью. Колебания температуры лежат в следующих пределах:

При 23—25° С	$\pm 0,5^\circ \text{C}$
" 40° С	$\pm 1,5^\circ \text{C}$
" 60° С	$\pm 2,5^\circ \text{C}$
" 70° С	$\pm 3,0^\circ \text{C}$

Поэтому ошибки при измерении обусловлены главным образом за счет неточности регулирования температуры.

2. Результаты эксперимента

Калиброванием 3 стеклянных электродов при температурах 23—25, 40, 60 и 70° С получены данные, приведенные в табл. 1. Кроме того, для электрода № 2 данные опытов 28 июня и 8 июля представлены графически на рис. 1.

* Методика заимствована из лаборатории физической химии Всесоюзного института удобрений, агрохимии и агропочвоведения (Ленинградское отделение).

ТАБЛИЦА 1

Калибрование стеклянного электрода № 1 при комнатной температуре

рН буферного раствора при комнатной т-ре	mV			Примечание
	26 июня 1935 г.	28 июня 1935 г.	2 июля 1935 г.	
2,03	64,2	59,5	60,5	Т-ра буферных растворов: 26 июня $t^{\circ} = 24,1^{\circ} \text{C}$ 28 „ $t^{\circ} = 25,5^{\circ} \text{C}$ 2 июля $t^{\circ} = 23,3^{\circ} \text{C}$
5,29	250,0	249,0	251,0	
6,65	327,0	323,5	329,5	
8,03	405,0	402,0	410,5	
9,36	482,0	478,0	488,5	

Калибрование стеклянного электрода № 1 при $t^{\circ} = 40^{\circ} \text{C}$

рН буферного раствора при 40°C	mV			Примечание
	26 июня 1935 г.	28 июня 1935 г.	2 июля 1935 г.	
2,08	70,0	68,3	69,0	Отклонения электрода от линейной зависимости: 28 июня в буфере рН = 2,08 2 июля „ „ рН = 9,32
5,29	267,0	266,7	267,3	
6,65	349,5	348,7	351,0	
8,03	435,0	433,2	435,0	
9,32	514,0	511,5	511,0	

Калибрование стеклянного электрода № 1 при $t^{\circ} = 60^{\circ} \text{C}$

рН буферного раствора при 60°C	mV			Примечание
	26 июня 1935 г.	28 июня 1935 г.	2 июля 1935 г.	
2,17	84,7	80,0	—	Отклонения электрода от линейной зависимости: 26 июня в буферах рН = 2,17 и 9,23 28 „ в тех же буферах
5,30	300,5	287,0	292,5	
6,65	388,0	374,7	378,0	
8,02	472,0	460,3	467,5	
9,23	548,5	535,0	—	

Калибрование стеклянного электрода № 2 при комнатной температуре

рН буферного раствора при комнатной температуре	mV			Примечание
	26 июня 1935 г.	28 июня 1935 г.	2 июля 1935 г.	
2,03	70,0	65,5	65,5	Т-ра буферных растворов: 26 июня $t^{\circ} = 24,1^{\circ} \text{C}$ 28 „ $t^{\circ} = 25,5^{\circ} \text{C}$ 2 июля $t^{\circ} = 23,3^{\circ} \text{C}$
5,29	258,5	253,5	256,5	
6,65	336,5	331,5	335,5	
8,03	416,0	412,0	416,5	
9,36	493,0	489,0	494,8	

Продолжение табл. 1

Калибрование стеклянного электрода № 2 при $t^{\circ} = 40^{\circ} \text{C}$

рН буферного раствора при 40°C	mV			Примечание
	26 июня 1935 г.	28 июня 1935 г.	2 июля 1935 г.	
2,08	76,5	74,5	76,0	
5,29	274,5	270,5	273,7	
6,65	357,0	352,3	357,0	
8,03	442,0	437,3	441,0	
9,32	520,0	514,7	517,0	

Калибрование стеклянного электрода № 2 при $t^{\circ} = 60^{\circ} \text{C}$

рН буферного раствора при 60°C	mV			Примечание
	26 июня 1935 г.	28 июня 1935 г.	2 июля 1935 г.	
2,17	90,5	85,0	—	Отклонение электрода от линейной зависимости: 26 июня в буферах рН = 2,17 и 9,23 28 " в тех же буферах
5,30	297,3	292,7	295,2	
6,65	388,0	378,5	383,5	
8,02	475,0	466,0	471,5	
9,23	552,3	539,5	—	

Калибрование стеклянного электрода № 3 при комнатной температуре

рН буферного раствора при комнатной т-ре	mV			Примечание
	26 июня 1935 г.	28 июня 1935 г.	2 июля 1935 г.	
2,03	65,0	67,0	66,7	Температура буферных растворов: 26 июня, $t^{\circ} = 24,1^{\circ} \text{C}$ 28 " $t^{\circ} = 25,5^{\circ} \text{C}$ 2 июля $t^{\circ} = 23,3^{\circ} \text{C}$
5,29	255,0	257,0	258,3	
6,65	334,0	335,5	337,3	
8,03	414,0	415,0	417,5	
9,36	494,5	493,5	495,0	

Калибрование стеклянного электрода № 3 при $t^{\circ} = 40^{\circ} \text{C}$

рН буферного раствора при 40°C	mV			Примечание
	26 июня 1935 г.	28 июня 1935 г.	2 июля 1935 г.	
2,08	74,0	74,5	74,8	
5,29	269,9	271,5	272,3	
6,65	352,0	353,6	354,8	
8,03	436,0	438,3	439,5	
9,32	514,8	515,0	513,3	

Продолжение табл. 1

Калибрование стеклянного электрода № 3 при $t^\circ = 60^\circ \text{C}$

рН буферного раствора при 60°C	mV			Примечание
	26 июня 1935 г.	28 июня 1935 г.	2 июля 1935 г.	
2,17	83,5	82,7	—	Отклонения электрода от линейной зависимости: 26 июня в буферах $\text{pH} = 2,17$ и $9,23$ 28 „ „ то же
5,30	301,5	292,5	296,0	
6,65	387,0	378,5	382,0	
8,02	476,0	466,5	471,0	
9,23	548,5	535,0	—	

8 июля 1935 г. Калибрование 2 стеклянных электродов при комнатной т-ре

рН буферного раствора при комнатной т-ре	mV		Примечание
	№ 1	№ 2	
2,03	53,5	59,5	Т-ра буферных растворов $19,4^\circ \text{C}$. Электрод № 3 не калибровался потому, что после опыта от 2 июля 1935 г. он оказался непригодным для работы, так как не давал устойчивого потенциала
5,29	240,5	247,0	
6,65	318,5	324,5	
8,03	398,5	404,3	
9,46	479,0	485,0	

8 июля 1935 г. Калибрование тех же стеклянных электродов при $t^\circ = 70^\circ \text{C}$

рН буферного раствора при 60°C	mV		Примечание
	№ 1	№ 2	
5,30	301,0	302,5	Проверки рН буферных растворов при 70°C водородным электродом не производилось. Величины рН для них при $t^\circ = 70^\circ \text{C}$ взяты те же, что и при $t^\circ = 60^\circ \text{C}$
6,65	391,3	392,5	
8,02	480,5	482,5	

На основании этих данных можно сделать следующие заключения:

1) с повышением температуры происходит увеличение разности потенциалов цепи: насыщенный каломельный электрод — стеклянный электрод в одном и том же растворе и увеличение $\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}}$ (рис. 1);

2) показания электродов имеют вполне удовлетворительную воспроизводимость не только при температуре $23-25^\circ \text{C}$, но также и при 40 и 60°C .

Данные об изменении $\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}}$ с температурой и воспроизводимость показаний указывают, что стеклянный электрод, в основном, функционирует как обратимый водородный электрод.

Воспроизводимость показаний электродов при температуре $23-25^\circ \text{C}$ лучше, чем при 40 и 60°C . Однако это не дает оснований сомневаться в возможности измерения рН при температурах до 60°C с точностью до $\pm 0,03$ рН. Для этого требуется только постоянный контроль за показаниями электрода.

Необходимо отметить, что при 60°С отклонение от линейной зависимости между потенциалом стеклянного электрода и рН буферного раствора в щелочной области наступает раньше, чем при 20—25°С. По наблюдениям Никольского и Евстропьева¹⁴ (1930) и других исследователей при комнатной температуре это отклонение наступает около рН=11 (при концентрации Na до 0,1 эквивалента), между тем как при 60°С по нашим наблюдениям отклонение наступает уже при рН=8—9.

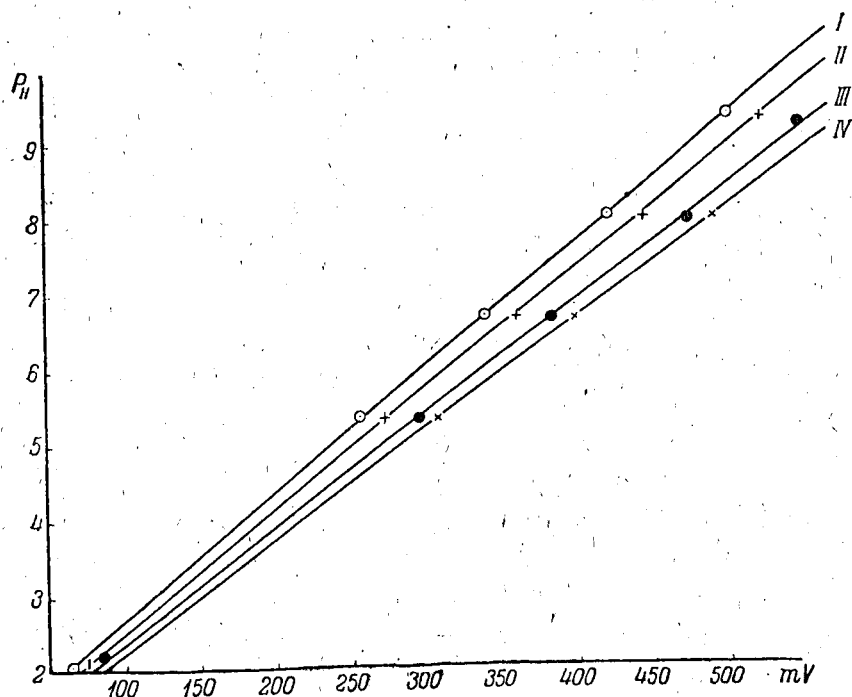


Рис. 1. Зависимость между потенциалом стеклянного электрода (№ 2) и величиной рН буферных растворов при различных температурах (опыты 28 июня и 8 июля 1935 г.)

I — калибрование электрода при 23,5°
 II — " " " 40°
 III — " " " 60°
 IV — " " " 70°

Кроме того, наблюдалось отклонение от линейной зависимости при температуре 60°С также и в кислой области при рН=2,17.

На основании данных калибрования (табл. 1) были вычислены величины ϑ для температур 23—25°, 40 и 60°С. ϑ вычислялось из всех возможных попарных сочетаний рН буферных растворов, взятых для калибрования, по формуле $\vartheta = \frac{E_2 - E_1}{\text{рН}_2 - \text{рН}_1}$.

Для температур 23—25° и 40°С были взяты все пять буферных растворов, а для 60°С—только фосфатные. Из этих данных вычислены средние арифметические величины $\vartheta = A$ и отклонения от этих величин. По данным отклонений от средних величин вычислены средние квадратичные ошибки отдельного наблюдения $\left(\sqrt{\frac{\sum (f^2)}{n-1}} \right)$

и средне-квадратичные ошибки средне-арифметических значений $\left(\frac{\sqrt{\sum (f^2)}}{\sqrt{n(n-1)}} \right)$.

Результаты вычисления приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Число, месяц и год	Стекланный электрод № 1			Стекланный электрод № 2			Стекланный электрод № 3			t
	A	m.f	M.F	A	m.f	M.F	A	m.f	M.F	
1935										
26/VI	56,84	0,23	0,08	57,66	0,16	0,05	58,19	0,21	0,08	24,1° C
28/VI	57,06	0,10	0,04	57,76	0,22	0,07	58,00	0,27	0,09	25,5° C
2/VII	58,44	0,19	0,06	58,55	0,22	0,07	58,27	0,18	0,06	23,3° C
26/VI	61,33	0,13	0,04	61,30	0,26	0,09	60,83	0,21	0,07	40° C
28/VI	61,04	0,28	0,10	60,85	0,15	0,06	60,74	0,32	0,12	40° C
2/VII	61,47	0,29	0,12	61,22	0,28	0,11	61,30	0,19	0,08	40° C
26/VI	63,06	1,75	1,01	65,34	1,84	1,06	64,15	0,82	0,47	60° C
28/VI	63,72	1,24	0,72	63,71	0,15	0,09	63,97	0,27	0,16	60° C
2/VII	64,33	1,00	0,58	64,82	0,59	0,34	64,33	0,63	0,36	60° C

Из полученных данных, приведенных в табл. 2, вычислены средние величины изменения θ для стекланный электрода при повышении температуры на 1° C. Результаты приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№ стекланных электродов	Увеличение θ на 1° C при повышении т-ры	
	от 23—25° до 40° C	от 23—25° до 60° C
1	0,24	0,17
2	0,20	0,18
3	0,18	0,17

На основании данных об изменении величины θ с повышением температуры (табл. 2—3) можно сделать следующие выводы:

1) при одной и той же температуре θ для стекланный электрода несколько меньше, чем для водородного;

2) температурный коэффициент для θ , т. е. изменение величины θ на 1°, для стекланный электрода весьма близок к таковому для водородного электрода.

Колебания температуры в термостате (см. методика) могли обусловить следующие ошибки для θ :

при 23—25° C — 0,1
 " 40° C — 0,3
 " 60° C — 0,5.

Средне-квадратичные ошибки средне-арифметических значений θ (табл. 2) примерно того же порядка.

3. Температурная поправка к формуле для вычисления pH со стекланным электродом

Результаты эксперимента показали, что стекланный электрод пригоден для измерения pH при высоких температурах (до 60° C). Влияние температуры на по-

тенциал стеклянного электрода настолько значительно, что пренебрегать им нельзя. Поэтому измерение рН при разных температурах требует тщательного контроля за показаниями электрода. Этот контроль, отнимающий много времени, является существенным недостатком стеклянного электрода при применении его для измерения рН в широком диапазоне температур.

Указанный недостаток может быть устранен, если в формулу для вычисления рН ввести температурную поправку. Задачей этого раздела работы является попытка разрешить этот вопрос.

Для того чтобы иметь возможность вычислять рН по формуле $\text{pH} = \frac{E}{\vartheta} + b$, необходимо знать величины ϑ и b . Численные значения их при разных температурах могут быть установлены следующими способами:

1. При повышении температуры на 1°C ϑ для стеклянного электрода изменяется в среднем на 0,19. Поэтому, зная величину ϑ при комнатной температуре ($20\text{--}25^\circ$), ее можно вычислить и для других температур.

Для вычисления постоянной b необходимо знать величины ϑ и E . Вычисление ΔE (ΔE есть изменение разности потенциалов между насыщенным каломельным и стеклянным электродом при повышении температуры на 1°C) по данным табл. 1 для фосфатного буфера $\text{pH} = 5,29$ * дало результаты, приведенные в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№ стеклянных электродов	ΔE при повышении температуры	
	от $23\text{--}25^\circ$ до 40°C	от $23\text{--}25^\circ$ до 60°C
1	1,09	1,21
2	1,07	1,09
3	0,93	1,12

Из результатов вычисления (табл. 4) следует, что ΔE для буфера $\text{pH} = 5,29$ в среднем для трех взятых стеклянных электродов равно 1,08 mV.

На основании данных для величин ϑ и E и их изменении с температурой можно вычислять постоянную b для любой температуры по формуле:

$$b = 5,29 - \frac{E_k + 1,08(t - t_k)}{\vartheta_k + 0,19(t - t_k)}, \quad (1)$$

где E_k — разность потенциалов между насыщенным каломельным и стеклянным электродами в буфере $\text{pH} = 5,29$ при t_k , t — температура, для которой вычисляется b , t_k — комнатная температура буферных растворов, ϑ_k — ϑ для стеклянного электрода при t_k .

Из всего сказанного следует, что калибрование стеклянного электрода при какой-нибудь одной температуре позволяет вычислять ϑ и b для других температур. Это устраняет необходимость контролировать показания стеклянного электрода при переходе для измерения рН от одной температуры к другой.

Чтобы выяснить, какие отклонения дает такой способ вычисления рН, были использованы результаты калибрования 3 стеклянных электродов при различных температурах, приведенные в табл. 1. При этом ϑ и b для температур 40 , 60 и 70°C вычислялись по приведенному выше уравнению (1) по данным калибрования стеклянных электродов при температурах $23\text{--}25^\circ\text{C}$. Разница, получавшаяся между

* Предполагается, что рН буфера не зависит от температуры.

величинами рН буферных растворов и вычисленными рН, давала величину отклонения. По величине и числу этих отклонений вычислялось средне-квадратичное отклонение отдельного наблюдения $\left(\sqrt{\frac{\sum (f^2)}{n-1}}\right)$. Результаты этих расчетов показали, что такой способ вычисления рН при разных температурах дает отклонения от значений рН буферных растворов (проверенных по водородному электроду при этих же температурах) порядка $\pm 0,08$ рН.

2. Изменение ϑ на 1° для стеклянного электрода весьма близко к изменению для водородного электрода. Учитывая это, было произведено также вычисление рН при разных температурах, пользуясь величиной ϑ и температурной поправкой для нее той же, что и для водородного электрода. Такой способ вычисления рН при разных температурах дал отклонения от значений рН буферных растворов, как и в первом случае, порядка $\pm 0,08$ рН.

3. При вычислении рН этим способом было обнаружено, что величина b для разных стеклянных электродов при изменении температуры на 20°C изменяется, примерно, на одну и ту же величину. Это видно из табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Изменение величины b при повышении температуры до 60°

$$b \text{ вычислялось по формуле: } b = 5,29 - \frac{E_K + 1,08(t - t_K)}{\vartheta + 0,2(t - t_K)}$$

26 июня 1935 г.

№ стеклянных электродов	b_1 при $t^\circ = 24,1^\circ$	b_2 при $t^\circ = 40^\circ$	b_3 при $t^\circ = 60^\circ$	$b_1 - b_2$	$b_2 - b_3$
1	1,05	0,99	0,93	0,06	0,06
2	0,90	0,85	0,80	0,05	0,05
3	0,96	0,91	0,86	0,05	0,05

28 июня 1935 г.

№ стеклянных электродов	b_1 при $t^\circ = 25,5^\circ$	b_2 при $t^\circ = 40^\circ$	b_3 при $t^\circ = 60^\circ$	$b_1 - b_2$	$b_2 - b_3$
1	1,08	1,03	0,97	0,05	0,06
2	1,01	0,96	0,90	0,05	0,06
3	0,95	0,90	0,85	0,05	0,05

2 июля 1935 г.

№ стеклянных электродов	b_1 при $t^\circ = 23,3^\circ$	b_2 при $t^\circ = 40^\circ$	b_3 при $t^\circ = 60^\circ$	$b_1 - b_2$	$b_2 - b_3$
1	1,02	0,96	0,90	0,06	0,06
2	0,92	0,87	0,82	0,05	0,05
3	0,89	0,84	0,79	0,05	0,05

ТАБЛИЦА 6

$t = 23-25^{\circ} \text{C}$				$t = 40^{\circ} \text{C}$				$t = 60^{\circ} \text{C}$				$t = 70^{\circ} \text{C}$			
ΔpH	Число отклонений		$(\Delta pH)^2 \cdot n$	ΔpH	Число отклонений		$(\Delta pH)^2 \cdot n$	ΔpH	Число отклонений		$(\Delta pH)^2 \cdot n$	ΔpH	Число отклонений		$(\Delta pH)^2 \cdot n$
	+	-			+	-			+	-			+	-	
0,00	13			0,00	1	3	0,0009	0,00	3	1	0,0003	0,01	-	1	0,0001
0,01	1	2	0,0003	0,01	6	3	0,0009	0,01	1	2	0,0003	0,03	1	-	0,0009
0,02	9	1	0,0040	0,02	5	2	0,0028	0,02	4	-	0,0016	0,04	-	1	0,0016
0,03	4	3	0,0063	0,03	2	2	0,0036	0,03	-	2	0,0018	0,05	-	1	0,0025
0,04	3	-	0,0048	0,04	2	2	0,0064	0,04	-	-	-	0,11	-	1	0,0121
0,05	2	1	0,0075	0,05	4	-	0,0100	0,05	1	2	0,0075	0,13	-	1	0,0169
0,06	2	2	0,0144	0,06	4	2	0,0216	0,06	2	1	0,0108	Σ	1	5	0,0341
0,07	4	-	0,0196	0,07	-	-	-	0,07	2	1	0,0147				
0,08	-	-	-	0,08	-	-	-	0,08	-	1	0,0064				
0,09	2	1	0,0243	0,09	3	1	0,0324	0,09	1	-	0,0081				
0,10	-	-	-	0,10	1	-	0,0100	0,10	1	-	0,0100	$m.f. = 0,0826$			
0,11	2	-	0,0242	0,11	3	-	0,0363	0,13	-	1	0,0169				
0,13	1	-	0,0169	0,12	1	-	0,0144	0,18	-	1	0,0324				
0,16	1	-	0,0256	0,20	1	-	0,0400	0,21	-	1	0,0441				
0,21	1	-	0,0441												
Σ	32	10	0,1920	Σ	32	12	0,1784	Σ	12	12	0,1546				
		</													

Из табл. 5 можно сделать следующий вывод: если для вычисления рН пользоваться $\vartheta = \frac{RT}{nF}$, то постоянная b с повышением температуры на 1° увеличивается на 0,0025.

Этот вывод позволяет производить вычисления рН со стеклянным электродом по следующей формуле:

$$\text{pH} = \frac{E}{\vartheta} + [b_k - 0,0025 (t - t_k)], \quad (2)$$

где E — разность потенциалов между насыщенным каломельным и стеклянным электродом, погруженным в исследуемый раствор при t° , $\vartheta = \frac{RT}{nF}$ при t° , b_k — постоянная b при t_k , t° — температура, при которой производится измерение исследуемого раствора, t_k — температура, при которой производилось калибрование стеклянного электрода.

Произведенное по этой формуле вычисление рН по данным калибрования трех стеклянных электродов при различных температурах (табл. 1) дало следующие результаты (табл. 6).

Отклонения вычисленных значений рН по этой формуле от значений рН буферных растворов, найденных при помощи водородного электрода, как это можно видеть из табл. 6, порядка $\pm 0,08$ рН.

Сравнивая результаты вычисления рН для различных температур тремя описанными вариантами, можно сделать следующие выводы:

1. Все три варианта вычисления рН дают одинаковые отклонения, порядка $\pm 0,08$ рН. Эта величина уменьшается, почти в два раза, если не принимать в расчет явно ошибочных измерений, процент которых очень небольшой, но которые не исключены при всех наших расчетах.

2. Наиболее простой и удобной для вычисления рН при различных температурах следует считать формулу (2), приведенную выше.

Возможность применения для вычисления рН со стеклянным электродом $\vartheta = \frac{RT}{nF}$ подтверждает, что стеклянный электрод в основном функционирует как обратимый водородный электрод.

Выражаю искреннюю благодарность проф. И. И. Жукову и доценту В. М. Гортикову за руководство и помощь в работе.

В ы в о д ы

1. Изучено поведение стеклянного электрода при различных температурах.
2. Результаты исследования показали, что стеклянный электрод пригоден для измерения рН при высоких температурах (до 60°C). Влияние температуры на потенциал стеклянного электрода настолько значительно, что пренебрегать им нельзя.
3. Повышение температуры сопровождается увеличением потенциала стеклянного электрода и величины ϑ .
4. Температурный коэффициент для ϑ , т. е. изменение величины ϑ на 1°C , для стеклянного электрода можно считать равным таковому для водородного электрода, т. е. 0,2 (при выражении потенциала в мВ).
5. Вычисление рН при различных температурах можно производить по формуле:

$$\text{pH} = \frac{E}{\vartheta} + [b_k - 0,0025 (t - t_k)], \quad *$$

* Обозначения на этой же странице, выше.

6. Отклонения вычисленных по этой формуле значений pH от значений pH, полученных по водородному электроду, порядка $\pm 0,08$ pH (23—60° C).

7. При постоянном контроле за поведением стеклянного электрода по буферным растворам, можно производить измерения pH при различных температурах (до 60° C) с точностью до $\pm 0,03$ pH.

8. Данные о температурном коэффициенте ϑ и воспроизводимость показаний указывают, что стеклянный электрод, в основном, функционирует как обратимый водородный электрод.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Соколов и А. Г. Пасынский, Ж. Физ. Хим., 3, 131 (1932).—2. J. Meyer, Beitr. z. Physiol., 4, 129 (1930).—3. H. Kahler and F. De Eds, J. Am. Chem. Soc., 53, 2998 (1931).—4. C. Voegtlin and H. Kahler, Science, 75, 362 (1932).—5. G. Haugaard, Bioch. Z., 274, 231 (1934).—6. F. Haber und Z. Klemensiewicz, Z. Phys. Chem., 67, 385 (1909).—7. W. S. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 44, 2861 (1922).—8. K. Horovitz, Z. Phys., 15, 369 (1923).—9. K. Horovitz, Z. Phys. Ch., 115, 54 (1925).—10. L. Michaelis, Naturwissensch., 14, 33 (1926).—11. D. Mac Innes and M. Dole, Ind. Eng. Chem. Ann. Ed., 1, 57 (1929).—12. Е. М. Крепс и А. А. Смирнов, Физиол. журн. СССР, 18, 345 (1935).—13. L. E. Walbum, Bioch. Z., 107, 219 (1920).—14. Б. П. Никольский и К. Евстропьев, Ж. Физ. Хим., 1, 729 (1930).

Поступило в Редакцию
15 октября 1936 г.