

О ПРИМЕНИМОСТИ ВОДОРОДНОГО И ХИНГИДРОННОГО ЭЛЕКТРОДА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ¹

И. И. Жуков и И. Г. Ворохобин

Химическое отделение Научного ин-та имени П. Ф. Лесгафта

В литературе имеется значительный ряд работ по определению концентрации водородных ионов как в чистых органических растворителях, так и в смеси их с водою. Однако, не говоря об общей сложности этого вопроса, просмотр имеющихся данных показал нам, что нельзя вынести уверенности в том, что получаемые результаты не зависят в известной мере от применяемой методики.

Нас в частности заинтересовал вопрос, насколько совпадают между собою результаты, получаемые при помощи водородного и хингидронного электрода в водных буферных растворах в смеси с метиловым и этиловым спиртом, ацетоном и глицерином, а также сопоставление полученных при помощи этих электродов результатов с данными по стеклянному электроду.

Одним из поводов для этой работы послужили также те измерения концентрации водородных ионов в винах побережья Сев. Кавказа, которые были выполнены И. Г. Ворохобиным в лаборатории Анапской опытной станции.

Методика наших опытов была очень проста и заключалась в следующем. Приготавливались различные водные буферные растворы, которые разводились в равной мере водою или спиртом (соответственно ацетоном, глицерином), и в них параллельно производилось измерение рН при помощи водородного, а также хингидронного электрода. Для некоторых растворов параллельно были проведены измерения рН с стеклянным электродом.²

Во избежание потери спирта или ацетона опыты с водородным электродом производились в закрытом U-образном сосуде Michaelis'a с пузырьком водорода. Все опыты велись в водяном термостате с электрическим регулятором и мешалкой при 20°. Для определения э.-д. с. служили очень хорошая точно калиброванная линейка с проволокой из иридийстой платины и зеркальный гальванометр. Все измерения производились по отношению к обычному насыщенному каломельному электроду. Разность потенциала между насыщенным водным раствором KCl в агаровом ключе и буфером в смешанном растворителе не учитывалась, так как практически она является одинаковой в случае водородного и хингидронного электродов.

В нижеприводимых таблицах приведены данные для рН и величины э.-д. с. пар: буфер водный или с добавкой того или иного растворителя —

¹ При участии З. А. Мейер.

² Определения с стеклянным электродом были выполнены В. И. Парамоновой, которой мы выражаем свою благодарность.

насыщенный каломельный электрод. На ряду, для контроля, приводятся данные относительно зависимости рН от соответствующего разбавления буферов водою. Все приводимые данные получались нами по несколько раз для свежих растворов, причем оказалось, что для буферных растворов с добавкою этилового и метилового спирта, а также глицерина, потенциал весьма стоек, быстро устанавливается и хорошо воспроизводим с водородным и хингидронным электродом. Потенциал же хингидронного электрода в буфере с добавкой ацетона показывает малую устойчивость и воспроизводимость. В отношении водно-ацетоновых растворов буферов наши наблюдения расходятся с наблюдениями Pring'a,¹ Gray и Westrip'a,² производивших измерения рН в растворах, содержавших 90% ацетона и 10% воды, и получивших устойчивые и воспроизводимые результаты.

ТАБЛИЦА 1
Ацетатный буфер

	Водородный электрод						Хингидронный электрод				Стекланн. электр.
	1 М		0,1 М		0,01 М		1 М		0,1 М		1 М
	рН	mV	рН	mV	рН	mV	рН	mV	рН	mV	рН
уфер	4,51	510,8	4,53	512,0	4,56	513,7	4,54	189,6	4,55	189,1	4,54
с 4,58% C ₂ H ₅ OH ³	4,55	513,1	4,56	513,7	—	—	4,57	187,9	—	—	—
" 8,75% "	—	—	4,62	517,2	—	—	—	—	—	—	—
" 12,55% "	4,67	520,1	4,72	523,0	—	—	4,64	183,8	—	—	—
" 16,04% "	—	—	4,76	525,3	4,80	527,7	—	—	—	—	—
" 19,25% "	4,81	528,3	4,82	528,8	—	—	4,67	182,1	—	—	4,83
" 22,21% "	—	—	4,86	531,1	—	—	—	—	—	—	—
" 24,95% "	4,85	530,6	4,92	534,6	—	—	4,70	180,3	—	—	—
" 27,50% "	—	—	4,99	538,7	—	—	—	—	—	—	—
" 29,87% "	—	—	5,05	542,5	—	—	—	—	—	—	—
" 32,08% "	5,10	545,1	5,08	543,9	5,12	546,3	4,87	170,5	4,82	173,4	—
" 36,09% "	—	—	5,20	550,9	—	—	—	—	—	—	—
" 41,25% "	5,30	556,7	5,31	557,3	—	—	5,06	159,4	—	—	—
" 45,59% "	—	—	5,47	566,6	—	—	—	—	—	—	—
" 48,12% "	5,47	566,6	5,53	570,1	—	—	5,16	153,6	5,14	154,8	5,51

На рис. 1 даны кривые для 1 М ацетатного буфера. Верхние кривые отвечают водородному и стеклянному электродам, нижняя кривая — хингидронному электроду.

ТАБЛИЦА 2
Влияние разбавления водою 0,1 М ацетатного буфера

Буфер	Водородный электрод рН
20 см ³ буфера + 5 см ³ H ₂ O	4,53
20 " " + 10 " "	4,50
20 " " + 15 " "	4,53
20 " " + 20 " "	4,56
	4,56

¹ Trans. Faraday Soc. 19, 705 (1924).

² Trans. Faraday Soc. 19, 705 (1924).

³ Объемные проценты чистого спирта.

ТАБЛИЦА 3

Фосфатный буфер

$1/15$ М $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 1/15$ М Na_2HPO_4

	Водородный электрод		Хингидронн. электрод	
	pH	mV	pH	mV
Буфер	5,08	543,9	5,05	160,0
с 8,75% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,20	550,9	—	—
" 19,25% "	5,37	560,8	5,24	149,0
" 24,95% "	5,66	577,6	—	—
" 32,08% "	5,79	585,2	5,38	140,9
" 41,25% "	5,93	593,3	—	—
" 48,12% "	6,07	601,5	5,65	125,2

ТАБЛИЦА 4

Влияние разбавления водой фосфатного буфера

Буфер		Водородный электрод pH
20 см ³ буфера	+ 5 см ³ H ₂ O	5,08
20 " "	+ 10 " "	5,06
20 " "	+ 20 " "	5,06
20 " "	+ 40 " "	5,10
		5,07

ТАБЛИЦА 5

Буфер Kolthoffa

0,05 М янтарной кислоты с 0,05 М буры

	Водородный электрод				Хингидронный электрод				Стеклый электрод
	0,05 М		1:10		0,05 М		1:10		0,05 М
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH
Буфер	4,61	516,6	4,73	523,6	4,63	184,4	4,73	178,6	4,67
с 4,58% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	4,79	527,0	4,69	180,9	4,77	176,3	—
" 8,75% "	—	—	—	—	4,72	179,2	—	—	—
" 12,55% "	4,81	528,2	—	—	—	—	—	—	—
" 16,04% "	—	—	4,95	536,3	4,79	175,1	4,83	172,8	—
" 19,25% "	4,91	534,0	—	—	—	—	—	—	5,00
" 22,21% "	—	—	5,06	542,7	4,84	172,2	4,89	169,3	—
" 24,95% "	5,05	542,5	—	—	—	—	—	—	—
" 27,50% "	—	—	—	—	4,87	170,5	—	—	—
" 32,08% "	5,23	552,6	5,34	559,0	4,93	167,0	4,99	163,5	5,30
" 41,25% "	5,49	567,7	5,58	572,9	5,06	159,4	5,16	153,6	—
" 48,12% "	5,66	577,6	5,88	590,4	5,19	151,9	5,21	150,7	5,80
" 77,00% "	6,73	639,8	—	—	5,70	122,2	—	—	—
" 82,50% "	6,96	653,1	—	—	6,04	102,5	—	—	—
" 86,62% "	7,02	656,6	—	—	6,27	89,1	—	—	—

ТАБЛИЦА 6

Влияние разбавления водю буфера по
Kolthoffy

	Водородный электрод	
	pH	mV
Буфер		516,6 520,7 522,4 523,6
1 : 5 H ₂ O	4,61	
1 : 7	4,68	
1 : 10	4,71	
	4,73	

ТАБЛИЦА 7

Фосфатный буфер Sørensen'a
 $\frac{1}{15}$ M KH₂PO₄ с $\frac{1}{15}$ M Na₂HPO₄

	Водородный электрод		Хингидронн. электрод	
	pH	mV	pH	mV
Буфер				1676,7
с 4,58% C ₂ H ₅ OH	4,89	532,9	4,92	—
" 8,75% "	4,94	535,8	—	—
" 12,55% "	5,05	542,5	—	—
" 19,25% "	5,14	547,4	—	—
" 24,95% "	5,31	557,3	5,04	160,6
" 32,08% "	5,41	563,1	—	—
" 41,25% "	5,55	571,2	—	—
" 48,12% "	5,77	584,0	—	—
	5,84	588,1	5,36	142,0

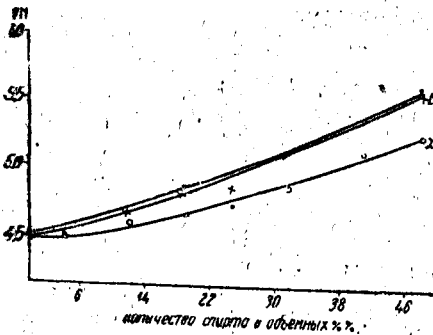


Рис. 1.

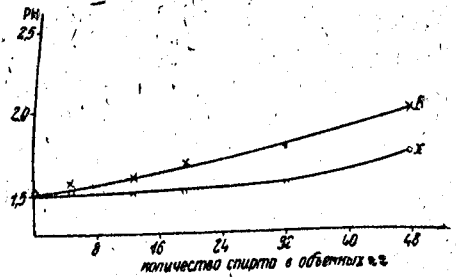


Рис. 2.

ТАБЛИЦА 8

Буфер Clark'a и Lubs'a

 $\frac{1}{5}$ M HCl + $\frac{1}{6}$ M KCl

	Водородный электрод		Хингидронн. электрод	
	pH	mV	pH	mV
Буфер				
с 4,58% C ₂ H ₅ OH	1,47	334,2	1,49	366,9
" 12,55% "	1,53	337,7	1,50	366,3
" 19,25% "	1,55	338,8	1,47	368,0
" 32,08% "	1,62	342,9	1,47	368,0
" 48,12% "	1,72	348,7	1,50	366,3
	1,95	362,1	1,67	356,4

ТАБЛИЦА 9

Буфер Kolthoffa

0,05 М янтарной кислоты с 0,05 М буры

	Водородный электрод		Хингидронн. электрод	
	pH	mV	pH	mV
Буфер	2,91	417,8	2,92	283,8
с 4,58% C_2H_5OH	2,93	419,0	2,95	282,0
• 12,55% "	3,02	424,2	3,00	279,1
• 19,25% "	3,09	428,3	3,03	277,4
• 32,08% "	3,35	443,4	3,15	270,4
• 48,12% "	3,64	460,3	3,35	258,8

ТАБЛИЦА 10

Щелочной буфер Palitzsch'a

$\frac{1}{5}$ М борной кислоты и $\frac{1}{20}$ М буры

	Водородный электрод	
	pH	mV
Буфер	9,00	771,7
с 4,58% C_2H_5OH	9,10	775,5
• 12,55% "	9,33	790,9
• 19,25% "	9,55	803,6
• 32,08% "	9,97	828,0
• 48,12% "	10,48	857,7

ТАБЛИЦА 11

Фосфатный буфер Sørensen'a

$\frac{1}{15}$ М KH_2PO_4 с $\frac{1}{15}$ М Na_2HPO_4

	Стекланный электрод	Хингидронный электрод	
	pH	pH	mV
Буфер	6,14	6,17	94,9
с 4,58% C_2H_5OH	—	6,23	91,5
• 12,55% "	6,41	6,34	85,1
• 19,25% "	6,56	6,43	79,8
• 32,08% "	6,86	6,58	71,7
• 48,12% "	7,26	6,77	60,1

ТАБЛИЦА 12
Буфер Kolthoff'a
0,05 М янтарной кислоты с 0,05 М буры

	Водородный электрод		Хингидронн. электрод	
	pH	mV	pH	mV
Буфер	4,61	516,6	4,63	184,4
20 см ³ буфера + 5 см ³ СН ₃ ОН	4,91	534,0	4,86	171,1
20 " " + 10 " "	5,16	548,6	4,91	168,1
20 " " + 20 " "	5,57	572,4	5,25	148,4

ТАБЛИЦА 13
Буфер по Palitzsch'y
 $\frac{1}{5}$ М борной кислоты и $\frac{1}{20}$ М бурой

	Водородный электрод	
	pH	mV
Буфер	9,05	774,6
20 см ³ буфера + 5 см ³ СН ₃ ОН	9,03	773,4
20 " " + 10 " "	9,14	779,8
20 " " + 20 " "	9,29	788,5

ТАБЛИЦА 14
Буфер Kolthoff'a
0,05 М янтарной кислоты с 0,05 М буры

	Водородный электрод		Хингидронн. электрод	
	pH	mV	pH	mV
Буфер	4,61	516,6	4,63	184,4
20 см ³ буфера + 2 см ³ С ₃ H ₈ O ₃	4,61	516,6	4,65	183,3
20 " " + 5 " "	4,63	517,8	4,59	186,7
20 " " + 10 " "	4,61	516,6	4,59	186,7
20 " " + 13 " "	4,62	517,2	4,56	188,5

ТАБЛИЦА 15
Фосфатный буфер по Sjrgensen'y
 $\frac{1}{15}$ М КН₂РО₄ с $\frac{1}{15}$ М Na₂HPO₄

	Водородный электрод		Хингидронн. электрод	
	pH	mV	pH	mV
Буфер	4,89	532,9	4,92	167,6
20 см ³ буфера + 2 см ³ СН ₃ СОСН ₃	5,19	550,3	4,89	169,3
20 " " + 5 " "	5,28	555,5	5,12	155,9
20 " " + 10 " "	5,61	574,7	Показание неустойчив.	
20 " " + 20 " "	5,90	591,6		

Рассмотрение сведенных в вышеприведенные таблицы результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Прибавление этилового и метилового спирта, а также ацетона к водным буферным растворам ведет к повышению рН как в кислой, так и в щелочной среде. Это находит себе объяснение в том, что прибавление указанных веществ ведет к уменьшению диэлектрической постоянной среды и к соответственному понижению константы слабых кислот, входящих в состав буферных смесей. В случае сильной кислоты (буфер Clark и Lubs, табл. 8) влияние добавки спиртов сказывается слабее.

Полученные результаты находятся в согласии с данными Michaelis'a и Mizutani.¹ Как в нашем, так и в их случае прибавление около 50 объемных процентов этилового спирта к буферным растворам с слабыми кислотами ведет за собою повышение, составляющее около 1 единицы рН.

2. Совершенно иная картина получается при прибавке глицерина (табл. 14). Измерение водородным электродом не обнаруживает изменения рН при прибавке больших количеств глицерина, измерение же хингидронным электродом дает незначительное отклонение в сторону обратную, чем при спиртах и ацетоне. Таким образом, можно принять, что добавка глицерина либо не действует, либо весьма мало понижает рН в буферных растворах. Эти данные интересно сопоставить с результатами, полученными J. M. Kolthoff'ом по влиянию тростникового сахара на константу диссоциации слабых кислот в водных растворах.² Как им было найдено, концентрация сахара до 1,5 молярной практически не влияет на константу диссоциации уксусной и лимонной кислот. Указывая на крайне малое влияние сахара на рН буферных растворов, Kolthoff говорит: „В буферных смесях рН главным образом определяется соотношением между кислотой и солью. Прибавление сахара, благодаря замещению части воды, повышает выраженную в молекулярных процентах концентрацию обоих компонентов в равной мере. Благодаря увеличению концентрации соли коэффициент активности анионов соли слегка понижается, что должно вести к небольшому повышению концентрации ионов водорода“. „В этом отношении сахар по своим функциям, как растворитель, может быть сравнен с водой. В соответствии с этим находится и тот факт, что сахар оказывает весьма небольшое понижающее действие на диэлектрическую постоянную воды“. „Разницу между одноосновными спиртами и сахаром следует повидимому приписывать большому содержанию полярных групп в последнем“.

Сказанное Kolthoff'ом относительно сахара, по нашему мнению, полностью приложимо и к глицерину.

3. Резко бросается в глаза разница в данных для буферных растворов, содержащих спирты и ацетон, получаемых при помощи водородного и хингидронного электродов. Величины рН, вычисляемые по хингидронному электроду, значительно ниже вычисляемых по водородному электроду, причем расхождение это увеличивается по мере увеличения концентрации спиртов или ацетона.

4. Данные, полученные со стеклянным электродом, довольно близко сходятся с данными для водородного электрода и сильно расходятся с данными для хингидронного электрода.

Как показала многочисленная проверка полученных нами результатов, такое расхождение между данными, полученными с водородным и хинги-

¹ Zts. physik. Ch. 116, 135, 350 (1925); 118, 318 (1925).

² J. M. Kolthoff. The influence of sucrose on the dissociation-constants of weak acids in aqueous solutions, Rec. Trav. Ch. Pays Bas., 48, 220 (1929).

дронным электродами, является постоянным, и кривые как для того, так и для другого хорошо воспроизводимы.

Разумеется, нас интересовал вопрос о причине этого расхождения. Сперва мы предположили, что быть может мы имеем дело с восстановлением хинона в гидрохинон под влиянием спирта и со смещением следовательно соотношения хинон: гидрохинон в хингидроне. Но такое предположение оказывается несостоятельным, так как частичное восстановление хинона должно было бы вести к более высоким значениям рН по сравнению с полученными с водородным и стеклянным электродами, а не к более низким.

Рассмотрение этого вопроса показало нам, что мы имеем дело с отсутствием налицо стольких установленных численно факторов, которые позволили бы вычислить указанную разницу, что мы решили пока опубликовать экспериментальную часть работы, и вернуться к возможному теоретическому объяснению наших наблюдений в дальнейшем, накопив для этого необходимый фактический материал.

Полученные нами данные заставляют нас думать, что при изменении в растворах, содержащих спирт или ацетон, следует пользоваться водородным, а не хингидронным электродом в виду близкого схождения результатов, получаемых со стеклянным и водородным электродами.

Настоящая работа выполнена при поддержке со стороны Комитета по химизации народного хозяйства СССР.

Поступило в Редакцию
21 апреля 1932 г.