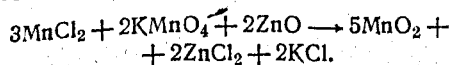


положение и наблюдают цвет раствора над осадком.

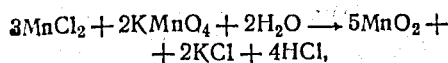
Ввиду того, что окисление двухвалентного марганца в данных условиях лучше всего происходит при температуре около 100°, жидкость в колбе к концу титрования должна иметь температуру не ниже 80°.

Титрование считается законченным, когда появившаяся над осадком розовая окраска жидкости после 3-кратного помешивания сохраняется.

Окисление марганца при помощи KMnO_4 протекает по следующей реакции:



В случае отсутствия избытка окиси цинка при титровании выделяется свободная соляная кислота по реакции:



в присутствии которой хлористый марганец перестает окисляться.

Вследствие этого приливаемый перманганат, не вступая в реакцию с MnCl_2 , вызывает розовое окрашивание раствора, несмотря на незаконченное окисление MnCl_2 . Поэтому во время титрования марганца необходимо сле-

дить, имеется ли на дне колбы свободная окись цинка.

Процентное содержание марганца вычисляется по формуле:

$$\% \text{ Mn} = \frac{A \cdot T_{\text{Mn}} \cdot 100}{0,5},$$

где A — число мл KMnO_4 ;

T_{Mn} — титр KMnO_4 , выраженный в граммах Mn в 1 мл раствора;

0,5 — навеска марганцевой руды.

Титр марганцовокислого калия определяют по стандартному образцу марганцевой руды, для чего берут 3 навески стандартного образца по 0,5 г и выполняют все операции в тех же условиях, как описано при определении Mn в рудах, тогда

$$T_{\text{Mn}} = \frac{A' \cdot C}{B \cdot 100},$$

где A' — навеска стандартного образца;

B — число мл KMnO_4 , пошедшее на титрование;

C — процентное содержание Mn в стандартном образце.

Обычно берут среднее значение из 2—3 титрований, если они дают сходные результаты.

Применяемая окись цинка не должна подвергаться окислению перманганатом, для этой цели ее прокалывают при доступе воздуха при помешивании и проверяют ее чистоту глухой пробой.

С. А. Стрелков

Сурьмяный электрод для определения pH

Возможность использования сурьмы в качестве электрода в контакте с водными растворами была установлена Ганкелем еще в 1865 г. Впервые данные об употреблении сурьмяных электродов для измерения pH были опубликованы в 1923 г. Uhl' и Kestrapек (1). Теория действия сурьмяного электрода была разработана в 1925 г. Kolthoff и Hartong (2). Этому же вопросу была посвящена работа Vlès и Vellinger (3), опубликованная в 1927 г.

Широкой известностью пользуются не только в Союзе, но и за границей оригинальные работы Жукова и Авсеевича (4).

Наиболее поздним источником, изданным на русском языке, посвященным исследованию и применению сурьмяного электрода, является книга Т. С. Бриттона (5), в которой достаточно полно представлены материалы по 1931 г. включительно (год издания книги за границей). Интерес исследователей к вопросу изучения свойств сурьмяного электрода для определения pH не ослаб до сих пор, о чем свидетельствуют многочисленные опубликованные работы.

Простота приготовления сурьмяного электрода, его механическая прочность, что имеет большое значение особенно при автоматическом контроле, а также незначительное сопротивление в цепи с сравнительным полупроводником дают ему значительные преимущества в заводском контроле в сравнении с электродами водородным, хингидронным и стеклянным.

Рассматриваемые в данной статье материалы охватывают большинство работ, еще не опубликованных в нашей печати и появившихся в иностранной периодической печати за последние годы.

Теория сурьмяного электрода

Хотя с момента первых работ (1, 2) прошло больше 15 лет, до сих пор вопрос о теории действия сурьмяного электрода нельзя считать полностью разрешенным. Поэтому изучение процессов, обуславливающих величину потенциала сурьмяного электрода, представляет большой практический интерес.

Для объяснения зависимости pH от потенциала сурьмяного электрода Кольтроф и Гартонг (2) выдвигали теорию, основанную на рас-

творимости перекиси сурьмы и зависимости потенциала, образующегося между металлом и жидкостью от концентрации ионов, которые металл отдает жидкости. Но им не удалось установить полного совпадения экспериментальных данных с выведенными ими же формулами.

В 1925 г., обнаружив отклонения от теоретических величин формулы Нерста, авторы предложили более сложную гипотезу об электрохимическом процессе, связанном с влиянием гидроксильных ионов (ОН) на величину потенциала.

Roberts и Fenwick (6), исследуя сурьмяный электрод в свободном от кислорода растворе (после обработки его азотом), разработали свою теорию действия сурьмяного электрода, объясняя образование потенциала изменением кристаллической структуры трехокиси сурьмы. Они считали, что прибавление в раствор до его насыщения кубических кристаллов Sb_2O_3 в результате полного гидролиза вызывает образование орторомбических кристаллов. Если обработать электрод раствором с большей чем исследуемый раствор величины рН, то такой сурьмяный электрод пригоден в пределах от 1 до 12 рН.

Britton и Robinson (7) не разделяли выводов этих авторов, считая, что их основное требование об удалении кислорода фактически не выполнялось, так как воздух из исследуемого раствора при проведении измерений рН окончательно не удаляется. Присутствие же воздуха может оказывать большее влияние на величину потенциала, чем различие в кристаллической структуре.

Тем не менее исследования Робертса и Фенвика показали, что между сурьмой и водными растворами в присутствии кислорода наблюдаются постоянные необратимые процессы и, следовательно, отнесение сурьмяного электрода к электродам 2 рода (обратимым в отношении анионов) может подвергаться сомнению. Поэтому Wulf, Kordatzki и Erenberg (8) произвели изучение явно необратимой системы: $Sb + O_2 + H_2O$ и обнаружили явление, с которым до них не приходилось еще никому сталкиваться, а именно — непрерывное самоокисление сурьмы и поступление 3- и 5-валентных окислов в раствор.

Ими было найдено, что в кислотных и слабощелочных растворах твердыми веществами являются преимущественно трехвалентные, и в сильно щелочных — пятивалентные соединения сурьмы, но обе степени валентности имеются в растворе; пятивалентные соединения не полностью и очень медленно превращаются в трехвалентные, но равновесие не достигается. В опытах наблюдалось постепенное выпадение в виде твердой фазы окислов сурьмы. В слабо кислотных растворах действие кислорода проявлялось в потемнении блестящей поверхности, образовании черного, плотно лежащего слоя, а затем в отделении от поверхности темных рыхлых частичек, точного анализа которых не производилось и валентность сурьмы в них не была установлена.

Эти данные показывают сложность механизма образования продуктов окисления Sb. Процесс зависит от характера раствора, величины рН, от состояния поверхности и, как гетерогенная реакция, от размешивания и условий диффузии.

Mehta и Jatkar (9) нашли, что действие сурьмяного электрода обусловлено наличием в металлической сурьме Sb_2O_3 .

По данным Dony-Hénault (10) и Vogels (11) степень окисления сурьмы влияет на зависимость между потенциалом и концентрацией водородных ионов.

Основываясь на работах Wulf и Kordatzki (12), Fischbeck и Eimer (13), анализируя результаты своих экспериментов и данные других исследователей, приходят к выводу, что при измерении рН сурьмяным электродом необходимо учитывать потенциал окислительно-восстановительной системы. Они не считают, однако, полученные ими данные достаточными для более широких обобщений.

Большой интерес представляют тщательные работы, проведенные и опубликованные в 1939 г. Kauko и Knappsberg (14).

Авторами установлено, что сурьмяный электрод дает воспроизводимые потенциалы при различном содержании в растворе кислорода; ими установлена следующая зависимость:

$$\frac{dE}{d \lg P_{O_2}} = 14,85 \text{ до } 14,71 \text{ мВ/л ат}$$

при 25°, теоретическое же значение $\frac{dE}{d \lg P_{O_2}}$ при этой температуре должно быть — 14,78 мВ/л ат.

Они считают, что сурьмяный электрод может рассматриваться как кислородно-сурьмяный электрод, причем оба процесса, обуславливающие образование потенциала, являются обратимыми. Внутри же поверхностного слоя электрода имеют место процессы необратимого характера.

Так как электродный кислород очень медленно реагирует и с более низкими окислами Sb и с металлической сурьмой, то потенциал электрода медленно понижается, если кислород не подводится извне.

Зависимость между рН и потенциалом сурьмяного электрода

Зависимость между потенциалом водородного электрода и рН для данной температуры в соответствии с формулой Нерста может быть представлена уравнением $E = A + B \cdot \text{pH}$ (1), выражающим линейную зависимость между E и рН и определяющим наклон прямой к оси X коэффициентом B .

Для сурьмяного электрода эта зависимость не соблюдается: для электродов, приготовленных из сурьмы одним и тем же методом, угол наклона прямой с осью X может меняться; при изменении рН, для одного и того же электрода, зависимость может быть и не линейной. Это иллюстрируется табл. 1, в которой приведены данные различных исследователей. В графе 4 дан свободный член A уравнения (1), в графе 5 коэффициент B при рН и в графе 6 величина B , вычисленная в соответ-

Таблица 1

Фамилии исследователей	Сравнит. полуэлемент	Температура в °C	A	B	B вычисл. по формуле
Mehta и Jatkar (9)	Насыщ. калом.	25	0,0292	0,0591	0,0591
Ball (15)	"	20	0,020	0,0580	0,0581
Bravo (16,29)	"	15	0,008	0,0545	0,0581
"	"	20	0,007	0,0545	0,0581
"	"	25	0,005	0,0590	0,0591
Parks и Beard (17)	Норм. калом.	25	0,030	0,0591	0,0591
Franke и Willeman (18)	"	25	0,050	0,0540	0,0591
Harrison и Vridhachalam (19)	"	30	0,0234	0,0498	0,0601
Жуков и Авсеевич (4)	"	14	0,009	0,0530	0,05669
Fischbeck и Eimer (13)	"	"	"	"	"
От 5 до 7 pH	"	18	0,022	0,0560	0,0577
От 7 до 9 pH	"	18	0,0558	0,0453	0,0577
Kolthoff и Hartong (2)	"	"	"	"	"
От 1 до 5 pH	"	14	0,0415	0,0485	0,0569
Около 9 pH	"	14	0,009	0,0536	0,0569
G. A. Perley (25). Для буферных растворов при перемешивании с воздухом	"	"	"	"	"
От 3—7 pH	Насыщ. калом.	25	0,008	0,059	0,0591
От 7—11 pH	"	25	0,050	0,051	0,0591
При небольших концентрациях водных растворов слабо буферных:	"	"	"	"	"
От 3—6 pH	"	25	0,0024	0,056	0,0591
От 6—8 pH	"	25	Нелинейная зависимость		0,0591
От 8—11 pH	"	25			0,0591

ствии с формулой Нернста для температуры, при которой производилось измерение pH.

Из табл. 1 видно, что только некоторые исследователи (Mehta и Jatkar, Ball и Schmidt, Parks и Beard) дают характеристику электродной функции с наклоном прямой, совпадающим с теоретическим, т. е. в соответствии с формулой Нернста. Остальные обнаруживают большое расхождение с теоретическими величинами, причем оно заключается не только в несоответствии наклона прямой электродной функции сурьмяного электрода с расчетным значением (Franke и Willeman, Harrison и Vridhachalam, Жуков и Авсеевич), но и в нарушении прямолинейности в зависимости от изменения pH (Fischbeck и Eimer, Kolthoff и Hartong) и от температуры (Bravo).

В своих недавних исследованиях Ball (20), произведя около 3000 измерений потенциалов литых, тщательно отполированных электродов сурьма—окись сурьмы, считает, что при очень строго контролируемых условиях электрод сурьма—окись сурьмы подчиняется уравнению Нернста и отступления от теоретического значения электродной функции объясняются неравномерностью окисного покрытия электрода. Эта закономерность установлена Ball на основе средних значений потенциалов группы электродов и не может считаться типичной для индивидуального электрода.

Предельной точностью определений с обы-

кновенным сурьмяным электродом в интервале от 2 до 7 pH Ball считает около $\pm 0,06$ pH. Для интервала 2—7 pH точность в $\pm 0,06$ pH, которую дает Ball для электродов сурьма—окись сурьмы, не может быть достигнута при практических измерениях, так как данные Perley (25) показывают нелинейную зависимость уже от pH=6.

Рассмотрение материалов различных исследователей дает основание полагать, что при работах с электродом сурьма—окись сурьмы трудно ожидать в значительном интервале (1—9 pH) прямолинейную зависимость, соответствующую формуле Нернста. Dony-Hénault (10) считает, что зависимость между потенциалом сурьмяного электрода и величиной pH выражается не простой прямолинейной функцией, а в виде 3 отрезков, которые почти параллельны друг другу и отстоят один от другого примерно на 30 мВ (рис. 1). На-

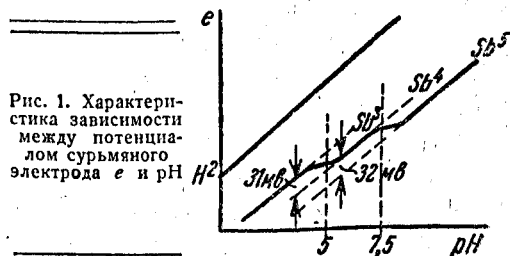


Рис. 1. Характеристика зависимости между потенциалом сурьмяного электрода E и pH

клон этих отрезков при 20° дает около 58 мВ, но условия принадлежности точек измерения в пределах от 5 до 7,5 pH к какой-либо из этих трех прямых еще не установлены, и положение точки с течением времени может меняться. Он предполагает, что отрезки прямых соответствуют ионам сурьмы с разной валентностью (Sb^{III} , Sb^{IV} , Sb^{V}).

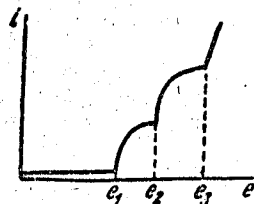


Рис. 2. Кривая зависимости потенциала сурьмяного электрода E от характера ионов

Анализ процесса, сопровождающего образование потенциала от ионов, создающих ток i , дается им в следующем виде (рис. 2): верхняя часть кривой от E_3 соответствует наличию свободного водорода (ионы H^+), участок между E_3 и E_2 соответствует серому выделению сурьмы (ионы Sb^{III}); между E_2 и E_1 — соответствует легкому черному мягкому выделению, похожему на платиновую чернь (возможно SbO).

Эти данные напоминают результаты первых исследований сурьмяного электрода, произведенных Kolthoff и Hartong (2), когда ими была найдена различная зависимость между потенциалом и pH в кислотных (1—5 pH) и щелочных (около 9 pH) растворах (см. табл. 1).

Если построить графически эти отрезки в соответствии с уравнениями Кольтагофа, то они пойдут не параллельно, а при их соединении между собой получается слабоскривленная линия. Это показывает, что представить зависимость потенциала и pH в виде прямой линии можно только при очень большом приближении.

Таким образом: 1) все формулы, устанавливающие зависимость потенциала сурьмяного электрода от pH, предложенные до настоящего времени, могут рассматриваться как эмпирические, которые нельзя применять для полного объяснения электрохимических процессов, дающих величину потенциала электрода; 2) пользуясь при измерениях pH для расчетов одной из эмпирических формул, необходимо учитывать возможность в некоторых случаях значительных отклонений от истинного значения pH; поэтому следует периодически производить контрольные проверки при помощи водородного, хингидронного или стеклянного электрода; 3) наиболее надежные результаты с сурьмяным электродом могут быть получены путем калибрования каждого данного электрода при тех условиях и объемах исследования, при которых он применяется.

Методы изготовления сурьмяного электрода

Методы изготовления сурьмяных электродов можно подразделить на три основные группы: 1) осаждение на металл (платина, никель

и др.) электролитической сурьмы; 2) изготовление сплошных (литых) сурьмяных электродов и 3) изготовление литых электродов с последующим сульфидным покрытием.

К первой группе следует отнести электрод Roberts и Fenwick (6). Он представляет собой платиновую проволоку, электролитически покрытую сурьмой из раствора трехфтористой сурьмы с добавлением в раствор кристаллов трехоксида сурьмы.

К этой же группе электродов относится электрод Жукова и Авсеевича (4), состоящий из амальгамированной платиновой проволоки, электролитически покрытой сурьмой из 45% раствора треххлористой сурьмы в ванетоне в течение 30 мин. при силе тока 0,6—2,2 а.

По данным Pfanhauser (21) электролитически осаждаемая сурьма, в зависимости от электролита, бывает то светлой, стальной цвета, то темной, напоминающей свинец, иногда же фиолетового — до почти красного цвета.

Блестящая, белая и серая сурьма, пригодная для электрометрических измерений, по сообщению Brinkmann (22) получается из растворов SbCl_3 . Эти электроды по данным автора обладают лучшей воспроизводимостью. Иногда получается так называемая неустойчивая форма сурьмы, прочность сцепления которой с металлом электрода не велика.

Fischbeck и Eimer (15) нашли, что хорошие результаты получились со стержнями, изготовленными по методу проф. Шлоттера (никелевая проволока, покрытая тонким серебристо-белым слоем сурьмы). Такой электрод имеет форму стержня длиной 5 см, покрытого прочной лаковой изоляцией с свободной от изоляции только активной погружаемой частью.

Авторы не дают обоснований относительно выбора в качестве материала для стержня никелевой проволоки и ограничиваются предложением о каталитическом действии сурьмы и никеля на установление равновесия при образовании потенциала. Так как опыты с этими электродами дали удовлетворительные практические результаты и они представляют интерес для практических работ, то мы и приводим их метод приготовления.

Рецепты ванн: по W. Pfanhauser: 1 л воды, 1000 г треххлористой сурьмы (конц. раствор), 600 г соляной кислоты (конц.), 60 г винной кислоты.

По R. Brinkmann: 10 г SbCl_3 , 15 мл воды, 6 мл HCl (конц.).

По Fischbeck и Eimer: 50 г конц. раствора треххлористой сурьмы, 100 г 2 н. HCl , 2 г винной кислоты (при добавлении 1 н. HCl ванна несколько раз обновляется).

При электролитическом покрытии сурьмой стержней температура ванны должна быть от 60 до 90° (лучше 85—90°) при плотности тока в 1,2 а/дм². Осадок сурьмы хорошо отлагается не только на никеле и его сплавах, но также и на благородных металлах и на сплавах, заменяющих благородные металлы. Менее прочно отложение сурьмы на стали. Проволока, которая должна покрываться сурьмой, очищается и обезжиривается, шлифуется тонкой стеклянной бумагой, еще раз очищается 2 н. HCl и подвешивается в ванне между

двумя анодами из сурьмы. Электролиз продолжается около 40 мин. при силе тока приблизительно 7 ма на стержень. После того как стержни вынуты из ванны, их ненадолго погружают в 2 н. HCl, потом смывают струей воды и, наконец, на 5 мин. помещают в кипящую дистиллированную воду. Затем стержни высушивают и, за исключением рабочей поверхности, покрывают разбавленным нитролаком. Электрод можно держать на воздухе в течение 24 час. Если стержень поместить в стеклянную пробирку, закрытую ватой и каучуковой пробкой, то такие электроды можно хранить в течение нескольких месяцев. При работе с такого рода сурьмяными электродами рекомендуется для каждого измерения брать новый электрод и перед употреблением прокипятить несколько минут в дистиллированной воде.

Мы не останавливаемся подробно на технике приготовления электродов по методу Жукова и Авсеевича, так как эти данные были опубликованы и на русском языке (4).

Изготовление литых стержней производится чаще всего путем заполнения стеклянных трубок сурьмой с последующим ее расплавлением. Делать это можно различно: а) в трубку из тугоплавкого стекла диаметром 4 мм, запаянную с одного конца, помещают небольшое количество порошка химически чистой сурьмы и расплавляют ее на пламени горелки, повторяя это несколько раз, пока не получится столбик высотой в 4—5 см (23); в трубку из легкоплавкого стекла насыпают порошок металлической сурьмы, нагревают на пламени горелки до размягчения стекла и плавления сурьмы. Растягиванием трубки концентрируют сурьму в вытянутой части (3). Сурьмяные стержни как в первом, так и во втором случае освобождаются от стекла быстрым погружением в воду.

При изготовлении литых электродов особое значение большим авторам придается состоянию активной поверхности.

Хотя литые стержни имеют совершенно гладкую блестящую поверхность, все же она не является однородной и может иметь включения окиси сурьмы. Поэтому электрод должен быть тщательно отполирован сперва только наждачной бумагой, а затем с порошкообразной окисью сурьмы, суспензированной в растворе и приготовленной при помощи двойного растворения и охлаждения хлорида сурьмы в соляной кислоте (7). Perley (25) считает, что для нормального функционирования электрода необходимо, чтобы активная поверхность была полностью погружена в исследуемый раствор, так как это предохраняет от побочных реакций. Для этого вся оставшаяся часть электрода должна быть покрыта лаком или каучуком. Поверхность должна быть зеркально-гладкой, на ней не должно быть никаких царапин, заусениц, раковин, которые могли бы задерживать в себе ничтожные скопления исследуемого раствора и таким образом способствовать образованию дополнительных потенциалов.

Активная поверхность время от времени должна полироваться.

Метод изготовления сурьмяных электродов, применявшийся Ball (24), является лишь дополнительной обработкой литых сурьмяных стержней (сульфидное покрытие). Наилучший способ приготовления сурьмяно-сульфидных электродов заключается в следующем: после полировки наждачной бумагой стержни погружают на 1 час в горячую 0,3 н. азотную кислоту, с целью окисления поверхности металла. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и одновременно насыщают сероводородом, при этом поверхность делается серой или слегка желтой. При промывании этот осадок не удаляется. Если изготовленные таким способом электроды не употребляются сразу же для измерения pH, то их следует хранить в азотной кислоте, насыщенной сероводородом, так как хранение на воздухе сообщает им неудовлетворительные качества.

По данным Ball (20, 24) этот электрод обладает более высокими электродными качествами: если обычный литой сурьмяный полированный электрод дает линейную зависимость с наклоном прямой, определяемым формулой Нернста, в интервале 3,97—6,97 pH с воспроизводимостью показаний для различных электродов около $\pm 0,06$ pH, то сурьмяно-сульфидный электрод имеет линейную характеристику в пределах 1,8—10 pH, а воспроизводимость показаний в этом интервале для различных электродов около $\pm 0,04$ pH.

Большое влияние на электродные свойства сурьмяного электрода оказывают примеси. По данным Ball (20, 24) сурьмяные литые полированные электроды, изготовленные из трех различных образцов сурьмы (два химически чистых различных марок и один образец — рыночный кусковой сорт) давали потенциалы для каждого сорта, отличавшиеся не более чем на 4—5 мв. Испытания производились в буферных растворах против насыщенного каломельного полуэлемента.

В табл. 2 приводятся данные Perley (25), иллюстрирующие влияние содержания примесей в сурьме на электродные свойства электрода.

Таблица 2

Марка сурьмы	Примеси в %				Сурьма — нас. кал. эл. $t = 25^\circ \text{э. д. с.}$	
	Fe	As	Sn	Pb	буф. раст. 3,8 pH	буф. раст. 10,7 pH
В.	0,015	Следы	—	0,010	0,2096	0,5846
Р.	0,010	0,050	0,007	—	0,2158	0,5938
Л. а. Н. электролитическая	0	0	0	0	0,2161	0,5982

Большинство исследователей применяет для измерений pH электроды илиготавливаемые путем электролитического осаждения сурьмы

на благородный металл или никель, или электроды из литых стержней, причем оба типа в отношении их электродных качеств равноценны.

Для получения более устойчивых и воспроизводимых результатов необходимо, чтобы активная часть электрода была полностью погружена в исследуемый раствор и тщательно отполирована, неактивная часть должна быть предохранена покрытием нитролаком или эбонитом.

Сурьмяно-сульфидный электрод отличается более высокими электродными качествами, вследствие чего необходимо рекомендовать нашим научно-исследовательским институтам тщательно его изучить.

Для грубых измерений рН (с точностью 0,2—0,3 рН) можно применять обычную куковую техническую сурьму¹, а при работах с производственными объектами и для получения более точных результатов необходимо применять только химически чистую сурьму.

Точность и пределы измерений рН

Мнения различных исследователей относительно точности и пределов измерения сурьмяным электродом расходятся. В табл. 3, взятую из работы Fischbeck и Eimer (13), указаны коэффициенты, приведенные к температуре 18°, и пределы рН, в которых соблюдается линейная зависимость между рН и потенциалом сурьмяного электрода.

Цифры табл. 3 показывают, что и диапазон рН, в котором функция сурьмяного электрода прямолинейна, и воспроизводимость показаний

сурьмяного электрода не могут быть характеризованы с такой же степенью достоверности, как для других электродов (водородный, хингидронный, стеклянный). Для получения точности определения рН, даваемой в некоторых литературных источниках [например Liengeweg (30)] — 0,01—0,05 рН необходима индивидуальная калибровка данного электрода в возможно небольшом интервале рН (3 или 4 единицы) при наличии строго контролируемых условий. В случае применения сурьмяного электрода для измерений в более широком диапазоне (1—12 рН) при применении экстраполированной калибровочной кривой вероятная точность измерений для лабораторных работ может лежать в пределах 0,1—0,2 рН. Особенно нельзя переоценивать сурьмяный электрод при непрерывном автоматическом контроле: в зависимости от условий и объектов исследования ошибка измерения может увеличиться в пределах от 0,1 до 0,5 и даже до 1,0 рН.

Влияние состава раствора

По вопросу о влиянии различных веществ в растворе на функцию сурьмяного электрода имеются весьма разноречивые мнения. Не останавливаясь на данных, известных из руководства Бриттона (5), приводим в дополнение к ним некоторые более новые материалы.

По данным Perley (31) сурьмяный электрод применялся в растворах известковых, квасцов, фосфатов, карбонатов, баратов и ацетатов, а также в растворах, содержащих взвешенные частицы. Он не рекомендует употреблять сурьмяный электрод в присутствии ионов металлов, относящихся к более низким группам, чем сурьма. Висмут, свинец и олово изменяют потенциал на несколько милливольт; раствор меди, даже 0,5 М оказывает отрицательное влияние на действие сурьмяного электрода.

Greer (32) показал, что при больших концентрациях соли натрия в растворе у поверхности электрода образуются соли сурьмяной кислоты, ошибки в этом случае могут достигать до 1,0 рН; для устранения их необходимо производить очистку поверхности электрода. То же явление наблюдалось при анализе хлористых соединений. Вредно действует на сурьмяный электрод и молочная кислота.

Spychalski (33) исследовал влияние некоторых солей и в растворах на сурьмяный электрод. Автор нашел, что «солезные ошибки» достигают значительных величин и должны приниматься во внимание при измерениях рН. Для иллюстрации этого положения приводится табл. 4, в которой показана зависимость ошибки измерения рН от концентрации солей натрия в растворе.

Агар-агар или желатина до 3% не мешают определению рН сурьмяным электродом.

На правильное действие сурьмяно-сульфидного электрода в производственных условиях оказывают вредное влияние соли лимонной кислоты. Хорошие результаты получены Ball (20) при измерениях 10% растворов сахара, 2% растворов крахмала и 0,5 М растворов азотнокислого натрия.

Таблица 3

Авторы	Коэффиц. при 18°	рН
Franke и Willeman (18)	0,0526	1—12
Sava и Hemedes (26)	0,0553	2—8
Kolthoff и Hartong (2)	0,0492	1—5
Harrison и Vridhachalam (19)	0,0544	8—12
	0,0497	4—8
Tomijama (27)	0,0563	—
King (28)	0,0564	3—12
Жуков и Авсеевич (4)	0,0538	8—9
Roberts и Fenvig (6)	0,0577	1—10
Britton и Robinson (7)	0,0542	1—11
Parks и Beard (17)	0,0577	2—7
Ball, Webster, Schmidt и Bergstrasser (15)	0,0577	2—7
Mehta и Jatkari (9)	0,0577	2—8
Bravo (29, 16)	0,0542	—
Fischbeck и Eimer (13)	0,0560	5—7
	0,0453	7—9

¹ Для изготовления литых стержней для сурьмяного электрода нами в 1934—1935 г. применялась обычная куковья техническая сурьма и сурьма химически чистая. Сравнительные измерения буферных растворов с этими электродами давали разницу, не превышающую 0,1—0,2 рН (материалы не опубликованы).

Таблица 4

Буферн. смесь 0,1 н. CH_3COOH + + 0,1 н. CH_3COONa + соль натрия	pH при 20°	
	pH, H_2	Sb, скись Sb
NaCl нормальность		
0	4,22	4,19
0,5	4,06	4,12
1,0	3,94	3,98
2,0	3,81	4,01
3,0	3,87	4,32
4,0	3,74	4,32
NaNO_3 нормальность		
0	4,24	4,17
0,5	4,15	4,15
1,0	4,06	4,17
2,0	3,99	4,17
3,0	4,03	4,22
4,0	3,96	4,60

Влияние скорости протекания раствора

Установление потенциала сурьмяного электрода зависит от скорости протекания исследуемого раствора, так как с ее изменением изменяются как количество вновь поступающего кислорода, так и количество удаляемых продуктов окисления.

Так как это обстоятельство имеет большое практическое значение при осуществлении непрерывного автоматического контроля pH, ниже приводятся данные по этому вопросу.

Tomijama (27) установил, что при перемещении раствора потенциал сурьмяного электрода в кислых растворах становится более отрицательным, а в щелочных более положительным. Величина эффекта изменяется от кислотности и изменение знака происходит при pH = 9.

Wulf и его сотрудники (8) нашли при работе с электродами, приготовленными электролитическим путем, что сдвиг потенциала в отрицательную сторону в протекающем буферном растворе составляет до 36 мВ (при

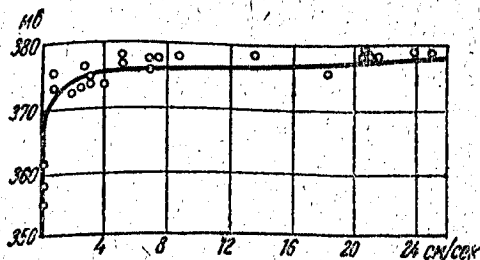


Рис. 3. Потенциалы электрода при протекающем фосфатном буфере с pH = 5,81 (скорость протекания буферного раствора в трубке диаметром 4,5 мм в см/сек)

pH = 7,0). Такие же результаты получили Dieckmann и Mohr (34).

Fischbeck и Eimer (13) сконструировали специальную установку, где можно было регулировать скорость протекания исследуемого раствора от 0 до 25 см/сек. Они установили, что потенциал электрода устанавливается очень быстро. На рис. 3 дана зависимость потенциала от скорости протекания электролита.

Zucker и Capaldi (35) указывают, что изменение скорости протекания электролита от 0 до 8 см/сек дает изменение pH на 0,4 (360 и 380 мВ). Дальнейшее увеличение скорости не влияет на величину pH.

Если поток хотя бы не надолго прерывается, то разница потенциалов может составлять 40 мВ.

Эти количественные данные нельзя обобщать, так как сдвиг потенциала может меняться в зависимости от многих факторов (температура, состав исследуемого раствора и др.). Наиболее важным является тот факт, что при определенной скорости протекания раствора потенциал электрода достигает определенного значения. Эти оптимальные скорости необходимо устанавливать при осуществлении автоматического контроля экспериментальным путем.

Влияние температуры

Сурьмяный электрод имеет сложную температурную зависимость. Попытки дать расчетные формулы для вычисления величины pH при различной температуре делались неоднократно. Так например, для электролитически покрытых сурьмяных электродов Жуков и Авсеевич (4), применяя общую формулу $E_{\text{ср}}$ (нормальный каломельный электрод) $= E_0 + B \cdot \text{pH}$, нашли, что при 18° $E_0 = 0,01$ в и $B = 0,0542$ в; при изменении температуры обе эти величины изменяются. Путем интерполирования в пределах от 10 до 30° были найдены температурные коэффициенты для $E_0 = 0,00025$ в/г и для $B = 0,00275$ в/г.

На основе данных Жукова и Авсеевича (4) для pH = 7 и температур от 15 до 20° среднее значение приращения отрицательного потенциала сурьмяного электрода определяется в 2,4 мВ на 1°, в пределах от 20 до 25° — 2,0 мВ на 1°.

Mehta и Jatkar (9) для полированного литого электрода из чистой сурьмы «Калбаум» для температур от 25 до 40° при насыщенном каломельном полуэлементе определили температурный коэффициент в 3,3 мВ на 1°.

Bravo (29) для стержневого электрода из плавленной сурьмы дает линейную зависимость потенциала от величины pH при измерении с насыщенным каломельным полуэлементом. Для pH = 7 и температур от 15 до 20° приращение отрицательного потенциала для сурьмяного электрода составляет 3,2 мВ на 1°, а для 20 — 25° 6,6 мВ на 1°.

Температурный коэффициент сурьмяного стержня с течением времени изменяется. Он возрастает с повышением pH для температур

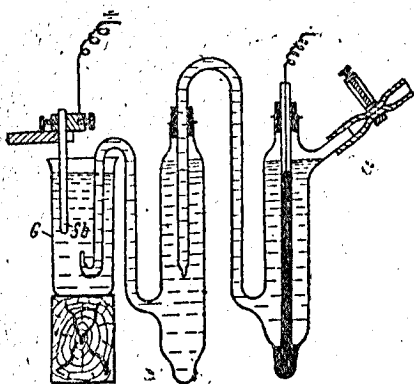


Рис. 4. Обычная установка с сурьмяным электродом для лабораторных измерений pH

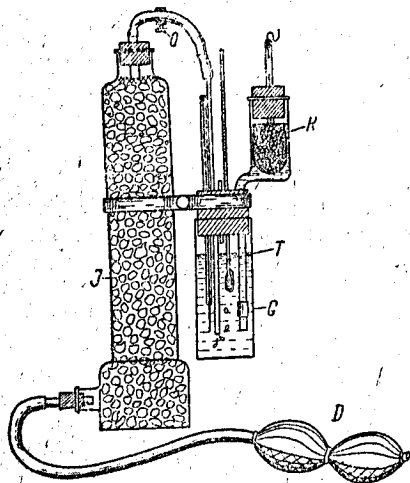


Рис. 5. Сурьмяный электрод Вульфа и Кордацкого с насыщением раствора воздухом

от 10 до 30°, имея значение 1,5 мВ на 1° (при pH от 2 до 4) и 2,5 и 3,0 мВ на 1° (при pH от 8 до 11) в отношении насыщенного каломельного полуэлемента.

Fischbeck и Eimer (13) производили измерения потенциала в фосфатном буфере с pH = 6,81 и 5,91 с насыщенным каломельным полуэлементом в термостате при температурах 18, 20, 22, 20, 18° с часовой выдержкой при каждой температуре. При этом был обнаружен своеобразный гистерезис, закономерность которого уловить не удалось.

Наименьшая разница потенциала на 2° составляла 1 мВ, а наибольшая 8,5 мВ.

По мнению этих авторов, а также Wulf причиной этого явления может быть влияние изменения диффузионных условий трудно восстанавливающейся среды, окружающей электрод.

Ввиду сложности температурной зависимости рекомендуется установление оптимальных температур для измерений, соответствующих технологическим процессам при обычных

условиях (36), или применение буферных растворов приблизительно с тем же самым pH, что исследуемый раствор (37).

Для сурьмяно-сульфидного электрода Ball (20) дает следующее уравнение:

$$\text{pH} = \frac{E_x + E_{\text{cal}} - 0,2348}{0,0577 + 0,0002(t - 18)}$$

Вопрос о температурной зависимости сурьмяного электрода далеко еще нельзя считать разрешенным. При лабораторных эпизодических измерениях возможно и целесообразно производить калибровку сурьмяного электрода для определенной строго поддерживаемой температуры раствора.

Необходимо с большой осторожностью относиться к применению в автоматическом контроле сурьмяных электродов с автоматической температурной компенсацией, поскольку температурная поправка для различных объектов, интервалов температур и диапазонов pH непостоянна.

Некоторые конструкции сурьмяного электрода

Простейшая конструкция сурьмяного электрода для лабораторного анализа представлена на рис. 4 (23). Можно применять или литой, гладко полированный стержень или проволочку из благородного металла, покрытую слоем электролитической сурьмы. Неактивную часть целесообразно покрыть лаком. На рис. 5 показана установка Вульфа и Кордацкого, дающая возможность перемешивать раствор и насыщать его воздухом.

Измерение производится следующим образом: после тщательной очистки наждачной и фильтровальной бумагой электрод погружается в сосуд G с исследуемым раствором; закрыв зажим, накачивают воздух в склянку I, наполненную натронной известью при помощи груши D, затем со скоростью примерно 2 пузырька в 1 мин. сжатый воздух пропускают в исследуемый раствор. Отсчет по-

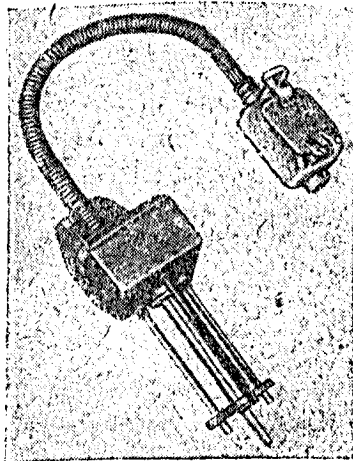


Рис. 6. Сурьмяный электрод типа Кент

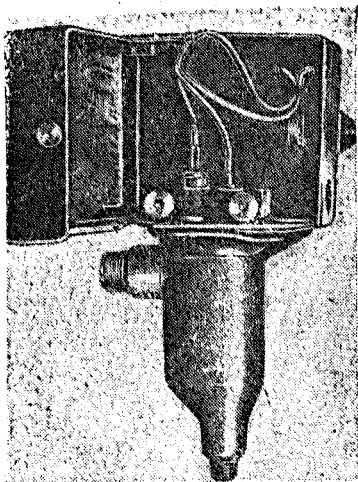


Рис. 7. Сурьмяный электрод типа Лидс и Нортсруп

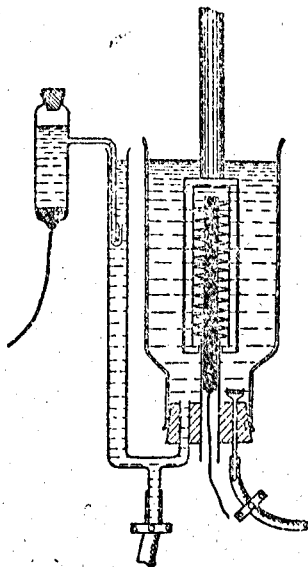


Рис. 8. Схема сурьмяного электрода, с вращающимися щетками Вульфа и Кордацкого

тенциала производится через 3 мин. после того, как через раствор начнут выходить пузырьки воздуха. На рисунке: К — каломельный полуэлемент, С — сурьмяный электрод, Т — термометр.

Конструкции производственного сурьмяного электрода для автоматического контроля без перемешивания исследуемого раствора показаны на рис. 6 («Кент») и 7 («Лидс и Нортсруп»). Электроды снабжены каломельными полуэлементами и специально подобранными термометрами сопротивления, корректирующими температурный фактор. Массивный стержень из литой сурьмы предохранен эбо-

нитовым покрытием, и активной частью является полированный торец стержня.

На рис. 8 показана схема электрода с вращающимися щетками для непрерывного контроля pH с перемешиванием раствора (8). Электрод состоит из укрепленного в стеклянной трубке литого сурьмяного стержня длиной 8 см, диаметром 7 мм, электролитически покрытого слоем сурьмы. Весь стержень находится внутри вращающегося эбонитового чехла с жесткими щетками, вследствие чего поверхность электрода постоянно очищается, а исследуемый раствор перемешивается.

Технические качества сурьмяного электрода особенно для автоматического контроля pH выгодно отличают этот тип электрода от других известных электродов. Поэтому нужно пожелать, чтобы научно-исследовательские институты уделяли больше внимания исследованиям этого электрода с целью расширения областей его практического применения.

Литература

1. A. Uhl u. W. Kestranek, Monatsch. Chem., 14, 29, 1923.
2. Y. M. Kolthoff a. B. D. Hartong, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 44, 173, 1925.
3. Viès et Vellinger, Arch. Phys. Biol. 6, 38, 1927.
4. Жуков и Авсеевич, Ztschr. f. Elektrochem., 35, 349, 1929; 36, 348, 1930; 37, 371, 1931.
5. X. T. C. Бриттон, Водородные ионы, ОНТИ, 1936.
6. E. Z. Roberts a. F. Fenwick, Jour. Amer. chem. Soc., 50, 2125, 1928.
7. H. T. C. Britton a. K. A. Robinson, Journ. chem. Soc., London, 458, 1931.
8. P. Wulf, W. Kordatzki u. W. Erenberg, Ztschr. f. Elektroch., № 7, 1935; Chem. Fabr., № 5—6, 73, 1936.
9. D. N. Mehta a. S. K. Jaiakar, Kul-karni Jour. India Inst. Sci., Ser. A, 18, 85, 1935.
10. O. Dony-Hénault, Ztschr. f. Elektroch., 41, 550, 1935.
11. H. Vogels, Congr. chim. in Bruxell, 15, 11, 1068, 1935.
12. P. Wulf u. W. Kordatzki, Chem. Fabrik., 8, 254, 1935.
13. K. Fischbeck u. F. Eimer, Ztschr. Elektroch., № 12, 44, 842, 1938.
14. Kauko u. Knappsberg, Ztschr. Elektroch., 45, № 10, 1939.
15. Ball, Webster, Schmidt, Bergstresser, Ind. Eng. Chem. An. Ed., 6, 60, 1934.
16. Y. A. Bravo, Chem. Zentrbl., 107, 1, 1056, 1936.
17. Parks a. Beard, Journ. Amer. chem. Soc., 54, 856, 1932.
18. Franke a. Willemann, Ind. Eng. Chem., 20, 87, 1928.
19. Harrison a. Vridhachalam, Mem. Dep. Agri. India, Chem. Ser., 10, 157, 1929.
20. Ball (по предварительным материалам), Electroch. Soc. USA, № 1, 1937.

21. W. Pfannhauser, *Galvanotech.* Springer, Berlin, 7, Aufl 664.
22. R. Brinkmann, *Adrerholdeus Handb.* Abt. III.
23. Holger Jörgensen, *Die Bestimmung der Wasserstoffionen konzentration (pH)*. Leipzig — Dresden, 1935.
24. T. R. Ball, *Trans. of the Electroch. Soc.*, 1937, v. 72.
25. G. A. Perley, *Ind. a. Eng. Chem., An. Ed.*, № 6, p. 316—318; 319—22, 1939.
26. Sava u. Hemedes, *Phillippin Agr.*, 337, 17, 1928.
27. Tomijama, *Journ. Biochemistry*, 18, 228, 1933.
28. King, *Jour. Ind. Eng. Chem., An. Ed.*, 5, 323, 1933.

29. J. A. Bravo, *Chim. Ind. Milano*, 17 521, 1935.
30. F. Lieneweg, *Archiv. Fechn. Mess.*, № 43—48, t. 14—15, 1935.
31. J. A. Perley, *Amer. Dyestuff Report*, № 26, 882, 1937.
32. Greer, *Trans. of the Elektrochem. Soc.*, v. 72, 1937.
33. Spychalski, *Koczniki Chemii*, № 6—7, t. 19, 1939.
34. H. Dieckmann u. H. Mohr, *Ztschr. Krebsforschung*, 43, 217, 1935.
35. D. Zucker u. B. Capaldi, *Radiolog. Rundschau*, 6, 44, 1937.
36. P. Szigeti, *Nature*, 137, 278, 1936.
37. Puri, *Memoir Pun — Irrigat. Research. Inst.* № 4, 4, 1932.

Е. И. Фогельсон

Применение фенилантраниловой кислоты при определении ванадия и небольших количеств хрома в стали и чугунах

(Лаборатория автозавода им. Сталина)

В. С. Сырокомский и В. В. Степин опубликовали в журнале «Заводская лаборатория» ряд статей, в которых отмечают преимущества фенилантраниловой кислоты в качестве редоксиндикатора, в том числе для определения ванадия (1).

Для проверки возможности применения этого индикатора при определении ванадия в различных легированных сталях, а также малых количеств хрома в сером и ковком чугунах нами была проведена экспериментальная работа, причем были использованы методы, ранее нами описанные для потенциометрического анализа (2).

Объектами для опытов по определению ванадия в сталях, не содержащих вольфрама, служили стандартные образцы УИМ № 30 и 42, американский стандартный образец ЗОС, а также заводский образец. Анализ проводили по 2-м вариантам.

По первому варианту навеску растворяли в разбавленной смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 ; по окончании растворения окисляли раствором перманганата, избыток последнего восстанавливали закисью железа. Раствор по охлаждении окисляли раствором перманганата, избыток которого восстанавливали щавелевой кислотой, затем приливали 5 капель индикатора и титровали закисью железа.

По 2-му варианту навеску растворяли по предыдущему; окисление проводили посредством HNO_3 , после чего упаривали раствор для полного удаления окислов азота, затем охлаждали его и продолжали анализ по предыдущему.

Во многих опытах перед титрованием прибавляли 10 мл H_2SO_4 (1:1). Результаты приведены в табл. 1.

При проведении опытов по варианту 2 мы обратили внимание на то, что в случаях добавления H_2SO_4 перед титрованием переход в конечной точке получается более резким, с другой стороны, в этом случае в образцах с малым содержанием ванадия (около 0,2%) результаты часто получались заниженными. Но и без добавления H_2SO_4 переход к конечной точке вполне отчетлив.

На основании полученных результатов мы решили пользоваться вариантом 2; причем после окисления раствора при помощи HNO_3 рекомендуем упаривать раствор до паров SO_3 и перед титрованием не добавлять H_2SO_4 .

Наибольшее внимание было уделено определению ванадия в различных марках быстрорежущей стали, для чего пользовались С. О. УИМ № 54, американским С. О. № 50с, а также рядом заводских образцов, в которых ванадий был предварительно определен потенциометрическим методом. Результаты приведены в табл. 2.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают для некоторых образцов очень хорошее совпадение между потенциометрическим и визуальным объемным методами. Последний метод давал иногда повышение в пределах 4—7% от абсолютного значения. Следует отметить, что, кроме опытов, указанных в табл. 2, было проведено чрезвычайно много определений ванадия и все они показывали хорошую воспроизводимость.