

## ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СУРЬЯНОГО ЭЛЕКТРОДА.

Г. П. Авсеевич и И. И. Жуков.

Из лаборатории коллоидной химии ЛГУ.

Настоящая статья содержит несколько дополнительных данных к ранее нами опубликованной<sup>1</sup> методике измерения концентрации водородных ионов при помощи сурьмяного электрода, в главной же своей части посвящена температурному коэффициенту сурьмяного электрода.

Прежде всего, нам казалось интересным исследовать вопрос, нельзя ли добиться лучших результатов в отношении устойчивости потенциалов, если при изготовлении электродов путем электролиза растворов треххлористой сурьмы заменить применявшийся нами ацетон, каким-либо иным растворителем. Для этой цели были испробованы растворы  $SbCl_3$  в ряде растворителей, по преимуществу с значительной диэлектрической постоянной.

Наблюдение над очень большим числом электродов (за время нашей работы пришлось изготовить и испытать много сот сурьмяных электродов) показало нам, что природе поверхности их приходится придавать очень большое значение. Устойчивый потенциал наблюдается только в том случае, если сурьма выделяется в виде сероватого матового слоя. Во всех тех случаях, когда электроды получаются почему-либо с гладкой поверхностью, они не дают, как правило, устойчивого потенциала.

Опыт показал, что при электролизе раствора  $SbCl_3$  в ацетонитриле или муравьиной кислоте на платиновой проволоке, покрытой тончайшим слоем электролитически осажденной ртути, сурьма выделяется в виде гладкого блестящего слоя. Подобного рода электроды не давали устойчивого потенциала. Равным образом, неустойчивый потенциал давали электроды, изготовленные путем выделения сурьмы из раствора треххлористой сурьмы в нитробензоле, хотя при этом электроды и обладали серым цветом, но в отличие от полученных из ацетонового раствора имели гладкую с металлическим блеском поверхность.

Несколько лучшие результаты были получены с раствором  $SbCl_3$  в бензальдегиде, из которого сурьма выделяется, образуя матовую поверхность. Однако и эти электроды не давали удовлетворительных результатов и только после сохранения в воде через сутки они при помещении в буферный раствор стали показывать соответствующий потенциал. В качестве растворителя был

<sup>1</sup> Ж. Физ. Хим. 1, 99 (1930); Zts. f. Elektroch. 35, 351 (1929).

испробован также метиловый спирт. Из раствора в метиловом спирте (хорошо проводящего ток в отличие от вышеуказанных растворов) сурьма всегда выделялась, образуя прекрасную серебристо-матовую поверхность. При рассматривании электродов, полученных электролизом из ацетона или метилового спирта они кажутся не вооруженному глазу обладающими тонко-кристаллической поверхностью. Однако при увеличении в 200—400 раз поверхность их оказывается покрытой мельчайшими бугорками, не имеющими выраженных кристаллических граней, а являющимися скорее закругленными. Несмотря на чрезвычайно равную матовую поверхность электроды полученные из метилового спирта тем не менее почему-то уступают в отношении воспроизводимости электродам, изготовленным путем электролиза ацетонового раствора. Таким образом для изготовления сурьмяных электродов по описанному нами методу наилучшим растворителем приходится пока считать ацетон.

В предыдущем сообщении нами указывалось на то, что при электролизе  $SbCl_3$  в ацетоне<sup>1</sup> не всегда получаются электроды, которые сразу же давали бы при проверке на буферном растворе с определенным рН надлежащий потенциал. Кратковременного кипячения их в слабом растворе соды, как указывалось, обычно бывает достаточно для того, чтобы они начали вести себя нормальным образом.

За время дальнейшей работы нам удалось найти еще один способ исправления неудачных электродов, дающий хорошие результаты и заключающийся в обработке сурьмяного электрода кислородом при электролизе подкисленной серной кислотой воды. Для этой цели в стаканчик с подкисленной ( $H_2SO_4$ ) водой в качестве анода помещают подлежащий исправлению сурьмяный электрод, в качестве катода—платиновую проволочку и ведут в течении нескольких минут электролиз. При напряжении в 4 V, если электроды имеют обычный размер (диаметр проволочки 0,3—0,5 мм, длина 0,5—1 см), ток сначала получается порядка нескольких мА, а затем быстро спадает до 0,5—1,0 мА. Такое падение силы тока может до известной степени служить указанием на правильное покрытие электрода сурьмой, так как в случае неполного покрытия электрода сурьмой подобного спадения тока не происходит. Спадение тока в первом случае вероятнее всего находит себе объяснение в образовании тонкой поверхностной пленки окислов сурьмы.

После этих небольших методических замечаний мы перейдем к основному вопросу настоящей статьи, а именно к вопросу о температурном коэффициенте сурьмяного электрода.

По этому вопросу до последнего времени не существовало точных указаний, те же сведения, которые имелись в литературе, были довольно разноречивы.

Так R. Brinkman и F. I. I. Buytendyk<sup>2</sup> указывают, что при применении их электродов, полученных осаждением сурьмяной черни на платине

<sup>1</sup> Растворы  $SbCl_3$  в ацетоне приобретают вскоре темнубурый цвет, но это не препятствует их применению для получения электродов в течении длительного промежутка времени. Та же картина потемнения растворов наблюдалась и в случае других указанных растворителей за исключением метилового спирта.

<sup>2</sup> Biochem. Zts. 199, 387 (1929).

из раствора  $\text{SbCl}_3$  в целлоидинном лаке, пара сурьмяный — 1-норм. каломельный электрод дает значительное изменение Э. Д. С. с изменением температуры. На  $1^\circ$  это изменение составляет  $\pm 0,5 \text{ mV}$ . С другой стороны, Вегер и Montillon<sup>1</sup> считают, что температурный коэффициент сурьмяного электрода незначителен. Такое неопределенное положение вопроса и послужило поводом к настоящей работе. опыты по определению температурного коэффициента сурьмяного электрода велись следующим образом.

Был произведен ряд определений рН в буферных растворах в интервале от рН = 2,2 до рН = 9. При температуре  $7^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $25^\circ$  и  $30^\circ$ , причем каждое определение производилось, с одной стороны, при помощи пары сурьмяной — 1 норм. каломельный электрод, с другой стороны, водородный — 1 норм. каломельный электрод. Каждая точка представляет собою среднее из 3—4 определений, причем менялись как растворы, так и электрод. Во избежание каких-либо недоразумений здесь следует оговориться, что мы не вводили каких-либо поправок на температурный коэффициент водородного электрода, иными словами, мы принимали, что потенциал водородного электрода при давлении водорода в одну атмосферу в гипотетическом растворе, нормальном в отношении ионов водорода равен нулю при всех температурах.<sup>2</sup>

Все измерения велись в водяном термостате, снабженном электрическим подогреванием и механической мешалкой.

В первом нашем сообщении уже указывалось, что потенциал сурьмяного электрода при сильных сотрясениях изменяется, но в покое, вновь быстро возвращается к прежней величине. Равным образом наблюдается сдвиг потенциала и при протекании измеряемой жидкости. Механическое перемешивание в том, что те незначительные сотрясения, которые вызываются работой мешалки не сказываются заметным образом на величине потенциала сурьмяного электрода.

Какими процессами, происходящими на границе между электродом и измеряемой жидкостью обуславливается такое временное изменение потенциала при сотрясениях (где почти с уверенностью можно говорить о прямой пропорциональности между величиной сотрясения и величиной отклонения потенциала) сказать с определенностью весьма трудно.

Каждое измерение производилось не менее чем через час после установки в термостате определенной температуры для того, чтобы обеспечить в измеряемой паре температурное равновесие.

В отношении температуры верхним пределом при изучении температурного коэффициента в наших опытах является  $30^\circ$ , так как попытки измерения рН сурьмяным электродом до  $40^\circ$  показали, что уже при  $33$ — $35^\circ$ , последний начинает вести себя ненормальным образом, а именно ЭДС начинает чрезмерно возрастать. Часто наблюдалось, что такое неправильное возрастание ЭДС возможно устранить, если электроды, вынутые на некоторое время из раствора подсушить на воздухе и вновь погрузить в измеряемый раствор, или, как

<sup>1</sup> Amer. Elektrochem. Soc. May, 1929, p. 290.

<sup>2</sup> W. M. Clark. «The Determination of Hydrogen Ions», 1928, p. 257.

выше указывалось, электролитически обработать кислородом. Повидимому при более высоких температурах происходит растворение с поверхности сурьмы пленки окислов, обуславливающих установку определенного потенциала, и для того чтобы получить последний требуется вновь восстановить пленку.

В отношении концентрации водородных ионов пределом для наших электродов, повидимому являются растворы с  $\text{pH} = 3,0$ . В буферном растворе, составленном по Кларку и Лебсу из 0,2 мол. растворов  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$  и имевшем  $\text{pH} = 2,2$  наши электроды уже не всегда давали устойчивый потенциал, причем и здесь также было замечено, что обработанные электролитически кислородом электроды дают более устойчивое значение потенциала. Кроме того, в отличие

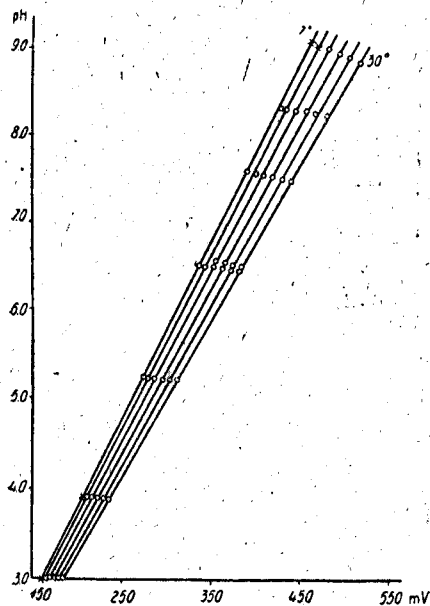


Рис. 1.

от буферных растворов с более высоким  $\text{pH}$ , где, как правило, установка постоянного потенциала идет со стороны меньших значений ЭДС, постепенно увеличиваясь, здесь, наоборот, такая установка идет со стороны больших значений, постепенно снижаясь до надлежащей величины. Равным образом, возрастание ЭДС с поднятием температуры, наблюдаемое в паре сурьмяный электрод — 1-норм. каломельный, в столь кислом буфере значительно больше, нежели в буферах с более высоким  $\text{pH}$ . Для буферов же,  $\text{pH}$  которых лежит между 3 и 9 наблюдается вполне определенная закономерность, выражающаяся в том, что в этом интервале по мере возрастания  $\text{pH}$  — возрастает и приращение ЭДС с поднятием температуры на одну и ту же величину.

Если нанести по ординатам  $\text{pH}$ , а по абсциссам ЭДС, то для различных температур получается пучок прямых, расходящихся узким веером, как это можно видеть на рис. 1. Ниже  $\text{pH} = 3$ , в данном случае равное  $\text{pH} = 2,2$ , точки, отвечающие температуре  $7^\circ$ ,  $10^\circ$  и  $15^\circ$ , ложатся на тех же прямых. Постепенное же поднятие температуры выше  $20^\circ$  влечет за собой искривление прямых в сторону увеличения ЭДС. Возможно, что в такой достаточно кислой среде при температуре выше  $20^\circ$  уже идет химический процесс, влияющий на потенциал электрода. На рисунке помещен интервал, в котором наблюдалась совершенно прямолинейная зависимость ЭДС от  $\text{pH}$  буфера для ряда температур, причем для каждой температуры эта зависимость может быть выражена уравнением некоторой прямой. Нижние точки этих прямых даны ацетатным раствором, имеющим при  $15^\circ\text{C}$   $\text{pH} = 3,00$ . Данные приводимых ниже таблиц показывают, с одной стороны, изменение  $\text{pH}$  буферов в зависимости от температуры (на основании измерения водородным электродом), с другой стороны, изменение ЭДС цепи сурьмяной — 1-норм. каломельный электрод в тех же буферах и при тех же температурах.

Средние значения ЭДС, измеренных при различных температурах для

каждого буферного раствора, наносились по абсциссам осей координат, по ординатам же были взяты температуры. Здесь наблюдается простая линейная зависимость ЭДС от температуры. С увеличением температуры возрастает и ЭДС. Экспериментально полученные точки ложились на графике в довольно

Т А Б Л И Ц А 1.  
Ацетатный буфер, рН = 3,00 (15°)

Температура	рН по водор. электр.	ЭДС цепи сурьм.-каломел. электрод в mV		Разн. в mV
		средн. из наблюд.	по графику	
7	3,00	—	160,0	—
10	2,99	163,3	163,3	0,0
15	3,00	168,0	169,0	1,0
20	3,00	174,5	174,6	0,1
25	2,99	181,4	180,2	1,2
30	3,00	187,5	185,8	1,7

Т А Б Л И Ц А 2.  
Ацетатный буфер, рН = 3,89 (15°)

Температура	рН по водор. электр.	ЭДС цепи сурьм.-каломел. электрод в mV		Разн. в mV
		средн. из набл.	по графику	
7	3,92	—	205,8	—
10	3,90	209,5	209,8	0,3
15	3,89	216,1	216,3	0,2
20	3,90	223,8	223,0	0,8
25	3,89	229,9	229,6	0,3
30	3,88	234,0	236,2	2,2

Т А Б Л И Ц А 3.  
Ацетатный буфер, рН = 5,22 (15°)

Температура	рН по водор. электр.	ЭДС цепи сурьм.-каломел. электрод в mV		Разн. в mV
		средн. из набл.	по графику	
7	5,24	273,5	273,5	0,0
10	5,23	279,3	278,8	0,5
15	5,22	287,3	287,4	0,1
20	5,22	295,6	296,0	0,4
25	5,22	304,7	304,7	0,0
30	5,22	314,0	313,5	0,5

близких пределах от прямой, которая проводилась через них как некоторая средняя. В помещенных ниже таблицах приводятся эти величины как экспериментально найденные, так и взятые по графику, а также и разница между ними.

Т А Б Л И Ц А 4.  
Ацетатный буфер, рН = 6,50 (15°).

Темпе- ратура	рН по во- дор. электр.	ЭДС цепи сурьм- каломел. электрод в mV		Разн. в mV
		средн. из набл.	по графику	
7	6,51	343,0	343,0	0,0
10	6,51	348,6	348,2	0,4
15	6,50	357,7	357,0	0,7
20	6,48	365,2	365,6	0,4
25	4,47	373,2	374,3	0,1
30	6,44	381,8	383,0	1,2

Этот ацетатный буфер, имеющий рН = 6,50, также как и первый (рН = 3,00), едва ли заслуживает название буфера, так как он почти не обладает буферными свойствами. Для сравнения были проделаны опыты с близким по рН, но различным по составу, фосфатным буфером:

Т А Б Л И Ц А 5.  
Фосфатный буфер, рН = 6,57 (15°).

Темпе- ратура	рН по во- дор. электр.	ЭДС цепи сурьм- каломел. электрод в mV		Разн. в mV
		средн. из набл.	по графику	
15	6,57	358,0	358,0	0,0
20	6,54	366,8	367,3	0,5
25	6,52	376,6	376,6	0,2
30	6,51	386,0	386,0	0,0

Т А Б Л И Ц А 6.  
Фосфатный буфер, рН = 7,55 (15°)

Темпера- тура	рН по во- дор. электр.	ЭДС в цепи сурьм- каломел. электрод в mV		Разн. в mV
		средн. из набл.	по графику	
7	7,60	401,1	399,2	1,9
10	7,58	406,2	405,0	1,2
15	7,55	414,7	414,6	0,1
20	7,54	424,3	424,0	0,3
25	7,51	433,4	433,6	0,2
30	7,50	443,1	443,1	0,0

ТАБЛИЦА 7.  
Фосфатный буфер, рН = 8,29 (15°).

Температура	рН по водород. электр.	ЭДС в цепи сурьм-каломел. электрод в mV		Разн. в mV.
		средн. из набл.	по графику	
7	8,32	434,0	434,0	0,0
10	8,31	440,2	440,2	0,0
15	8,29	450,6	451,1	0,5
20	8,29	462,4	462,0	0,4
25	8,27	472,1	473,0	0,9
30	8,26	483,8	484,0	0,2

И наконец, фосфатный буфер с бурой и щавелевой кислотой, имеющий рН = 9,01.

В нем по техническим причинам не были произведены измерения ниже 15° и поэтому в таблице для 7° и 10° приводятся величины взятые экстраполированием (на рис. 1 обозначены ×).

ТАБЛИЦА 8.

Температура	рН по водород. электр.	ЭДС цепи сурьм-каломел. электрод в mV		Разн. в mV.
		средн. из набл.	по графику	
7	9,10	—	470,0	—
10	9,05	—	476,8	—
15	9,01	488,5	488,6	0,1
20	8,95	499,7	500,2	0,5
25	8,89	511,6	511,8	0,2
30	8,88	524,1	524,0	0,1

Выше указывалось, что для каждой температуры можно по приведенным в таблицах данным найти прямолинейную зависимость ЭДС от рН раствора в виде уравнения некоторой прямой:

$$E_{\text{набл.}} = E_0 + \beta \text{рН.}$$

Для температур, при которых велись опыты в настоящей работе, эти прямые, изображенные на рис. 1, имеют уравнения такого вида:

$$E_7 = 0,007 + 0,0512 \text{ рН}$$

$$E_{10} = 0,008 + 0,0520 \text{ рН}$$

$$E_{15} = 0,009 + 0,0533 \text{ рН}$$

$$E_{20} = 0,011 + 0,0548 \text{ рН}$$

$$E_{25} = 0,012 + 0,0561 \text{ рН}$$

$$E_{30} = 0,013 + 0,0575 \text{ рН}$$

Отсюда видно, что начальный член  $E_0$  так же как и  $\beta$  являются функцией температуры. Теперь, построив график зависимости члена  $E_0$  от температуры и несколько точнее определив его величины, получим:

$t^\circ$	$E_0$
7	0,0073
10	0,0080
15	0,0093
20	0,0105
25	0,0118
30	0,0130

Приняв во внимание эти исправленные значения члена  $E_0$ , величины  $\beta$  также будут несколько иные, но правда, они изменятся незначительно. Начальный же член  $E_0$ , как видно из последней таблицы его исправленных величин, будет меняться на 0,00025 при изменении температуры на  $1^\circ$ . Температуру в этих случаях обычно принято считать в ту или другую сторону от  $18^\circ$ . При этой температуре  $E_0 = 0,010$ . Следовательно, член  $E_0$  можно изобразить, как функцию от температуры так:

$$E_0 = 0,010 + (t^\circ - 18) 0,00025.$$

Что же касается множителя  $\beta$ , то величина его, как и можно было ожидать, является также линейной функцией температуры и при изменении последней на  $1^\circ$  он будет меняться на 0,000275. Следовательно при  $18^\circ$  множитель  $\beta$  будет 0,0542 и вообще:

$$\beta_t = 0,0542 + (t^\circ - 18) 0,000275.$$

Окончательное выражение для рН при заданных температуре и ЭДС (если измерять по отношению к 1-норм. каломел. электроду) будет:

$$\text{pH} = \frac{E - 0,010 - (t^\circ - 18) 0,00025}{0,0542 + (t^\circ - 18) 0,000275} \quad (1)$$

Таков вид эмпирически найденной формулы. Здесь множитель  $\beta$  не отвечает при соответствующих температурах значениям  $\frac{RT \cdot 2,303}{F}$  водородного электрода.

Ради сравнения, имея формулу с поправками на температуру, можно было вычислить член  $E_0$  и  $\beta$  для разных температур, при которых вели свои опыты различные авторы. Если проверить, прежде всего, формулу  $E = 0,009 + 0,053 \text{ рН}$ , данную в первой части настоящей работы приближенно для  $14^\circ$ , то теперь получаем:  $E = 0,009 + 0,0531 \text{ рН}$ , т. е. наблюдается весьма незначительное отступление. Член же  $E_0$  совпадает совершенно. Прежде упоминалось, что в работах предыдущих исследователей, измерявших рН сурьмяными электродами, изготовленными не электролитическим способом, начальный член  $E_0$  значительно отклоняется от величины его найденной в настоящей работе. Причина этого различия остается пока еще невыясненной. Множитель  $\beta$  у K. W. Franke и I. I. Willaman, <sup>1</sup> формулой которых многие пользуются, равен 0,054 для  $25^\circ$ , тогда как по настоящей работе он должен быть 0,0561.

<sup>1</sup> Journ. Indust. Engin. Chem. 20, 87 (1928).

V. G. Lava и E. D. Narnedes,<sup>1</sup> работавшие при 26—29°, получили различные величины для множителя  $\beta$  в зависимости от того — в каких жидкостях велось измерение: для буферных растворов он был равен 0,055, а для сахарного сока 0,057.

Теперь, если рассчитать на более низкую (26°) и более высокую температуру (29°), то множитель  $\beta$  будет соответственно 0,0564 и 0,0572. Здесь, как можно видеть, величины, полученные Lava и Narnedes, сравнительно мало отличаются от величины, вычисленной по формуле данной в настоящей работе.

Б. П. Никольский и О. Н. Григоров<sup>2</sup> в своей работе по применению сурьмяного электрода к определению активной кислотности почв для электродов, изготовленных по нашему методу, пришли (при 20° и при измерении против насыщенного каломельного электрода) к следующему уравнению:

$$pH = \frac{E + 0,0275}{0,055}$$

находящемуся, в достаточном согласии с даваемым нами уравнением (см. ниже уравнение II).

Если пользоваться при измерениях насыщенным каломельным электродом, то необходимо сделать соответствующий пересчет.

Для этого, пользуясь величинами разницы потенциалов обоих электродов по отношению к 1-норм. водородному с их температурными поправками:

$$\begin{aligned} 1\text{-норм. кал. эл.} & \dots \dots \dots 0,2864 + 0,00024 (t - 18)^3 \\ \text{насыщ. кал. эл.} & \dots \dots \dots 0,2504 + 0,00065 (t - 18) \end{aligned}$$

имеем:

t°C	1-норм. к. э.	Насыщ. к. э.	$\Delta$
7	0,2890	0,2575	0,0315
10	0,2883	0,2556	0,0327
15	0,2871	0,2523	0,0348
20	0,2859	0,2491	0,0368
25	0,2847	0,2458	0,0389
30	0,2835	0,2426	0,0409

Эта разница  $\Delta$  между 1-норм. каломельн. электродом и насыщенным должна войти в начальный член  $E_0$  формулы  $E = E_0 + \beta pH$  и для цепи с насыщенным каломельн. электродом, следовательно, имеем:

$$E + \Delta = E_0 + \beta pH$$

или

$$E_{\text{набл.}} + \Delta - E_0 = \beta pH,$$

<sup>1</sup> The Philippine Agriculturist, Publ. by the College of Agricult. University of the Philippines. 17, № 7 (1928).

<sup>2</sup> Акад. с.-х. наук им. В. И. Ленина. Институт Агрочоведения, Труды ленинградск. лаборатории, выпуск 12 (новая серия) 1930 г.

<sup>3</sup> H. Britton. «Hydrogen Ions», p. 25.

где  $E_0$  — нач. член при работе с 1-норм. к. электродом. Теперь для различных температур разность  $\Delta - E_0$  будет иметь следующее значение:

$t^\circ$	$\Delta - E_0$
7	0,0242
10	0,0247
15	0,0255
20	0,0263
25	0,0271
30	0,0279

Как видно из приведенных значений, эта разность  $\Delta - E_0$  увеличивается на 0,00016 при поднятии температуры на  $1^\circ$  и при  $18^\circ \Delta - E_0 = 0,02598$ ; или, округляя, получаем 0,026. Следовательно для цепи сурьмяный электрод — насыщенный каломельный мы имеем:

$$\text{pH} = \frac{E + 0,026 + (t^\circ - 18) 0,00016}{0,0542 + (t^\circ - 18) 0,000275} \quad (11)$$

В настоящее время в нашей лаборатории ведется исследование условий применимости описанного нами электрода, главным образом в отношении отвлекающего влияния на него различных веществ.

Поступило в Редакцию  
26 декабря 1930 г.