

ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

III. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА КОНСТАНТУ СТЕКЛА

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

Лаборатория физической химии Украинского научно-исследовательского химико-фармацевтического института

Результаты исследования поведения стеклянного электрода в неводных средах, изложенные в предыдущем сообщении, показали, что начало отклонений кривой потенциал-рН от прямолинейности зависит от свойств среды, а именно, — чем больше в ней содержится неводного растворителя, тем раньше наступают отклонения.

На основании теории Никольского [1], мы предположили, что этот эффект влияния неводной среды обусловлен увеличением константы стекла, как это следует и из его уравнения:

$$E = E_0 + \partial \lg(a_{\text{H}^+} + K a_{\text{Na}^+}). \quad (1)$$

В приведенном уравнении E и E_0 — потенциал и нулевой потенциал стеклянного электрода K — константа обмена ионов [между стеклом и раствором, равная $\frac{a_{\text{H}^+ \text{ вод.}} a_{\text{Na}^+ \text{ стекл.}}}{a_{\text{H}^+ \text{ стекл.}} a_{\text{Na}^+ \text{ вод.}}}$; a_{H^+} и a_{Na^+} — активности ионов.

Основываясь на том, что потенциал стеклянного электрода остается постоянным в различных средах при одинаковой активности ионов водорода (при условии выбора одинакового стандартного состояния) и отсутствует зависимость потенциала от предварительной обработки стекла (вымачивания в воде или в неводном растворителе), мы предположили, что увеличение константы стекла вызывается только изменением отношения активности ионов водорода и натрия в неводной среде по сравнению с их отношением в воде (см. предыдущее сообщение). Экспериментальная проверка констант, предпринятая в настоящей работе, подтвердила справедливость наших предположений.

Мы определяли константу стекла Юза в воде, 90% метиловом спирте и в абсолютном этиловом спирте двумя методами [1, 2] по точке максимума калибровочной кривой и по кривой зависимости потенциала стеклянного электрода от рН при постоянной высокой концентрации ионов натрия.

Калибровочная кривая для воды и 90% метилового спирта была построена методом титрования. Для этого в обеих средах мы титровали рас-

творы соляной кислоты точно известной концентрации сначала менее крепким, затем, для получения высоких значений pH, очень крепким (около 5 н.) раствором едкого натра; концентрация щелочных растворов также была точно установлена.

Из кривой калибровки для водных растворов (рис. 1) явствует, что максимум лежит при $pH = 13.12$. Подставляя эту величину в уравнение, выведенное Никольским [1] для расчета по максимуму

$$pK_{\text{стекл.}} = -\lg K_{\text{стекл.}} = 2pH_{\text{макс.}} - pk_{\text{среды.}} \quad (2)$$

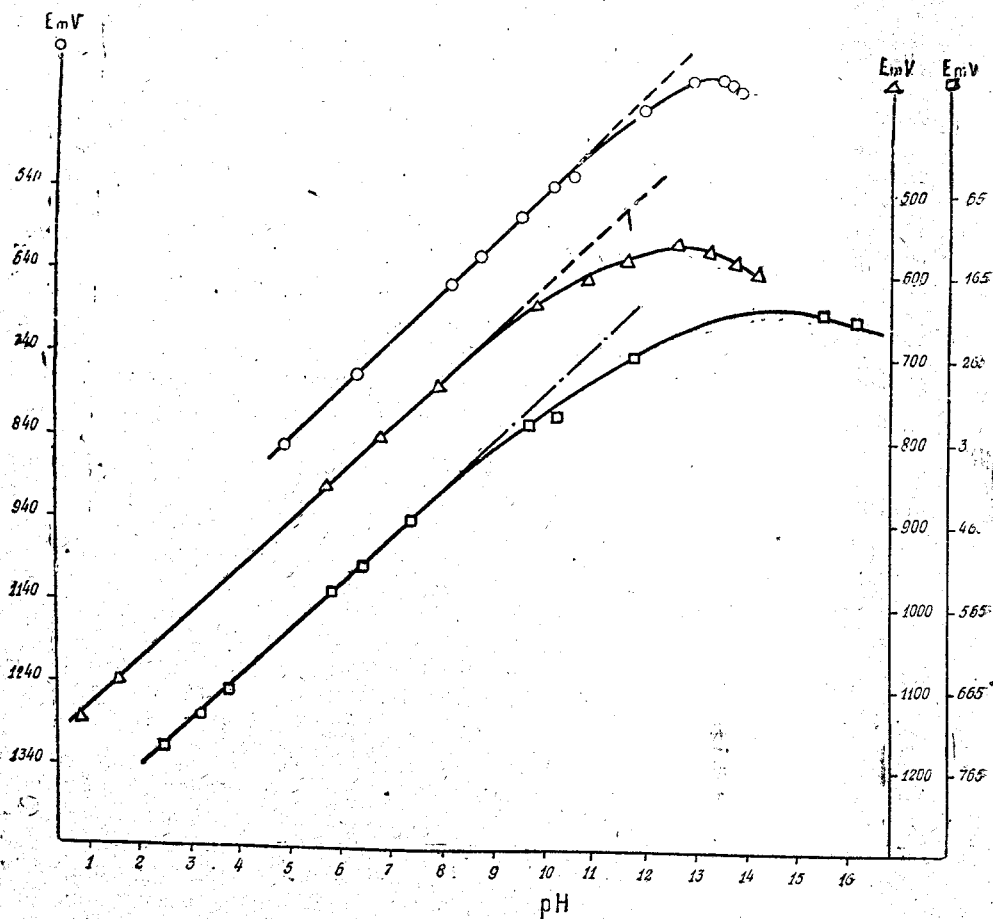


Рис. 1. Кривые калибровки электрода из стекла Юза.

○ — в воде; Δ — в 90% метиловом спирте; □ — в абсолютном этиловом спирте; пунктир — теоретическая кривая водородного электрода.

получим:

$$pK_{\text{стекл.}} = 2 \times 13.12 - 14.16 = 12.08$$

$$K_{\text{стекл.}} = 0.832 \cdot 10^{-12}$$

(титрование водных растворов проводилось при 18°).

Этот метод расчета Никольский характеризует, как приближенный; поэтому мы провели определение по второму, более точному методу. В этом случае в уравнении 1 значением a_{H^+} можно пренебречь и оно примет вид:

$$E = E_0 + 58 (\lg K + \lg a_{Na^+}). \quad (3)$$

Кривая калибровки в области высоких значений pH переходит в прямую, параллельную оси абсцисс, так как потенциал зависит только от a_{Na^+} , а последняя постоянна.

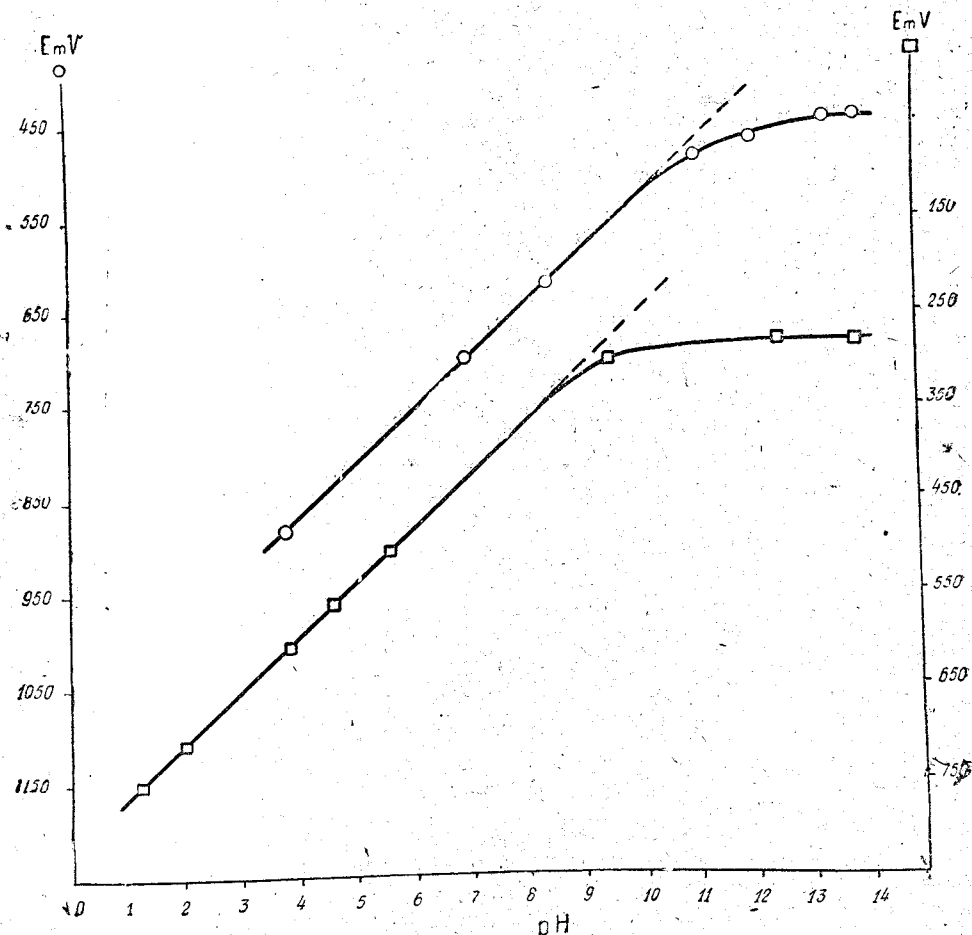


Рис. 2. Зависимость потенциала от pH-раствора при постоянной активности ионов натрия.

○ — в воде; □ — в абсолютном этиловом спирте.

Мы приготовили серию трехмолярных растворов хлористого натрия, забуференных при различных значениях pH; растворы со значением pH выше 13 состояли из NaOH и NaCl с общей молярностью 3. Измерение потенциала стеклянного электрода в этих растворах показывает, что потенциал после pH 13.5 остается постоянным и равным 456 mV (рис. 2). E_0 , найденный экстраполяцией кривой калибровки, равняется 1113 mV. Решая уравнение (3)

относительно логарифма K , получим

$$- \lg K_{\text{стекл.}} = pK_{\text{стекл.}} = \frac{1113 - 456}{58} + (1.2 \cdot 0.714 + 1.8 \cdot 0.812) = 11.62$$

$$K_{\text{стекл.}} = 2.399 \cdot 10^{-12}$$

Активность ионов натрия рассчитана, как суммарная активность для NaCl и NaOH. Последняя вычислена из концентраций каждого электролита (1.8 м NaCl и 1.2 м NaOH) и их коэффициентов активности, взятых при общей ионной силе 3 [3].

Для растворов в 90% по весу метиловом спирте характеристика электрода была получена методом титрования так же, как и для воды; электродом сравнения служил водородный электрод в растворе соляной кислоты; 0.05 в 90% метиловом спирте. Активность водородных ионов в таком растворе была подсчитана по данным Экерлефа [8] она оказалась равной 0.029, что дает отрицательное значение $\log$ активности 1.54. Таким образом, здесь в качестве стандартного состояния выбран бесконечно разбавленный раствор в 90% метиловом спирте. pH , соответствующий точке максимума оказался равным 13.2 (рис. 1).

Для расчета константы необходимо знать ионное произведение среды. Практически ионы водорода в растворе 90% метилового спирта можно считать гидратированными, что следует из константы обмена ионов водорода между метиловым спиртом и водой, подсчитанной Гольдшмидтом [4].

Кроме того, ионное произведение воды равно 10^{-14} (для 25°), а чистого метилового спирта $10^{-17.05}$ [5]: в связи с этим можно принять, что произведение ионов среды определяется произведением ионов воды, которое изменяется в меру изменения числа молей ее в метаноловодной смеси. Смесь содержит на 1000 г растворителя 100 г, т. е. 5.55 молей воды. Вследствие этого ионное произведение воды равно:

$$(H) \cdot (OH) = K_{\text{воды}} \cdot a_{\text{воды}} = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 5.55 = 10^{-15}$$

Константа стекла может быть рассчитана из известного уже уравнения:

$$pK_{\text{стекл.}} = 2pH_{\text{макс.}} - pK_{\text{среды}} = 2 \cdot 13.2 - 15 = 11.4$$

$$K_{\text{стекл.}} = 3.98 \cdot 10^{-12}$$

Для расчета константы стекла в абсолютном этиловом спирте мы воспользовались калибровкой электрода, по ряду буферных растворов, указанному в предыдущем сообщении, к которому было добавлено несколько щелочных буферов, чтобы получить максимум кривой (рис. 1). Последний соответствует $pH \sim 14.2$. Следовательно

$$pK_{\text{стекл.}} = - \lg K_{\text{стекл.}} = 14.2 \cdot 2 - 19.4 = 9$$

$$K_{\text{стекл.}} = 1.10^{-9}$$

Значение ионного произведения спирта 19.4 взято из работы Baggesgard-Rasmussen [7].

Полученное значение константы мы нашли нужным проверить, так как кривая в щелочной области построена по малому числу точек; проверка проведена, как и для водных растворов, при постоянной высокой концентрации ионов натрия. Для этого мы приготовили ряд буферных растворов, содер-

жавших одномолярный иодистый натрий. Потенциал стеклянного электрода с увеличением рН убывает до рН~12, и далее приближается к постоянной величине равной 282 *mV* (рис. 2). E^0 найден графически (как указывалось выше) и равен 836.5 *mV*. Ввиду отсутствия данных в литературе относительно активности одномолярного иодистого натрия в абсолютном этиловом спирте при комнатной температуре, мы вместо активности подставили в уравнение (3) истинную концентрацию ионов натрия. Последняя рассчитана по способу Вина [8] из уравнения

$$\frac{\Delta}{\Delta_{\infty}} = \alpha_* (1 - \beta \sqrt{\gamma \alpha_*}). \quad (4)$$

Здесь Δ и Δ_{∞} — эквивалентная электропроводность и электропроводность при бесконечном разбавлении.

α_* — истинная степень диссоциации,

γ — эквивалентная концентрация,

β — по Онзагеру [9], коэффициент, имеющий величину

$$\frac{0.816 \cdot 10^6}{|D_0 T|^{3/2}} z^2 + \frac{82.0}{|D_0 T|^{1/2} \Delta_{\infty} \eta_0} z,$$

где D_0 — диэлектрическая постоянная среды,

T — абсолютная температура,

η_0 — вязкость среды,

z — валентность иона.

Используя цифровые данные Вальдена [10], для электропроводности иодистого натрия в абсолютном спирте, мы рассчитали α_* для различных концентраций, решив уравнение Вина по способу Греффе [11]. Пригодность этого метода расчета истинной степени диссоциации мы проверили, подставив вычисленные значения α_* в уравнение Оствальда. Найденные значения K дали лишь незначительный ход (табл. 1). Значение α_* для одномолярного раствора иодистого натрия было найдено экстраполяцией кривой α_* — концентрация и равнялось 0.256. Подставляя это значение α_* в уравнение (3), получим:

$$pK_{\text{стекл.}} = \frac{836.8 - 282}{58} + \lg 0.256 = 8.8$$

$$K_{\text{стекл.}} = 1.58 \cdot 10^{-9}.$$

Оба значения константы хорошо сходятся между собой.

ТАБЛИЦА 1

Конц. NJ молярн.	α_*	K
0.10	0.3250	$1.57 \cdot 10^{-2}$
0.05	0.3859	$1.21 \cdot 10^{-2}$
0.02	0.5075	$1.05 \cdot 10^{-2}$
0.01	0.5703	$0.76 \cdot 10^{-2}$

Найденные значения констант стекла Юза в различных средах сопоставлены с началом отклонений в табл. 2. Из таблицы следует, что наши предположения о том, что в неводной среде отклонение наступает раньше в результате возрастания константы стекла, полностью оправдываются.

ТАБЛИЦА 2

Среда	pH нач. отклон.	K по макси- муму	K по сол. растворам	Среднее значение K
Вода	10.2	$0.832 \cdot 10^{-12}$	$2.40 \cdot 10^{-12}$	$1.616 \cdot 10^{-12}$
90% метиловый спирт .	9.2	$3.98 \cdot 10^{-12}$	—	—
Абс. этил. спирта . . .	8.2—8.3	$1 \cdot 10^{-9}$	$1.58 \cdot 10^{-9}$	$1.29 \cdot 10^{-9}$

Если, как указывалось выше, изменение константы стекла зависит лишь от активности ионов в среде, соотношение констант в двух различных средах будет определяться соотношением активности ионов водорода и натрия в этих средах.

$$\frac{K_{\text{вод.}}}{K_{\text{невод.}}} = \frac{a_{\text{H. вод.}}}{a_{\text{Na. вод.}}} \cdot \frac{a_{\text{Na. невод.}}}{a_{\text{H. невод.}}} = \frac{a_{\text{H. вод.}}}{a_{\text{H. невод.}}} : \frac{a_{\text{Na. вод.}}}{a_{\text{Na. невод.}}} \quad (5)$$

или в логарифмической форме:

$$\Delta pK_{\text{стекл.}} = \lg K_{\text{невод.}} - \lg K_{\text{вод.}} = \lg a_{\text{H. невод.}} - \lg a_{\text{H. вод.}} + \lg a_{\text{Na. вод.}} - \lg a_{\text{Na. невод.}} \quad (5a)$$

Подставим в это уравнение величины активностей и констант, соответствующие точке максимума кривых калибровки в воде и в 90% метиловом спирте.* Логарифм активности водородных ионов в воде и в 90% метаноле известен, так как известны pH максимума; — $\lg a_{\text{H. вод.}} = 13.12$ и $\lg a_{\text{H. мет.}} = 13.2$; активность ионов натрия легко определить, так как из хода титрования известны концентрации ионов натрия в точке максимума. Эта концентрация для водного раствора равняется 0.237 м, коэффициент активности найденный интерполяцией по данным, приведенным Тейлором [3], равен 0.72; таким образом, активность ионов натрия

$$0.237 \cdot 0.72 = 0.1708$$

и

$$\lg a_{\text{Na}} = \bar{1}.2325 = -0.7675.$$

В 90% метаноле суммарная молярность ионов натрия в точке максимума 0.0719. Коэффициент активности ионов натрия найден интерполяцией по данным Åkerlöf [6] и равен 0.362; отсюда активность ионов натрия:

$$0.0719 \cdot 0.362 = 0.026$$

и

$$\lg a_{\text{Na}} = \bar{2}.4155 = -1.5845.$$

* Константа для водных растворов измерена при 18°, в метаноле-водных — при 25°; однако, как можно заключить на основании работы Пчелина [12], константа стекла очень мало зависит от температуры в данном ее интервале.

Подставив цифровые значения в уравнение (5а), получим:

$$-11.4 + 12.08 = -13.2 + 13.12 - 0.7675 + 1.5845$$

$$0.68 \approx 0.74.$$

Полученные данные хорошо сходятся между собой.

Логарифм отношения констант стекла в воде и в этиловом спирте $\frac{1.616 \cdot 10^{-12}}{1.29 \cdot 10^{-9}} = -2.95$. Для этилового спирта мы не могли произвести расчета соотношения активности ионов таким путем, как для метилового спирта, так как не располагали данными об активностях ионов в этиловом спирте. Поэтому мы определили логарифм соотношения

$$\frac{a_{\text{H}^+ \text{ вод.}}}{a_{\text{H}^+ \text{ невод.}}} : \frac{a_{\text{Na}^+ \text{ вод.}}}{a_{\text{Na}^+ \text{ невод.}}},$$

пользуясь показателями распределения ионов по Бьерруму [13], которые представляют собой логарифмы отношения активности данного иона в двух средах. Он нашел, что этот показатель для ионов натрия имеет величину 3.5, для гидратированных ионов водорода 0.5, что в сумме дает -3 . И в этом случае цифры сходятся почти безукоризненно. Таким образом подтверждается наше предположение о том, что константа стекла изменяется лишь в связи с изменением соотношений активностей ионов водорода и натрия в среде.

Выводы

1. Установлено, что в неводных средах отклонения от прямолинейности наступают при более низких значениях рН в связи с увеличением константы обмена ионов стекла.

2. Изменение константы стекла при переходе от одной среды к другой обуславливается только изменением соотношения активности ионов в этих растворах и численно равно ему:

$$\frac{K_{\text{ср. I}}}{K_{\text{ср. II}}} = \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Na}^+}} \right)_{\text{ср. I}} : \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Na}^+}} \right)_{\text{ср. II}}.$$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б. Н. Никольский, ЖФХ., 10, 495—503 (1937). — [2] Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, ЖФХ., 10, 513—523 (1937). — [3] Тейлор. Физическая химия, Химтеоретиздат, 1, 754 (1935). — [4] H. Goldschmidt u. p. Dahl. Z. Phys. Chem., 108, 121 (1924). — [5] N. Bjerrum Kgl. Dans. vidensk. Selskab., 5, 11 (1924). — [6] Akerlöf, J. Am. Soc., 52, 2353 (1930). — [7] Baggesgard-Rasmussen, Z. Anal. Ch., 105, 269 (1936). — [8] Фалькенгаген. Электролиты. Химтеоретиздат, 363 (1935). — [9] Там же, стр. 247. — [10] P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen. 2 196, Leipzig (1924). — [11] Сушкевич. Основы высшей алгебры. Гос. Научно-технич. изд., М., 1931, стр. 140. — [12] В. А. Пчелин, ЖФХ., 13, 490 (1939). — [13] W. Bjerrum u. E. Lersen, Z. phys. Ch., 127, 358 (1929).

THE CONDUCT OF GLASS ELECTRODE IN NON-AQUEOUS MEDIUM

III. THE EFFECT OF MEDIUM ON THE GLASS CONSTANT

N. A. Izmailov and T. F. Frantzevitch-Sabludowskaja

Summary

1. It is established that in non-aqueous medium the deviation from rectilinearity begins at lower pH — values in connection with increasing of constant of interchange of ions.

2. The alteration of glass constant by passing from one medium to another is caused only by alteration of ratio of activity of ions in these solutions and is numerically equal to it:

$$\frac{K_{mI}}{K_{mII}} = \left(\frac{a_{H^+}}{a_{Na^+}} \right)^{mI} : \left(\frac{a_{H^+}}{a_{Na^+}} \right)^{mII}.$$