

## ПОТЕНЦИАЛ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В СПИРТО-ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова

Физико-химическая лаборатория Украинского института экспериментальной фармации (Харьков)

Измерение активности водородных ионов в спирто-водных растворах представляет значительные трудности. Особые затруднения возникают при измерении активности водородных ионов в спирто-водных жидкостях, отравляющих водородный электрод. В этих случаях применение водородного электрода исключается; применение же других электродов в спирто-водных растворах затруднено. Согласно наблюдениям Жукова и Ворохобина<sup>1</sup> хингидронный электрод не дает надежных результатов при измерении pH в спирто-водных жидкостях. Измерения активности водородных ионов в спирто-водных жидкостях сурьмяным электродом, как показали исследования, проведенные в нашей лаборатории,\* затруднены вследствие перегиба на кривой „pH-потенциал“.

Вопрос о применимости стеклянного электрода для измерения активности водородных ионов в спирто-водных жидкостях до сих пор не освещался. Лишь в работе Dole<sup>2</sup>, посвященной теории стеклянного электрода, имеются отдельные наблюдения над потенциалом стеклянного электрода в спирто-водных и спиртовых растворах.

Учитывая широкие возможности, которые представляет стеклянный электрод при измерении активности водородных ионов, мы предприняли систематическое исследование поведения стеклянного электрода в спирто-водных средах с целью выяснения возможности применения стеклянного электрода и в этой области.

С другой стороны подобное исследование может дать новые указания к выяснению вопроса о природе потенциала стеклянного электрода.

## Аппаратура

Измерения потенциала стеклянного электрода производились с помощью лампового потенциометра, сконструированного нами из аппаратуры советского производства.

Избранная нами схема потенциометра представляет видоизменение схемы Müller'a<sup>3</sup>. Ее преимуществом является возможность, введением в цепь сетки „индикаторного сопротивления“, контролировать сеточный ток и соответствующей регулировкой напряжения сетки сводить его к весьма небольшой величине.

Подобно Соколову и Пчелину, Гальгрёну и Меньшикову и др.<sup>4</sup> мы применили лампу для целей радиовещания.

Основным недостатком этих ламп (наряду с непостоянством их характеристики и недостаточной изоляцией отдельных частей лампы) является относительно большая величина их сеточного тока. Былинин<sup>5</sup>, испытав ряд ламп, нашел, что в лучших из них — порядок сеточного тока  $10^{-9}$  А.

Для суждения о качестве электрометрической лампы этот критерий (порядок величины тока сетки) оказывается решающим, так как измеряемая э. д. с. вклю-

\* Исследование проводилось Н. А. Измайловым и С. Е. Бараненко.



При определении величины тока сетки мы воспользовались указаниями Müller'a.<sup>7</sup>

На рис. 2 сплошная линия представляет участок характеристики лампы. Пересекающая ее пунктирная линия характеризует зависимость величины анодного тока от напряжения сетки при введенном в цепь сетки „индикаторном“ сопротивлении. Абсцисса точки пересечения соответствует потенциалу свободной сетки. Горизонтальный отрезок  $AB$  графически интерпретирует величину разности потенциалов  $V_R$ , возникшей на концах сопротивления  $R_i$ . Силу сеточного тока, обусловившего появление этой разности потенциалов, мы найдем, применив формулу:

$$I_g = \frac{V_R}{R_i}.$$

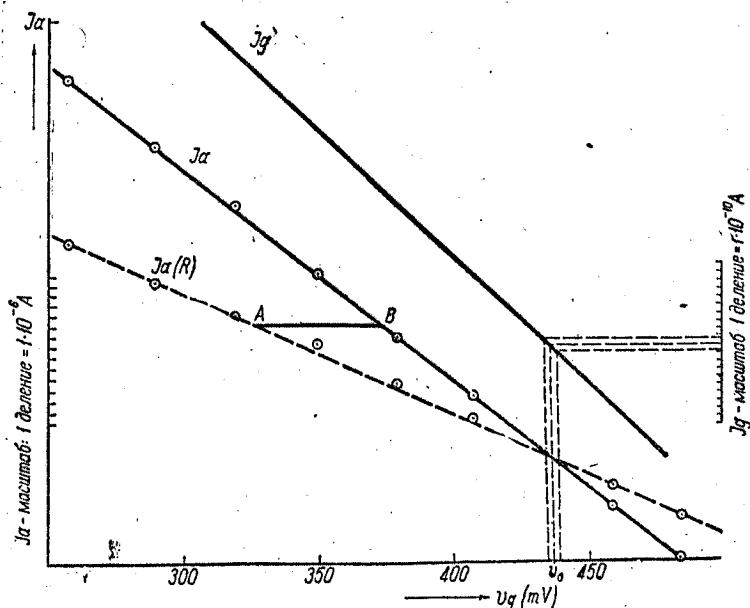


Рис. 2.

На рис. 2 прямая  $I_g$  представляет собою участок характеристики сеточного тока лампы УБ-107, т. е. ее ординаты интерпретируют (в масштабе, обозначенном на графике справа) величину тока сетки для каждого значения  $V_g$ .

Поддерживая потенциал сетки во время опыта практически постоянным и не отличающимся от потенциала свободной сетки больше чем на  $\pm 2.5$  mV, мы таким образом имели в цепи сетки ток, не превышающий  $\pm 0.8 \cdot 10^{-10}$  А (рис. 2).

Введение в цепь сетки стеклянного электрода с сопротивлением, равным  $\sim 2 \cdot 10^6 \Omega$ , при токе сетки порядка  $10^{-10}$  А, обусловит возникновение добавочного потенциала  $V_{gl} = 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $V = 0.2$  mV.

Таким образом ошибка, связанная с наличием сеточного тока (0.2 mV), а также погрешность, обусловленная чувствительностью гальванометра и крутизной характеристики (0.25 mV), не превышают ошибок непосредственного отсчета на струне (0.6 mV).

Особенностью примененной нами схемы является низкое анодное напряжение, благодаря чему нам удалось достичь сравнительно низкого значения сеточного тока и постоянства нулевой точки лампы.

Кроме того, практическим преимуществом низкого анодного напряжения является большее его постоянство.

Стекланные электроды были нами изготовлены из специального стекла, сваренного в Гос. оптическом институте\* (Ленинград) по рецепту Hughes'a<sup>8</sup>.

Мы остановились на шарообразной форме электрода Haber'a,<sup>9</sup> преимуществами которого являются малое сопротивление, прочность и удобство в обращении<sup>10, 11</sup>. Размеры электрода следующие: диаметр шара  $\sim 2$  см, длина трубки электрода  $\sim 8$  см, толщина стеклянной мембраны  $\sim 0,02$  мм.

Перед употреблением электрод вымачивался в дистиллированной воде в течение суток, после чего потенциал стеклянного электрода оказывался достаточно стабильным.

Электродами сравнения служили: 1) насыщенный каломелевый электрод, соединенный с испытуемой жидкостью агаровым ключом, и 2) каломелевый электрод, наполненный раствором Вейбеля и сообщавшийся с тем же раствором, налитым внутри стеклянного электрода (рис. 3).

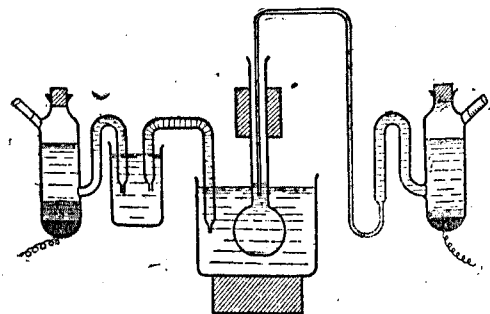


Рис. 3.

Калибровка стеклянного электрода производилась следующим образом: потенциал стеклянного электрода измерялся для ряда буферных растворов, pH которых были определены водородным электродом. Результаты наносились на график. Откладывая на нем э. д. с. испытуемой цепи, мы находим соответствующее ей значение pH. На графиках отложена суммарная э. д. с. — испытуемой цепи и включенного в цепь нормального элемента Вестона.

Как видно из приведенного графика (рис. 4) зависимость между pH и потенциалом стеклянного электрода прямолинейна до  $\text{pH} \cong 9,5$ . При дальнейшем возрастании pH, отклонения от прямой становятся все большими. При  $\text{pH} = 10$  отклонение составляет  $\sim 10$  mV. При  $\text{pH} = 11$  отклонение составляет  $\sim 25$  mV. При  $\text{pH} = 12 \sim 40$  mV.

### Потенциал стеклянного электрода в спирто-водных растворах

Среди обширной литературы, посвященной стеклянному электроду, мы нашли лишь одну работу Dole<sup>2</sup>, в которой рассматривается поведение стеклянного электрода в спирто-водных растворах. Возникновение потенциала на границе стекло — раствор автор рассматривает как результат прохождения сквозь стеклянную мембрану гидратированных ионов водорода.

В связи с этим потенциал стеклянного электрода, по мнению автора, обусловлен не только различием активности водородных ионов, но и различием активностей воды по обе стороны мембраны. В данном случае различия активностей воды обусловлена наличием спирта в испытуемом растворе. Автор приводит данные о расхождении между потенциалом стеклянного и водородного электродов ( $\Delta E$ ) в спирто-водных растворах в зависимости от содержания спирта. Приводим график, заимствованный из цитированной статьи (рис. 5). Согласно графику  $\Delta E$  в 50% спирте составляет  $\sim 3$  mV, в 70% спирте  $\sim 8$  mV, в 90% спирте  $\sim 27$  mV.

Однако следует принять во внимание, что эксперименты, результаты которых Dole отразил в приведенном графике, проводились при различных значениях pH, причем в интервале между  $\text{pH} = 0$  и  $\text{pH} = 2$ , т. е. в той области, где расхождения между потенциалами стеклянного и водородного электродов были найдены и для водных растворов<sup>12</sup>.

\* Пользуемся случаем выразить свою благодарность И. В. Гребенщикову за любезное предоставление нам электродного стекла.

Таким образом мы не имели в своем распоряжении надежных данных о потенциале стеклянного электрода в спирто-водных растворах. Поэтому мы предприняли систематическое исследование поведения стеклянного электрода в этих растворах.

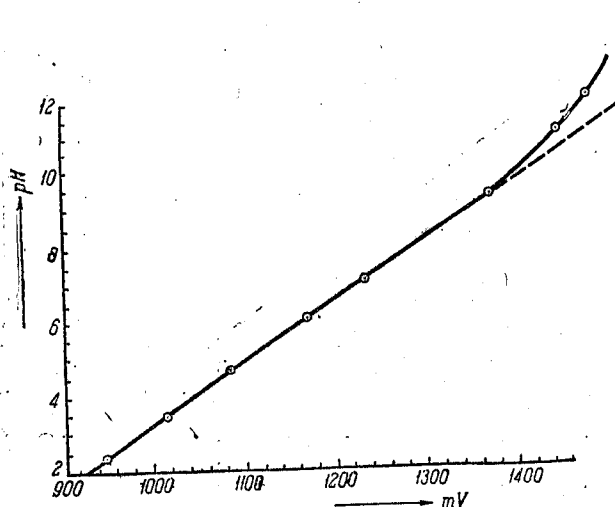


Рис. 4.

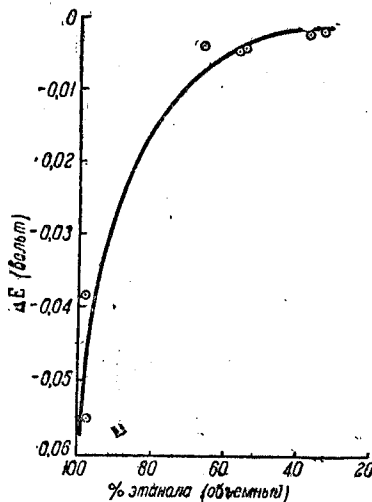


Рис. 5.

Исследование проводилось нами путем сравнения потенциала стеклянного электрода в спирто-водном растворе с его потенциалом в водном растворе с той же активностью водородных ионов pH. Вследствие того, что в водных растворах потенциалы стеклянного и водородного электродов совпадают, предпринятое нами сравнение тождественно сравнению стеклянного и водородного электродов.

Нами были приготовлены три серии буферных растворов с содержанием спирта 40, 50 и 70%, в интервале 3—12 pH для каждой серии.

Спирто-водные буферные растворы приготовлялись добавлением высчитанного количества спирта к водному буферному раствору (Мак-Ильвена), предварительно разведенному в 10 раз вследствие малой растворимости солей в спирто-водных смесях. Концентрация полученных спирто-водных растворов колебалась в пределах 0,01—0,02 н. однако растворы обладали достаточной буферной емкостью.

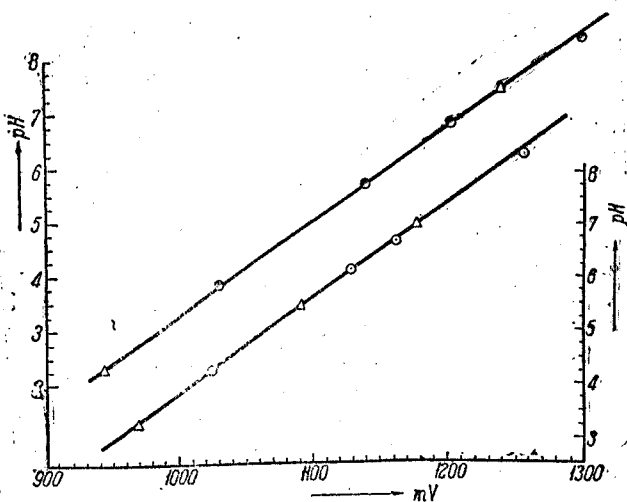


Рис. 6.  $\nabla$  — водные буферные растворы.  
 $\odot$  — буферные растворы в 50% спирте.  
 $\odot$  — буферные растворы в 70% спирте.

Потенциалы стеклянного и водородного электродов были измерены для каждого из этих растворов.

Потенциал стеклянного электрода в спирто-водных растворах воспроизводим, устанавливается весьма быстро и поддается измерению с такой же легкостью, как и в случае водных растворов.

Соответствующие значения рН для водородного электрода были рассчитаны обычным способом ( $\text{pH} = -\log a$ , где  $a$  — активность ионов водорода в спирто-водном растворе).

ТАБЛИЦА 1

|                                 | Верхняя прямая (содержание спирта 50%) |          | Нижняя прямая (содержание спирта 70%) |          |
|---------------------------------|----------------------------------------|----------|---------------------------------------|----------|
|                                 | рН                                     | $E$ (mV) | рН                                    | $E$ (mV) |
| Водные буферные растворы        | 2.32                                   | 944      | 3.28                                  | 968      |
|                                 | 7.46                                   | 1240     | 5.47                                  | 1090     |
| Спирто-водные буферные растворы | 3.80                                   | 1032     | 7.00                                  | 1176     |
|                                 | 5.63                                   | 1140     |                                       |          |
|                                 | 6.81                                   | 1204     | 4.27                                  | 1025     |
|                                 | 8.41                                   | 1300     | 6.13                                  | 1128     |
|                                 |                                        |          | 6.65                                  | 1161     |
|                                 |                                        |          | 8.3                                   | 1256     |

Сопоставление полученных результатов представлено на рис. 6 и в табл. 1. На абсциссе отложены потенциалы стеклянного электрода, на ординате — значения рН, определенные водородным методом. Как видно из графиков, точки, отвечающие спирто-водным буферным растворам, накладываются на прямую, проведенную через точки, соответствующие водным растворам.

Таким образом, в отличие от данных Dole, полученные нами результаты показывают, что в спирто-водных растворах с содержанием спирта 50 и 70%, потенциал стеклянного электрода таков же, как и в водных растворах с такой же активностью водородных ионов, и, следовательно, при указанных концентрациях спирта влияние изменения активности воды на потенциале стеклянного электрода не сказывается. На рис. 6 представлены результаты одного исследования из серии опытов, проведенных нами в интервале 4—8 рН. На рис. 7 отражена зависимость потенциала стеклянного электрода от рН для спирто-водных растворов с различным содержанием спирта и в более широком интервале рН (3—12 рН).

Как легко убедиться, рассматривая график, в щелочной области имеют место отклонения потенциала стеклянного электрода от соответствующих значений потенциала водородного электрода.

Для спирто-водных растворов с большим содержанием спирта эти отклонения наступают при более низком значении рН, иначе говоря, прямолинейный участок характеристики электрода становится меньшим по мере возрастания содержания спирта в растворе.

Для 40% растворов прямолинейность имеет место до  $\text{pH} \approx 9.5$

• 50% " " " " до  $\text{pH} \approx 8$

• 70% " " " " до  $\text{pH} \approx 7$

Кроме того, величина отклонений возрастает по мере возрастания концентрации спирта.

Так, для 40% растворов при  $\text{pH} = 10$  отклонение составляет  $\sim 3$  mV.

• 50% " "  $\text{pH} = 10$  "  $\sim 8$  mV.

• 70% " "  $\text{pH} = 10$  "  $\sim 60$  mV.

При измерении буферных растворов с содержанием спирта, равным 80%, мы нашли, что предел прямолинейности характеристики электрода для этих растворов еще меньший.

На основании многочисленных опытов, поставленных нами, мы можем заключить, что характер зависимости между потенциалом стеклянного электрода и рН в спиртоводных средах таков же, как и для водных растворов. Отклонения имеют тот же знак, но наступают при более низком значении рН.

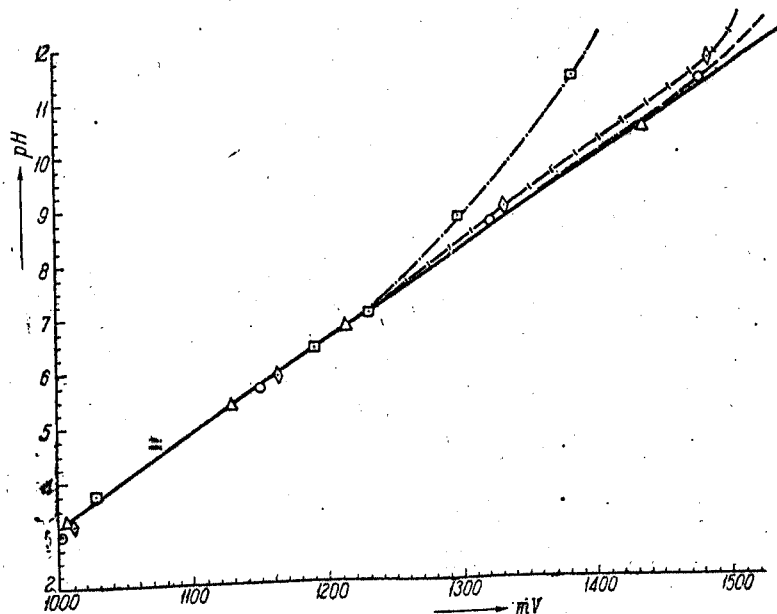


Рис. 7.  $\triangle$  — водные буферные растворы.  
 $\odot$  — буферные растворы в 40% спирте.  
 $\diamond$  — буферные растворы в 50% спирте.  
 $\square$  — буферные растворы в 70% спирте.

Рассматривая стеклянный электрод как водородно-натриевый<sup>13</sup>, следует объяснить его отклонения от водородо-подобности при высоких значениях рН — переходом водородной функции электрода в натриевую.

Для различных образцов электродного стекла эти отклонения наступают при различном значении рН, в зависимости от константы обмена ионов этого стекла  $K$ , т. е. от соотношения активностей ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  в стекле и в растворе.

С этой точки зрения влияние спирта на предел прямолинейности электродной характеристики можно рассматривать как результат влияния спирта на константу обмена ионов стекла.

#### Выводы

1. Измерения потенциала стеклянного электрода производились с помощью сконструированного нами лампового потенциометра, позволяющего определять величину потенциала с точностью до 0,5 мВ.

2. Особенностью нашей аппаратуры является низкое анодное напряжение (25 В), благодаря которому обеспечиваются постоянство нулевой точки прибора и малая величина сеточного тока ( $10^{-10}$  А).

3. Исследовано поведение стеклянного электрода в спиртоводных растворах с содержанием спирта 40, 50 и 70% в интервале 3—12 рН для каждой серии.

4. Найдено, что потенциал стеклянного электрода в спиртоводных растворах

при низких значениях pH не отличается от потенциала стеклянного электрода в водных растворах с той же активностью водородных ионов.

5. Отклонения наступают при высоких значениях pH,

|                                          |            |
|------------------------------------------|------------|
| для растворов, содержащих 40% спирта при | pH = ~ 9,5 |
| " " " 50% " "                            | pH = ~ 8   |
| " " " 70% " "                            | pH = ~ 7   |

Таким образом при большем содержании спирта отклонения наступают при более низких значениях pH.

6. Характер зависимости потенциала стеклянного электрода от pH (форма кривой) в спирто-водных растворах таков же, как и в водных растворах. Отличие состоит лишь в том, что отклонения от прямолинейности для спирто-водных растворов наступают при более низких значениях pH.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жуков и Ворохобин. Ж. О. Х., 2, 399 (1932).—2. Dole J. Am. Soc., 54, 3095 (1932).—3. Müller Z. phys. Ch., 155, 451 (1931).—4. Соколов и Пчелин. Ж. Пр. Х., 7, 1317 (1934); Гальгрени и Меньшиков. Зав. лаб., 1, 109 (1937); Дроздов и Голубенков. Ж. Пр. Х., 9, 1550 (1936).—5. Былинин. Ж. Пр. Х., 9, 1560 (1936).—6. Никольский и Евстропьев. Ж. Физ. Х., 1, 729 (1930).—7. Müller Z. Elektroch., 36, 923 (1930).—8. Hughes J. Chem. Soc., 1928, 491.—9. Haber und Klemenciewicz. Z. phys. Ch., 67, 305. (1909).—10. Соколов и Пасынский. Ж. Физ. Х., 3, 131 (1932).—11. Schwabe Z. Elektroch., 41, 681 (1935).—12. Mac Innes and Belcher. J. Am. Soc., 53, 3315 (1931).—13. Никольский Ж. Физ. Х., 10, 495 504, 513 (1937).

Поступило в Редакцию  
22 апреля 1938 г.

## THE POTENTIAL OF A GLASS ELECTRODE IN ALCOHOL-AQUEOUS SOLUTIONS

N. A. Ismailov and M. A. Belgova

1. Measurements of the potential of a glass electrode were carried out with a lamp potentiometer constructed by the authors which permits to determine the value of the potential with accuracy to 0.5 mV.

2. A peculiar feature of our apparatus is the low anode tension (25 V), owing to which the constancy of the zero point of the device and the small value of the net current ( $10^{-10}$ ) are secured.

3. The behaviour of a glass electrode in alcohol-aqueous solutions with alcohol content 40, 50 and 70 p. c. in the interval 3—12 pH for each series has been studied.

4. It has been found that the potential of a glass electrode in alcohol-aqueous solutions with low pH values does not differ from the potential of a glass electrode in aqueous solutions with the same activity of the hydrogen ions.

5. Deviations begin at high pH values; for solutions containing 40 p. c. of alcohol at pH = ~ 9.5, for solutions containing 50 p. c. of alcohol at pH = ~ 8, for solutions containing 70 p. c. of alcohol at pH = ~ 7. Thus with a high content of alcohol, deviations arise at lower values of pH.

6. The character of the dependence of the potential of a glass electrode on pH (curve shape) in alcohol-aqueous solutions is the same as in aqueous solutions. The only difference is that deviations from rectilinearity for alcohol-aqueous solutions arise with lower values of pH.