

ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ В ЭТАНОЛО-ВОДНЫХ, МЕТАНОЛО-ВОДНЫХ И АЦЕТОНО-ВОДНЫХ СМЕСЯХ

Н. А. Измайлов и Т. Ф. Францевич-Заблудовская

Физико-химическая лаборатория Украинского научно-исследовательского химико-фармацевтического института

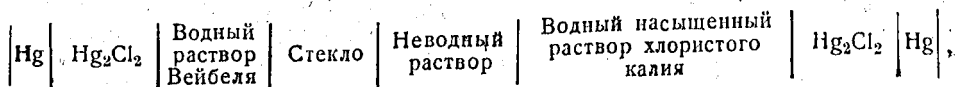
Стеклянный электрод находит все более широкое применение в аналитической практике, причем часто встречается необходимость использовать его для исследования неводных растворов. Поведение его в таких средах еще не изучено. Dole [1] придерживается мнения, что вследствие различной активности воды по обе стороны стеклянной мембраны ошибка стеклянного электрода по сравнению с водородным должна достигать значительных размеров. В настоящей работе мы занимались изучением поведения стеклянного электрода в различных неводных средах, а именно: в смесях этилового спирта с водой, метилового спирта с водой, ацетона с водой, а также в абсолютном этиловом спирте, с целью выяснения вопроса о применимости стеклянного электрода для измерения рН в этих средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение поведения стеклянного электрода в неводной среде заключалось в исследовании зависимости потенциала стеклянного электрода от рН; по ряду экспериментальных данных строилась кривая потенциал—рН, которую мы впредь будем называть калибровочной кривой стеклянного электрода.

Калибровка стеклянных электродов производилась двумя методами: путем измерения потенциала цепи стеклянного электрода в буферных растворах, рН которых было измерено заранее, или по методике Мак-Иннеса и Бельчера [2] путем одновременного измерения рН водородным и стеклянным электродом против насыщенного каломелевого электрода. Последняя методика заключается в том, что в специально приспособленном сосудике происходит титрование кислоты или смеси кислот щелочью в данном растворителе, и после добавления каждой новой порции щелочи измеряется ЭДС цепи водородным и стеклянным электродом. Оба электрода, бюретка, мешалка с ртутным затвором и агаровый сифон вставляются в сосудик на каучуковой пробке; через жидкость пропускают ток водорода. Метод Мак-Иннеса и Бельчера имеет то преимущество, что путем обычного прямого титрования дает возможность получить высокие значения рН.

Измерительная аппаратура, использованная нами, и цепь, включающая стеклянный электрод



подробно описаны в работе Н. А. Измайлова и М. А. Бельговой [3].

Исследование поведения стеклянного электрода проведено с тремя образцами стекла: стеклом Юза, „Эльдаф“ (табл. 1) и магниальным, содержащим 5% CaO и 6% MgO . Магниальное стекло заслуживает большого внимания вследствие своей сравнительно высокой электропроводности, что дает возможность пользоваться стеклянным электродом при наличии простой измерительной аппаратуры. Это открывает возможность его широкого применения и внедрения в практику. Пасынский [4] указывает, что ему удалось электродом из стекла, состава 59% SiO_2 , 30% Na_2O , 11% MgO , при

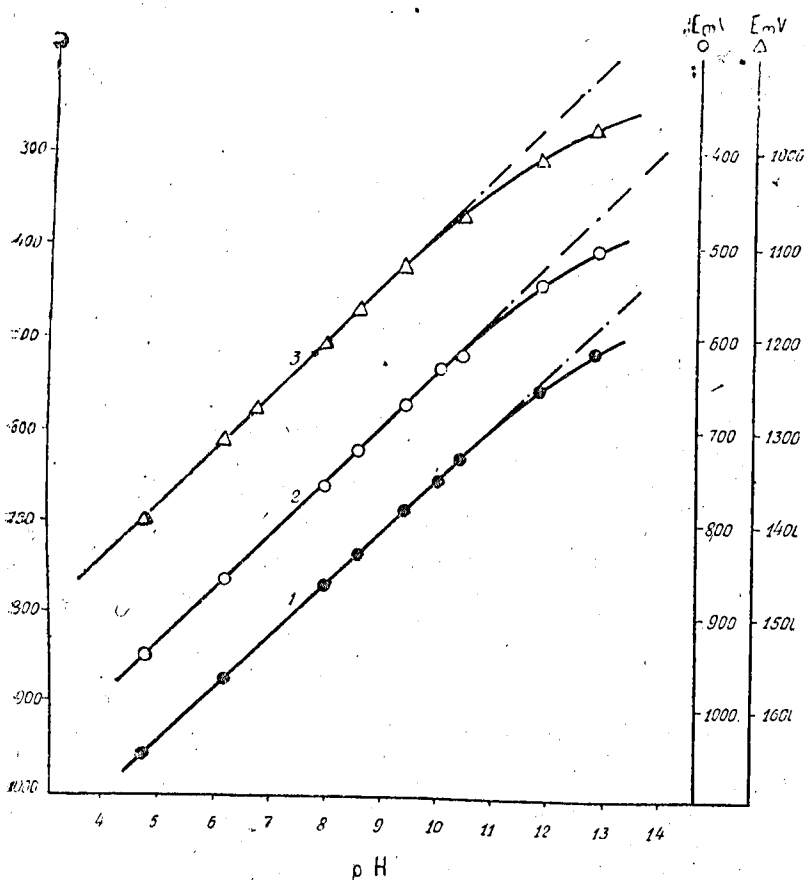


Рис. 1. Кривые калибровки в воде.

1—электроды из стекла „Эльдаф“; 2—электроды из стекла Юза; 3—электроды из магниального стекла.

помощи обычной схемы Поггендорфа со стрелочным гальванометром чувствительностью $0.13 \cdot 10^{-6}$ А измерить pH ряда водных растворов с точностью до 0.03 pH. Как уже указывалось выше, мы работали со стеклом, содержащим меньше MgO . Электроды типа Габера из этого стекла в обычно применяемой нами цепи были прокалиброваны на схеме Поггендорфа с зеркальным гальванометром; точность измерений достигала 0.04 pH.

Сопrotивление примененного нами стекла оказалось все же слишком высоким для работы со стрелочным гальванометром; ошибка измерений достигала 0.25 pH в водной среде. Спиртовые же растворы сами по себе имеют сопротивление такого же порядка, как стекло, а следовательно, вообще не могут быть измерены со стрелочным гальванометром.

Электроды из этих стекол были прокалиброваны по водным буферным растворам, чтобы иметь возможность сравнить их поведение в воде с пове-

дением в неводной среде. Калибровочные кривые для водных растворов приводятся на рис. 1. Как следует из графика, наиболее выгодной характеристикой обладает стекло „Эльдаф“, так как заметное отклонение от прямолинейности наступает при pH больше 11, и при $pH=12$ составляет 10 mV; менее выгодно широко распространенное стекло Юза, для которого отклонения заметны уже при $pH=10.2$, и при $pH=12$ составляют 18 mV; наконец, магниезиальное стекло дает отклонения около $pH=9.8$, и при $pH=12$ они равняются 36 mV.

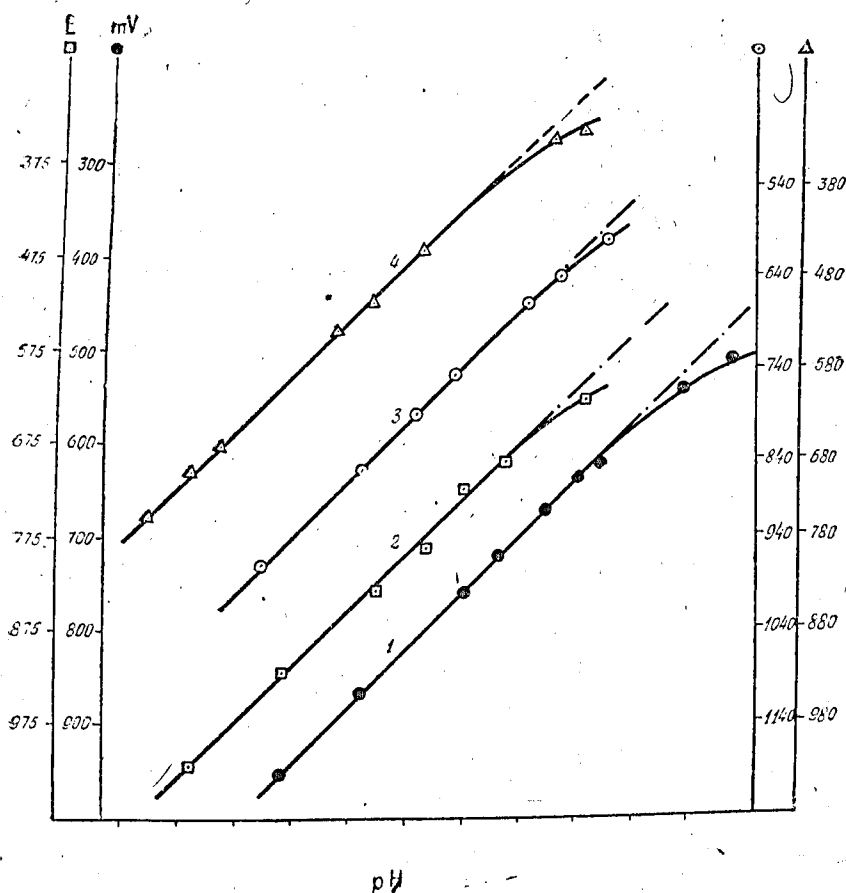


Рис. 2. Кривые калибровки из стекла Юза.

1 — в воде; 2 — в 85%-м этиловом спирте; 3 — в 95%-м этиловом спирте; 4 — в абсолютном этиловом спирте.

В работе Измайлова и Бельговой [3] исследовалось поведение стеклянного электрода в спирто-водных смесях с содержанием спирта до 70% (по объему). Мы поставили себе задачу исследовать поведение стеклянного электрода в смесях с более высоким объемным содержанием спирта, а именно 85.95 и 100%. Титрование одной какой-либо кислоты дает резкое изменение потенциала вблизи точки эквивалентности, и кривую калибровки приходится строить по малому числу точек; для получения плавной кривой титрования с большим количеством точек мы приготовили смесь кислот бромистоводородной, салициловой, монохлоруксусной и бензойной в 85 и 95%-х спиртах по типу буфера Бриттона [6]. Концентрация каждой кислоты составляла 0.02 м.

ТАБЛИЦА 1

Составные части	С о с т а в	(в %)
	стекло Юза	стекло „Эльдаф“
SiO ₂	72.72	66.93
R ₂ O ₃	1.38	0.55
CaO	5.84	4.92
Na ₂ O	18.32	22.84
Остальные	1.71	4.76

ТАБЛИЦА 2

ЭДС водородного электрода (в mV)	pH	ЭДС стек- лянного электрода (в mV)	Примечание
680	7.42	755	Если время не указано особо, то между двумя измерениями стеклян- ного электрода был промежуток в 2 минуты.
		764	
		764	
722	8.14	649	
		654	
		664	
Через 10 минут			
722	8.14	675	
		677	
Через 30 минут			
722	8.14	681	
		683	
726	8.21	650	
		662	
		662	
743	8.5	620	
		630	
		636.5	
Через 10 минут			
		642	
		647	
		648	
754.5	8.65	618	
		633	
		639	
		639	

ТАБЛИЦА 3

Концентрация кислоты	Концентрация соли	pH в 85% ₀ -м спирте	pH в 95% ₀ -м спирте
Салицилатные буферы			
0.1 н.	0.01 н.	3.86	4.36
0.1 н.	0.10 н.	4.67	—
0.01 н.	0.10 н.	—	6.10
Бензоатные буферы			
0.10 н.	0.01 н.	—	—
0.10 н.	0.10 н.	6.49	7.11
0.01 н.	0.10 н.	7.53	7.92
0.001 н.	0.10 н.	8.30	—

Концентрация кислоты	Концентрация соли	pH в 85%-м спирте	pH в 95%-м спирте
Вероналовые буферы			
0.10 н.	0.01 н.	—	9.15
0.10 н.	0.10 н.	—	9.76
0.01 н.	0.10 н.	10.46	—
0.001 н.	0.10 н.	—	10.7

ТАБЛИЦА 4

pH буфера	Концентрация кислоты	Концентрация соли	Примечание
	Солянокислые		Литиевая соль
2.4	0.01 н.	0.10 н.	
	Трихлорацетатные		Натриевые соли
3.13	0.10 н.	0.01 н.	
3.65	0.10 н.	0.10 н.	
	Салицилатные		
5.70	0.10 н.	0.01 н.	
6.36	0.10 н.	0.10 н.	
7.23	0.01 н.	0.10 н.	

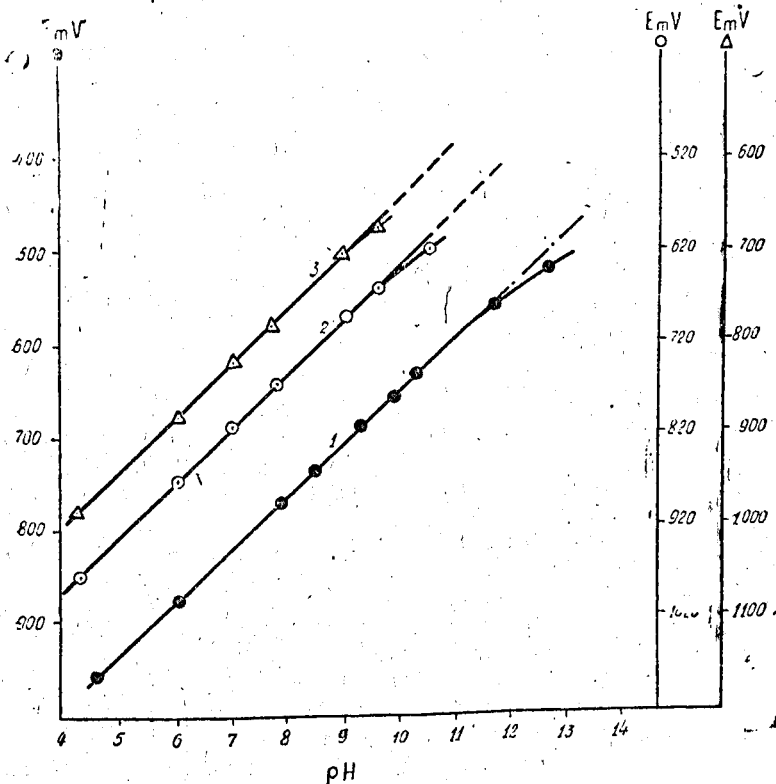


Рис. 3. Кривые калибровки электрода из стекла "Эльдаф".
1 — в воде; 2 — в 85%-м этиловом спирте; 3 — в 95%-м этиловом спирте.

При калибровке электродов в спиртовых растворах методом титрования мы встретились с некоторым затруднением. В области точки эквивалентности и до довольно высоких значений pH полученные точки ложились выше прямой, т. е. стеклянный электрод показывал более высокие значения pH, чем соответствующие действительности, так как давал отклонения в направлении, противоположном обычным ошибкам в щелочной области. Можно предполагать, что причиной этого является щелочь, которая, в области точки эквивалентности уже недостаточно быстро нейтрализуясь оставшейся кислотой, попадает на поверхность электрода и, задерживаясь на ней, замедляет установление равновесия между стеклом и раствором. Такое предположение подтверждается тем, что при длительном выдерживании электрода в данной

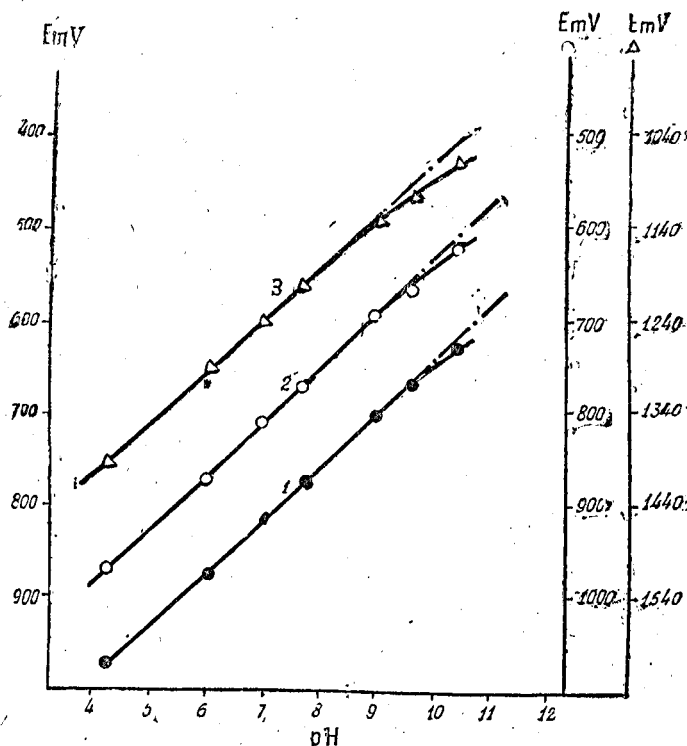


Рис. 4. Кривые калибровки в 95%-м этиловом спирте.
1 — электрод из стекла „Эльдаф“; 2 — электрод из стекла Юза; 3 — электроды из магниального стекла.

концентрации ЭДС цепи постепенно возрастает, т. е. приближается к истинным значениям. В табл. 2 приведен пример такой калибровки.

Начало отклонений калибровочной кривой от прямолинейности лежит как-раз в области этих искаженных показаний. Для того, чтобы установить, более точно начало отклонений; мы прокалибровали электроды по буферам. Была приготовлена серия буферных растворов в 85 и 95%-х спиртах, представляющих собой смесь кислоты с ее натриевой солью в соотношениях, указанных в табл. 3.

Определив pH этих буферов при помощи водородного электрода, мы прокалибровали затем электроды из стекла Юза и „Эльдаф“; магниальное стекло было прокалибровано только в 95%-м спирте. Кривые калибровки представлены на рис. 2, 3 и 4.

В связи с воззрениями Dole [1] представляло особый интерес поведение электрода в безводной среде. Ошибка стеклянного электрода определяется,

по Dole, выражением $S \frac{RT}{F} \ln a_{H_2O}$, где S найдено равным 1, а a_{H_2O} представляет собой активность воды в наружном растворе. Таким образом, в абсолютном спирте, где активность воды исчезающе мала, ошибка должна была бы достичь такой величины, что электрод вообще не мог бы работать. Мы прокалибровали электроды из стекла Юза по буферным растворам, приготовленным на абсолютном спирте; состав буферов представлен табл. 4. Кроме перечисленных в таблице, приготовлены 2 алкалоидных буферных раствора: атропин-основание 0.05 н. + атропин-соль 0.005 н., рН равен 10.16 и кокаин-основание 0.05 н. + кокаин-соль 0.005 н., рН равен 9.6.

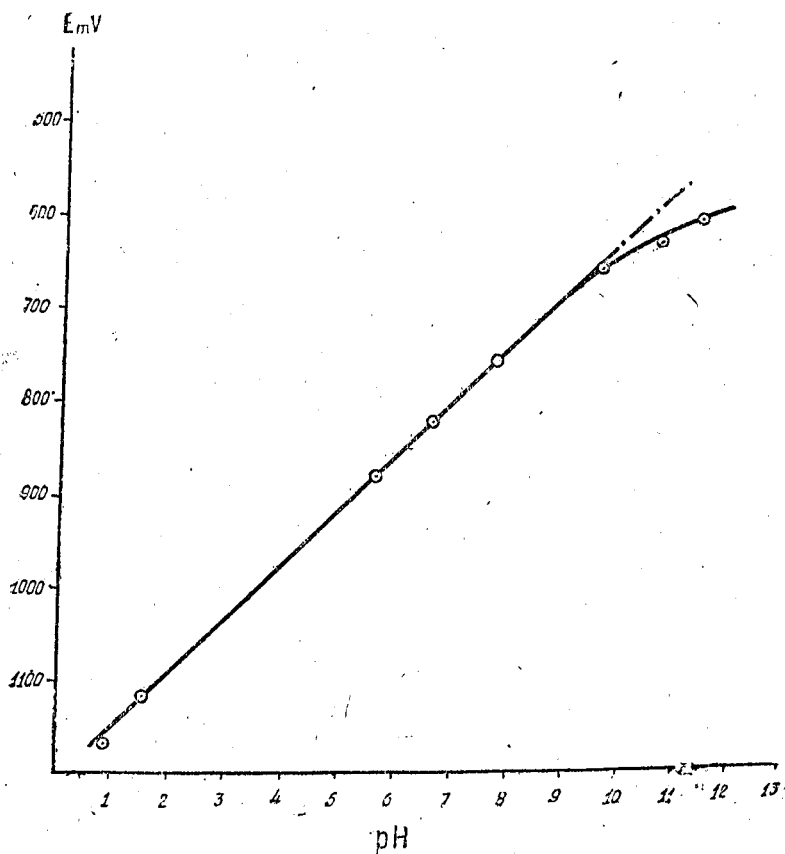


Рис. 5. Кривая калибровки электрода из стекла Юза в 90%-м метиловом спирте.

Спирт был очищен от альдегидов, осушен прокаленной известью и перегнан; отгон был собран в колбу в виде промывалки с краном, которая затем запаивалась. При всех операциях спирт предохранялся от контакта с влажным воздухом. рН кислых буферов был измерен хингидронным, а щелочных — водородным электродом в концентрационной цепи против стандарта — 0,1 молярной спиртовой соляной кислоты, рН которой, равный 1.56, был рассчитан, согласно данным Lucasse [6], для коэффициентов активности. Таким образом, в настоящем случае в качестве стандартного состояния были выбраны бесконечно разбавленные растворы в спирте, а не в воде.

Были прокалиброваны два типа электродов: вымоченные, как обычно, в воде и вымоченные в абсолютном спирте непосредственно по изготовле-

нии; сравнение этих двух типов электродов представляло интерес в отношении влияния среды на постоянство активности ионов в стекле. Цепь стеклянного электрода подверглась некоторому изменению; насыщенный каломельный электрод сравнения был заменен хингидронным в спиртовом растворе, состоящим из 0.01 н. HCl и 0.09 н. NaBr; последний, через ванночку с насыщенным спиртовым раствором бромистого калия и капиллярный контакт соединялся с измеряемым раствором. Внутрь стеклянного электрода, как и раньше, был налит водный раствор Вейбеля. Электрод во время калибровки вставлялся в сосуд на каучуковой пробке. Измерение по сравнению с обычным представляет большие затруднения, очевидно вследствие значительного сопротивления раствора, потенциал колеблется и установление

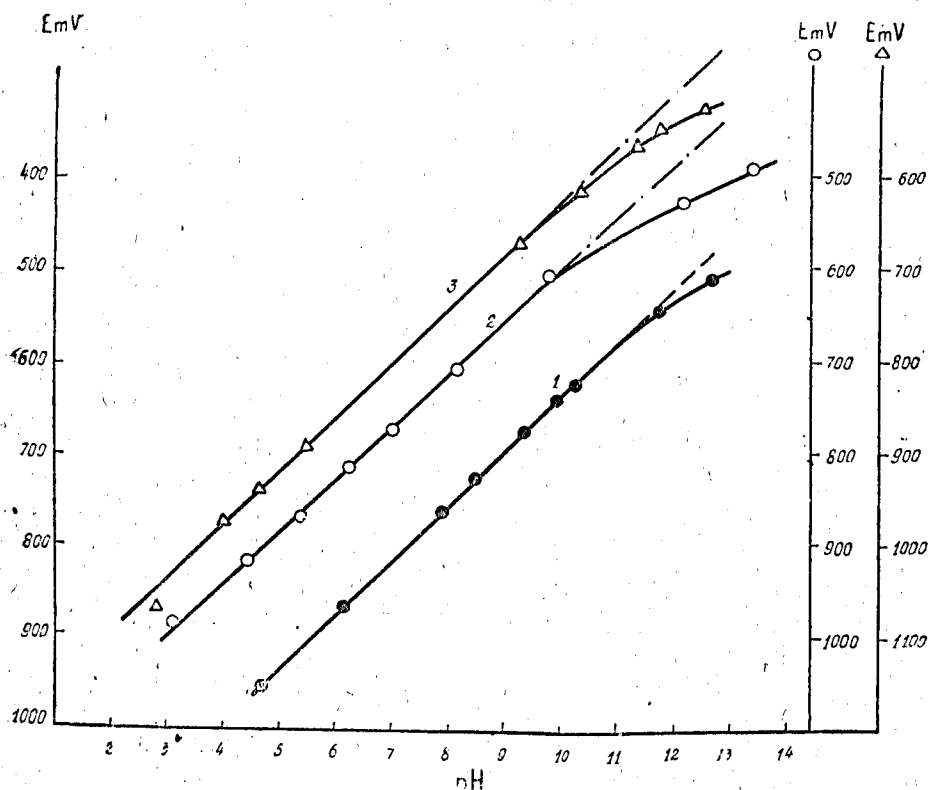


Рис. 6. Кривая калибровки электрода из стекла Юза.

1 — в воде; 2 — в 50%-м ацетоне; 3 — в 70%-м ацетоне.

его замедлено. Для обоих типов электродов кривая калибровки совершенно идентична (поэтому здесь мы приводим лишь одну из них на рис. 2): это обстоятельство говорит о том, что активность ионов в стекле постоянна, независимо от среды, в которую они погружены. Наше предположение подтверждается еще и тем, что для опытов, проведенных с одним и тем же электродом на протяжении небольшого отрезка времени и в одинаковой цепи, потенциал стеклянного электрода одинаков для одного и того же значения pH в различных средах, если не считать небольших колебаний за счет изменения нулевого потенциала. Так, напр., для стекла Юза потенциал стеклянного электрода при pH 5 равен в воде 938 мВ, 95%-м этиловом спирте 936 мВ (рис. 2). Для серии кривых, полученных с другим электродом Юза при pH 5 потенциал в воде 918 мВ, в 90%-м метиловом спирте 922 мВ. Для стекла „Эльдаф“ в водных растворах при pH, равном 5, потенциал 937 мВ, в 85%-м спирте 930 мВ, в 95% — 938 мВ (рис. 3).

Во всех исследованных концентрациях спирта стеклянный электрод работает безотказно. Что касается ошибок, то при сравнении поведения какого-либо стекла в неводных смесях различной концентрации прежде всего бросается в глаза одна общая черта: чем выше содержание спирта, тем раньше начинаются отклонения. Так, стекло Юза, ошибки которого в воде наступают около $pH=10.2$, дает заметные отклонения в 85%-м спирте при $pH=9.4$, в 95%-м спирте при $pH=9.2$, причем при $pH=10$ величина отклонения, приблизительно равная для обеих концентраций спирта, составляет около 10 мВ. В абсолютном алкоголе отклонения заметны при

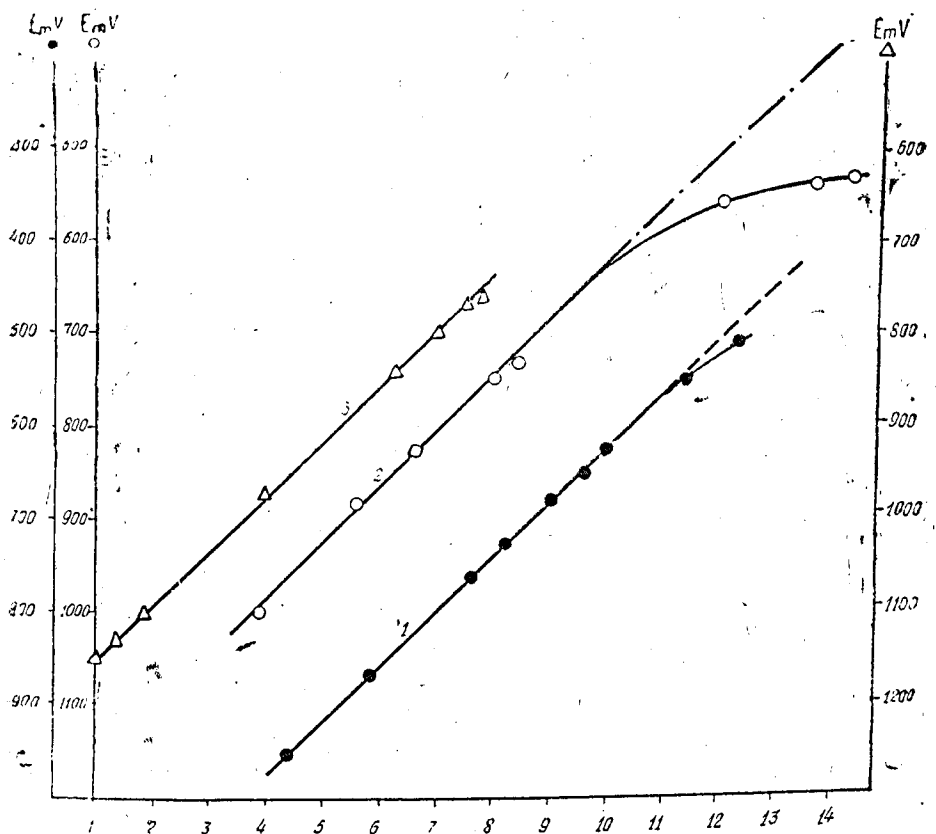


Рис. 7. Кривые калибровки электрода из стекла „Эльдаф“.

1 — в воде; 2 — в 70%-м ацетоне; 3 — в 90%-м ацетоне.

$pH=8.4$. Для стекла „Эльдаф“ повторяется аналогичная картина: если в воде отклонения наблюдаются выше $pH=11$, то в 85%-м спирте их можно заметить при $pH=9.7$, причем при $pH=10$ величина отклонения составляет около 5 мВ, в 95%-м спирте отклонения заметны при $pH=9.4$ и при $pH=10$ составляют около 10 мВ (рис. 3).

Сравнение исследуемых трех сортов стекла в одной и той же среде, напр. в 95%-м этиловом спирте, показывает, что по длине прямолинейной части характеристики они располагаются, как в воде. Область прямолинейности простирается до наибольших значений pH у стекла „Эльдаф“, за ним следует стекло Юза, что ясно и из вышеприведенных цифр; значительно раньше наступают отклонения у магниального стекла — около $pH=8.5$ (рис. 4).

Далее мы исследовали поведение стеклянного электрода в 90%-м (по весу) метиловом спирте. Метиловый спирт (синтетический) был очищен от

ацетона бисульфитом натрия и нейтрализован поташом; в результате перегонки был получен 98%-й метиловый спирт, из которого был получен 90%-й раствор 0.069 н. соляной кислоты. Прокалиброванные методом титрования электроды из стекла Юза дают прямую до значений рН около 9.2 (рис. 5).

В 50 и 70%-м (по объему) ацетоне были прокалиброваны путем титрования 0.05 н. уксусной кислоты электроды из стекла Юза и „Эльдаф“; начало отклонений калибровочной кривой, как это явствует из рис. 6, лежит для стекла Юза около $\text{pH} = 9.6$ в 50%-м и около $\text{pH} = 9.2$ в 75%-м ацетоне; для стекла „Эльдаф“ — около $\text{pH} = 9.8$ в 70%-м ацетоне (рис. 7).

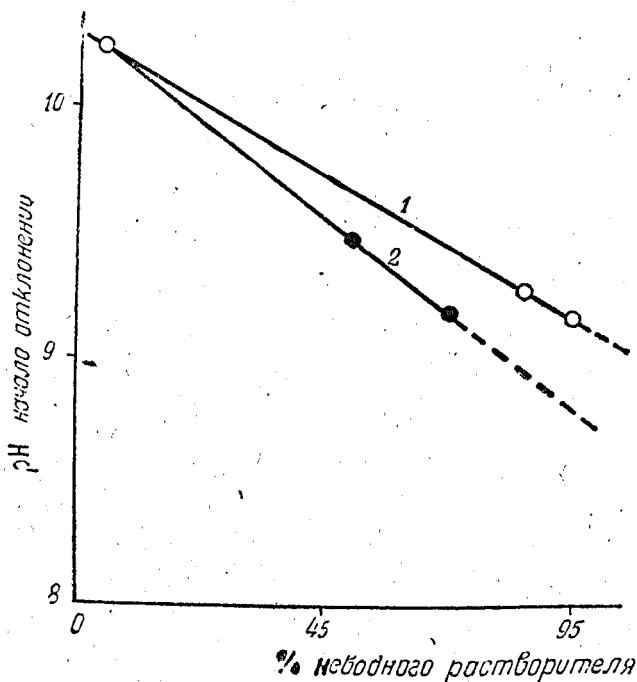


Рис. 8. Зависимость рН начала отклонений кривой калибровки электрода из стекла Юза от процентного содержания неводного растворителя.

1 — этиловый спирт; 2 — ацетон.

Что касается более высоких концентраций ацетона, то мы были лимитированы растворимостью солей и едкого натра; поэтому для 90%-го ацетона мы должны были прибегнуть к титрованию по вытеснению 0.01 н. HCl 0.02 н. ацетатом натрия, что дает максимальное значение $\text{pH} = 7.7$; в этих пределах кривая калибровки для электрода из стекла „Эльдаф“ проходит практически прямолинейно (рис. 7).

Из сопоставления экспериментальных данных следует, что влияние неводного растворителя во всех случаях аналогично: оно сводится к укорачиванию прямолинейной части характеристики, причем, чем выше содержание неводного растворителя, тем при меньшем рН наступают отклонения. Если построить график зависимости рН начала отклонений от процентного содержания растворителя, получим прямую. Из графика (рис. 8) следует, что ошибки для ацетона при одинаковом процентном содержании больше, чем для спирта. Пользуясь этим графиком, можно установить для стекла Юза начало отклонений для любого процентного содержания спирта и ацетона.

ВЫВОДЫ

1. Проведена калибровка электродов из трех сортов стекла в смесях этилового спирта с водой следующих концентраций: 85% и 95% (по объему) и в абсолютном спирте.
2. Проведена калибровка стеклянных электродов из стекла Юза и „Эльдаф“ в ацетоноводных смесях следующих концентраций: 50%, 70% и 90% (по объему).
3. В 90%-м (по весу) метиловом спирте прокалиброван электрод из стекла Юза.
4. Исследование показало полную пригодность стеклянного электрода для измерений pH в неводных растворах. Единственным эффектом влияния неводного растворителя является сокращение области прямолинейности, тем более значительное, чем выше содержание неводного растворителя. Так, для стекла Юза в воде отклонение начинается около $\text{pH} = 10.2$, в 85%-м спирте около $\text{pH} = 9.4$, в 95%-м около $\text{pH} = 9.2$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. Dole, J. Am. Soc., 54, 3095 (1932). — [2] D. Mac-Innes and D. Belcher, J. Am. Soc., 53, 3315 (1931). — [3] Н. А. Измайлов и М. А. Бельгова — ЖОХ, 8, 1873 (1938). — [4] А. Пасынский. Зав. лаборат., 8, 869-871 (1939). — [5] Britton, J. Chem. Soc., 1936, 485. — [6] W. Lucasse. Z. phys. Ch., 121, 254 (1926).

Поступило в Редакцию

7 мая 1941 г.

THE BEHAVIOUR OF THE GLASS ELECTRODE IN NON-AQUEOUS MEDIA

II. A STUDY IN THE ETHANOL-AQUEOUS, METHANOL-AQUEOUS ACETONE-AQUEOUS MEDIA

N. A. Izmaylov and T. F. Frantzevitch-Zabludovskaya

Summary

1. Electrodes from three kinds of glass have been calibrated in mixtures of water with the following concentrations of ethyl alcohol: 85 and 95% (by volume) and in absolute alcohol.

2. Glass electrodes, from the glass „Uza“ and „Eldaf“ have been calibrated in acetone-aqueous mixtures of the following concentrations: 50, 70, 90% (by volume).

3. An electrode from the glass „Uza“ has been calibrated in 90% (by weight) methyl-alcohol.

4. This investigation has demonstrated the complete suitability of the glass electrode for measuring pH in non-aqueous solutions. The only effect of the influence of a non-aqueous solution narrowing of the region rectilinearity which is the more considerable, the higher the content of the non-aqueous solvent: thus for the glass „Uza“ the deviation begins for water at pH about 10.2; in 85% alcohol — at pH about 9.4 and in 95% alcohol — at pH about 9.2.