

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ИОДА

А. Л. Ротинян и И. И. Аппенин

Лаборатория физической химии Новочеркасского индустриального института

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал иодного электрода исследовался не менее чем 10 авторами.* Все они, за исключением Мс Кеовн [3], получили вполне совпадающие между собой величины. Значение же нормального потенциала, определенное Мс Кеовн на 13 mV, отрицательнее величины, приведенной в справочнике Ландольта [4]. Следует отметить, что Джонс и Каплан [5] не придают величине нормального потенциала найденной Мс Кеовн, серьезного значения и считают ее ошибочной.

А. И. Русанова [1, 2] недавно вновь произвела измерения нормального окислительно-восстановительного потенциала иода и получила величину на 10 mV электроположительнее, чем у Ландольта.**

В процессе изучения кинетики установления равновесных потенциалов окислительно-восстановительной системы J_2/J' мы сочли необходимым еще раз вернуться к определению нормального потенциала, поскольку Русановой не удалось выяснить причины несоответствия своих данных с измерениями других авторов.

ТАБЛИЦА 1

Исходная концентрация, в молях на литр		+ E _h при 25°, в mV
J ₂	KJ	
5.08 · 10 ⁻²	1.108 · 10 ⁻¹	607.8
5.09 · 10 ⁻³	1.108 · 10 ⁻¹	563.0
7.22 · 10 ⁻⁴	1.108 · 10 ⁻¹	536.1
5.09 · 10 ⁻⁵	1.108 · 10 ⁻¹	500.4
4.58 · 10 ⁻⁵	1.012 · 10 ⁻²	585.9
4.58 · 10 ⁻⁵	1.00	420.2
7.55 · 10 ⁻⁴	2.128 · 10 ⁻³	680.1

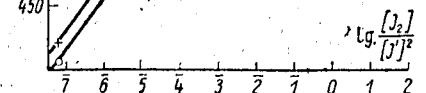


Рис. 1. Зависимость потенциала иодного электрода от логарифма отношения концентрации иода к квадрату концентрации йодида при допущении полной диссоциации последнего, с учетом комплексообразования: $J_2 + J' \rightleftharpoons J_3'$ и без учета коэффициента активности иона иода.

I — наши данные (25°); II — данные Русановой (17°)

Для исследования были приготовлены растворы по возможности тех же концентраций, что и у Русановой. Растворы готовились из возгонянного иода Кальбаума и химически чистого иодистого калия отечественного производства. Электродами служили гладкие платиновые пластинки. Определение потенциалов иодного электрода, не требуя специальных предосторожностей (удаление кислорода и т. д.), весьма просто. Экспериментально определялась э. д. с. цепи $-Pt/CJ_2, CJ'/0.1$ н.

* Литературные ссылки даны в статьях А. И. Русановой [1, 2].

** При учете коэффициентов активности ионов иода Русанова получила величину E₀ на 6 mV более электроположительную, чем у Ландольта.

KCl / 0.1 н. KCl, Hg₂Cl₂/Hg — при температурах $25 \pm 0.2^\circ$ и $16.5 \pm 0.1^\circ$ потенциометром Рапса с точностью до ± 0.1 mV. Каждая цифра табл. 1 является средней из четырех опытов. Расхождения между параллельными опытами лежали в пределах 1 mV. Все данные выражены в водородной шкале, причем при пересчетах потенциал децинормального каломельного электрода был принят равным -336 mV (25°) и насыщенного -250 mV (18°). Измерения всегда производились с растворами, изготовленными в тот же день.

Различия между э. д. с., измеренными при включении в качестве промежуточных растворов 0.1 н. KCl и насыщенного KCl, оказались порядка десятых долей милливольт. Того же порядка и диффузионный потенциал на границе 0.1 н. KCl/(исследуемый раствор). Поэтому при пересчетах указанные поправки не вводились.

Расчет комплексобразования мы вели по методу, подробно описанному Русановой. Результаты измерений при 25° сведены в табл. 1 и представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, данные Русановой систематически лежат на ~ 10 mV выше наших. Расчет нормального потенциала из наших данных приводит к величине $+622$ mV (при $C_{J_2} = 1$ м/л), т. е. практически совпадает с величинами более ранних исследователей. Результаты измерений при 16.5° также не дали совпадения с величинами Русановой. Все это заставляет нас считать, что в измерения Русановой вкралась какая-то систематическая ошибка, которая и исказила результаты. Возможно, что причиной ошибки являлось не стандартное показание вспомогательного электрода.

В связи с этим таблица и графики, рекомендуемые Русановой для количественного определения иода и иодида по электродному потенциалу, требуют пересчета. Подлежат, повидимому, уменьшению на ~ 10 mV и все экспериментальные данные второго сообщения Русановой [2].

В экспериментах частично принимали участие студенты Е. Дроботковский и А. Очкас.

В ы в о д ы

1. В результате повторения опытов Русановой показано, что ее данные завышены на ~ 10 mV и найденная величина нормального потенциала является неправильной.

2. Полученная нами величина нормального потенциала в условиях, близких к опытам Русановой, совпадает с общепринятой.

3. Таблица и графики для количественного определения иода и иодида в растворах по электродному потенциалу, рассчитанные Русановой на основе ее экспериментов, без дальнейшего пересчета не могут быть рекомендованы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. И. Русанова. ЖОХ, 8, 1272 (1938). — [2] А. И. Русанова. ЖОХ, 8, 1286 (1938). — [3] Mc Keown. Trans. Far. Soc., 17, 517 (1921). (Цит. по Zbl.). — [4] Landolt-Börnstein-Roth-Scheel Tabellen. (Цит. по статье А. И. Русановой). — [5] Jones a. Kaplan. J. Am. Soc., 50, 2066 (1928).

Поступило в Редакцию
5 марта 1940 г.