О СТЕКЛЯННОМ ЭЛЕКТРОДЕ ГАБЕРА

Б. Никольский и *К. Евстропьев*

На основании некоторого опыта в применении стеклянного электрода мы склонны думать, что ему предстоит в ближайшее время широкое распространение. Причины этого заключаются в том, что этот электрод может применяться для определения pH, повидимому, в любых растворах с pH $< 12-13$, и только в присутствии больших концентраций ионов $Na^{\cdot}$ и $Li^{\cdot}$ область его применимости снижается до pH 9—11. Во многих случаях можно рекомендовать употребление стеклянного электрода даже и тогда, когда могут быть применены и другие электроды.

Особенно существенным достоинством стеклянного электрода является его применимость в растворах, содержащих сильные окислители и восстановители, а также яды, отравляющие другие электроды. Рабинович и Каргин (8), напр. показали, что стеклянный электрод вполне применим при титровании золей As_2S_3. Юз (Hughes) (2,3) и Мак Иннес и Доль (Mac Innes and Dole) (4) с успехом применили его в растворах таких веществ, как HNO_3, $HMnO_4$, H_3AsO_4, $CuSO_4$ и т. п. Так же успешно он может применяться в растворах, содержащих $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ и золь $Fe(OH)_3$, $Ag^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ и т. п.

I.

Электродвижущая сила (э.-д.с.) цепи

$$M \;\Big|\; \underset{C_1}{M^{\cdot}} \;\Big|\; \underset{C_2}{M^{\cdot}} \;\Big|\; M,$$

ε_1 I фаза ε_2 II фаза ε_3

обладающей фазовой границей, образуемой двумя различными растворами ионов металла $M^{\cdot}$ (или иона $H^{\cdot}$), находящимися между собою в равновесии распределения, согласно законам термодинамики, должна быть равна нулю:

$$\pi = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0.$$

Отсюда разность потенциалов на фазовой границе выразится так:

$$\varepsilon_2 = -\varepsilon_1 - \varepsilon_3 = \vartheta \lg \frac{C_1 \cdot P_2}{C_2 \cdot P_1} = \vartheta \lg \frac{C_1}{C_2} + \vartheta \lg \frac{P_2}{P_1} = \vartheta \lg \frac{C_1}{C_2} + K,$$

где $\vartheta = \frac{2{,}3RT}{n \cdot F}$; P_1 и P_2 — электролитические упругости растворения металла M в I и II фазах, а C_1 и C_2 — активности ионов металла M в I и II фазах.

Для цепи с двумя подобными фазовыми границами, построенной по типу:

I фаза	II фаза		I фаза
C_1	C_3	C_4	C_2
ε_1	ε_3	ε_2	

имеем: $\pi = \vartheta \lg \frac{C_1 \cdot C_4}{C_2 \cdot C_3}$ (если пренебречь диффузионным потенциалом ε_3) Для случая $C_3 = C_4$, т. е. когда активность $M^{\cdot}$ во II фазе у границы с I фазой не зависит от активности ионов $M^{\cdot}$ в I фазе, получается электродвижущая сила, равная электродвижущей силе, соответствующей концентрационной цепи $\pi = \vartheta \lg \frac{C_1}{C_2}$. Габер и Клеменсевич (Haber u. Klemensiewicz) (1) показали, что подобный случай имеет место в стекле по отношению к ионам водорода (или гидроксила). Поэтому подобные цепи могут быть употребляемы для определения pH водных растворов. При этом составляется цепь типа:

Раствор с неизвестной концентрацией ионов $H^{\cdot} = h$	Стекло $h^1 \quad h^1$	Раствор известной концентрации ионов $H^{\cdot} = h_0$

Э.-д.с. такой цепи $\pi = \vartheta \lg \frac{h_0}{h}$ и, следовательно, $\mathrm{pH} = \frac{\pi}{\vartheta} + \mathrm{pH_0}$.

Дальнейшие исследования показали, что при этом громадную роль играют состав стекла и его толщина. Работами Юза (3) и особенно Мак Иннеса и Доля (4,5) установлено, что наилучший состав стекла для этой цели: 72% SiO_2; 6% CaO; 22% Na_2O. Этот состав близок к минимальной температуре плавления на диаграмме плавкости системы SiO_2 — — CaO — Na_2O. Другие стекла дают более или менее сильные отклонения от тех условий, при которых приложимо уравнение концентрационной цепи к $H^{\cdot}$-ионам. В частности примесь Al_2O_3 и B_2O_3 значительно ухудшает свойства стекла, уменьшая э.-д.с. по сравнению с требуемой теорией. Увеличение толщины стеклянной перепонки также ведет к уменьшению э.-д.с. цепи.

Габер применял такое устройство стеклянного электрода (рис. 1): на конце стеклянной трубки выдувался весьма тонкостенный шарик. Внутрь такой колбочки наливался какой-нибудь водный раствор (напр., HCl) и в него погружалась платиновая проволочка. Снаряженная таким образом колбочка является водородным электродом, который при погружении в раствор определенной концентрации ионов водорода дает против каломелевого электрода вполне определенную э.-д.с.

Толщина стеклянной перепонки в его опытах была порядка 60—100 μ. Стекло, применявшееся им, было обыкновенное легкоплавкое тюрингенское стекло. Подобного устройства электроды применялись во всех работах до недавнего времени. Юз (3) улучшил этот электрод, указав значительно лучшие сорта стекол и применив каломелевый электрод с соля-

ной кислотой внутри стеклянной колбочки. Существенное усовершенствование было введено Мак Иннесом и Долем ([4,5]), которые изменили самый способ изготовления электрода и еще несколько улучшили состав стекла. Этот состав и указан выше как наилучший. В высшей степени остроумный способ изготовления тончайших и в то же время прочных стеклянных перепонок, предложенный ими, в несколько видоизмененной форме описан ниже.

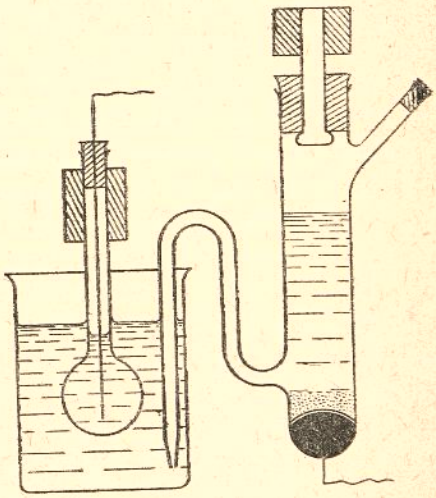


Рис. 1. Схема стеклянного электрода Габера.

Толщина приготовленных по их способу стеклянных пленок около 1 μ. Соответственно с малой толщиной эти пленки обладают сравнительно очень малым сопротивлением (около 10 мегом при поперечнике в 4 *мм*), что сильно облегчает работу с ними. Кроме того, благодаря небольшой величине поверхности этого богатого щелочью стекла такие электроды можно применять в слабобуферных растворах, не боясь подщелачивания.

Что касается механизма действия стеклянного электрода, то еще Габер и Клеменсевич ([1]) предположили, что постоянство концентраций $H^{\cdot}$ поддерживается в стекле благодаря диссоциации находящихся в нем вследствие набухания следов воды. Наличие такой воды в стекле было между прочим доказано Фрэзером, Патриком и Смитом (Fraser, Patrick, Smith). ([6])

Юз ([3]) дополнил эту теорию, указав, что постоянство концентраций $H^{\cdot}$ в стекле поддерживается буферной системой Na_2SiO_3—SiO_2. Подтверждение этого предположения Юз находит в том обстоятельстве, что первая (кажущаяся) константа диссоциации H_2SiO_3 приблизительно $= 10^{-9}$ и при pH несколько выше 9 начинаются отступления от линейной зависимости π от pH-раствора, благодаря уменьшению буферного действия стекла. При pH около 13 наступает полное искажение действия электрода, что и согласуется, видимо, с тем обстоятельством, что вторая константа диссоциации H_2SiO_3 лежит около 10^{-13}.

Иной механизм (адсорбция, Austausch) предположен Горовицем и Шиллером (Horowitz, Schiller) ([7]). Однако, повидимому, предпочтение должно быть отдано взглядам Габера-Юза по крайней мере для стекол, содержащих большое количество щелочей.

Сравнительно высокое сопротивление стекла вынуждает применять при работе со стеклянным электродом электрометр. При этом может

быть употреблен любой электрометр, обладающий достаточной чувствительностью (квадрантный, Комптона, бинатный, Линдемана, струнный, Перукка). Наилучшим в настоящее время, повидимому, является электрометр Линдемана (Lindemann). Были также попытки применить потенциометр с катодными лампами, однако даже такой поборник их, как Мак Иннес, говорит, что работать с электрометром Комптона более удобно.

II

Устройство нашего прибора (рис. 2)

Электроды мы изготовляли по способу Мак Иннеса и Доля, причем применили стекло, рекомендованное Юзом (72% SiO_2; 8% CaO; 20%

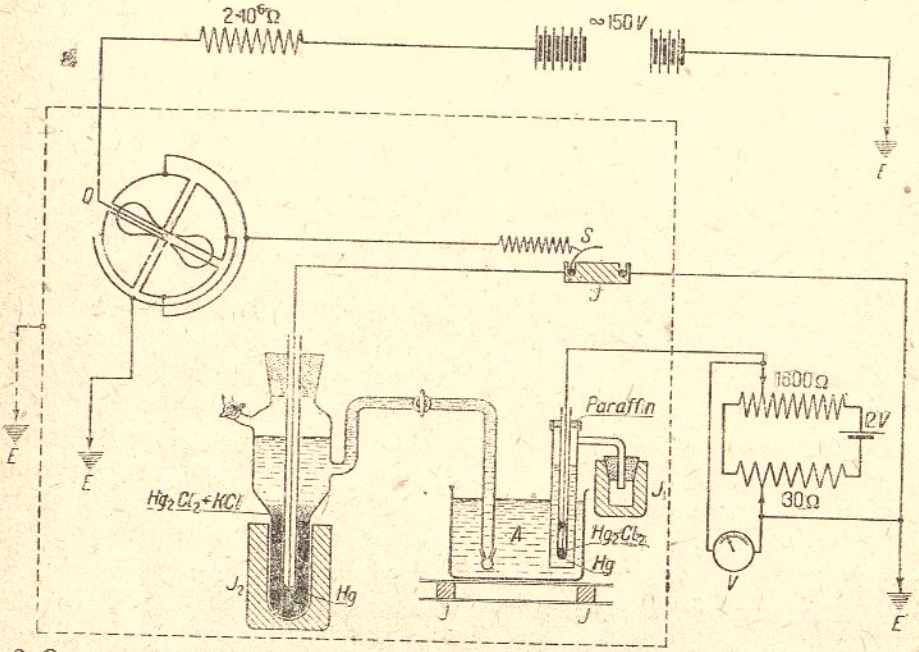


Рис. 2. Q — квадрантный электрометр; E — заземление; V — вольтметр; S — переключатель для присоединения одной пары квадрантов к каломелевому электроду или к земле; I — изоляторы; I_1 — изолирующий держатель для стеклянного электрода; I_2 — то же для каломелевого электрода; A — исследуемый раствор.

Na_2O).[1] Это стекло мы имели возможность приготовить в лаборатории оптического стекла Государственного Оптического Института,[2] благодаря любезности проф. И. В. Гребенщикова, который кроме, того, личным участием обеспечил успешное изготовление этого стекла. За все это мы выражаем ему крайнюю признательность.

[1] Вторая работа Мак Иннеса тогда еще не была опубликована.

[2] Анализ сваренного стекла дал: SiO_2 — 71,59%; Na_2O — 19,66%; CaO — 8,00%; Al_2O_3 — 0,83%. Итого . . . . . 100,08%.

Mg, K — нет; Fe — следы: Al_2O_3 попал из шамотного тигля при варке.

Сваренное нами специальное стекло ради удобства последующей работы с ним было вытянуто в стеклянные палочки толщиной в 3 – 8 *мм*. Из этого стекла электроды готовились следующим образом. Бралась трубка иенского тугоплавкого стекла с внутренним просветом в 7-8 *мм* и на один из концов ее в пламени паяльной лампы наплавлялся кусочек нашего стекла. Вытянутое, как было выше замечено, в палочки стекло чрезвычайно ускоряет и упрощает эту часть работы. Из наплавленного таким образом стекла выдувался тонкостенный шар (неправильной формы), окрашенный в радужные цвета или дающий ясные интерференционные полосы в лучах монохроматического (натрового) света. Из изготовленного таким образом тонкостенного шара сами электроды могли быть сделаны двояко: либо так, как это рекомендует Мак Иннес, т. е. путем прикладывания стеклянной трубки к стеклянной пленке, либо с помощью придавливания этой пленки к трубке.

Первым методом работа ведется в следующем порядке. Берется кусочек трубки из обыкновенного стекла с внутренним диаметром около 8 *мм* и длиною в 10—12 *см*, и один из концов ее на паяльной лампе нагревается до темнокрасного каления. Отверстие трубки суживается при этом до 1 – 3 *мм* в диаметре. Затем нагретый конец трубочки быстро прикладывается к стенке шара. Этого бывает достаточно, чтобы тонкая пленка плотно припаялась к стенкам трубки.

Способ придавливания отличается от этого лишь тем, что здесь одновременно с прикладыванием трубочки к пленке через другой конец трубки воздух в ней слегка разрежается ртом. Второй метод дает более надежные, в смысле прочности припайки, электроды и требует меньше материала, благодаря чему можно выбрать наиболее подходящие кусочки пленки. К верхнему концу трубки припаивается сбоку согнутая стеклянная палочка, служащая для укрепления электродов в штативе.

Приготовленная таким образом трубка с припаянной на конце ее тонкой пленкой наполнялась насыщенным раствором каломели в 0,1 *н* HCl. В нее погружался каломелевый электрод типа Юза (с 0,1 *н* раствором HCl). Изготовлялся этот электрод так. Стеклянная трубочка с внутренним просветом в 1,5 – 2 *мм* и длиной 5—8 *см* заплавлялась с одного конца. На расстоянии 1,5 *см* от дна выдувалось маленькое отверстие в стенке трубки, затем платиновая проволочка примерно в 2 *см* длины, с помощью наплавленного на нее стеклянного шарика, вплавлялась в трубку так, чтобы один из концов платиновой проволочки касался дна трубки самый же спай был распол жен над отверстием в стенке (см. рис. 2). Нижняя, отделенная таким образом, часть трубки дальше приготовлялась как маленький каломелевый электрод: наливалась через боковое отверстие капелька ртути, вводилась кашица $Hg + Hg_2Cl_2$ и наливался насыщ ще ный раствор Hg_2Cl_2 в 0,1 *н* HCl, т. е. тот же раствор, которым заполнялся и стеклянный электрод. В верхнюю часть трубочки, куда вы-

ходил второй конец платиновой проволочки, наливалась капля ртути, которая служила для контакта.

Приготовленный каломелевый электрод сразу же вводился в полость стеклянного электрода и укреплялся здесь с помощью парафина.

На ручку собранного, как выше описано, стеклянного электрода надевалась резиновая пробка, с помощью которой электрод укреплялся на штативе через изоляционную прокладку, обозначенную на схеме I_1. Эта прокладка изготовлялась из двух стеклянных трубок, входивших друг в друга с зазором в 3-4 *мм* так, что наружная и внутренняя трубки не касались друг друга. Все расстояние между их стенками было заполнено изолятором (4%-ый раствор парафина в канифоли; см. Ostwald-Luther's Handbuch, стр. 424).

Укрепленный таким образом электрод погружался в стаканчик с исследуемым раствором. Сам стаканчик стоял на изоляционной прокладке, устроенной из двух стеклянных пластинок, скрепленных между собой кусочками того же изолятора в I. В стаканчик был погружен носик насыщенного каломелевого электрода. Для уменьшения диффузии KCl носик каломелевого электрода был закрыт пришлифованным колпачком. Кран на сифонной трубке при измерениях оставался закрытым. Нижний конец сосуда каломелевого электрода, заполненный ртутью, был сильно удлинен. Как это видно из схемы, каломелевый электрод был своим нижним концом опущен в изоляционный стаканчик I_2, изготовленный таким же образом, как и изолирующее укрепление для стеклянного электрода.

Э.-д.с. составленной таким образом цепи (каломелевый электрод — исследуемый раствор — стеклянный электрод) измерялась при помощи компенсационного устройства, в качестве которого у нас служили два ползунковых реостата (один примерно на 1600 Ω, другой на 30 Ω), включенные последовательно в цепь аккумулятора на 2V, как изображено на схеме. Подвижной контакт одного реостата был соединен с нашей изучаемой цепью, а движок другого был заземлен. Компенсирующая э.-д.с. измерялась нормальным вольтметром V (Universal Instr. für Gleichstrom, Hartmann und Braun), который был присоединен параллельно измеряемой цепи к подвижным контактам обоих реостатов. Точность вольтметра около ± 1-2 mV. В качестве нуль-инструмента служил квадратный электрометр Долежалека, на одну из пар квадрантов которого и подавался компенсируемый потенциал, другая пара квадрантов была заземлена, а на бисквит подавался потенциал около 150 V, взятый от батареи аккумуляторов, или сухих элементов. Бисквит соединялся с батареей через сопротивление в 2 мегома.

Наблюдение за электрометром производилось через трубу, укрепленную на расстоянии 2-3 *м* от зеркальца электрометра. Нулевое положение отмечалось при заземлении всех четырех квадрантов, что осуществлялось с помощью ртутного переключателя, сделанного на парафине. Измеряемая

цепь и электрометр были обнесены электростатической защитой (помечено на рис. 2 пунктиром), представляющей собою ящик из заземленной латунной сетки, натянутой на деревянную раму и неподвижно укрепленной на стене. Нижняя часть ящика представляла деревянную доску, покрытую станиолем, соединенным с сеткой. Все провода были соединены между собой посредством пайки.

Точность наших измерений 1-2 mV (0,02—0,03 pH). При желании она могла бы быть увеличена применением более точного потенциометра.

Электроды, изготовленные нами, оказались в большинстве случаев пригодными к употреблению сразу же после изготовления или, во всяком случае, после стояния в течение ночи в дестиллированной воде или в разбавленной HCl.

Пропаривание электродов

Габер рекомендовал подвергать изготовленные электроды вымачиванию в HCl и пропариванию водяным паром. Рабинович и Каргин [8] нашли, что пропаривание ведет к непостоянству показаний электрода, и рекомендовали только вымачивание в течение 1—1,5 недель. Наблюдение Рабиновича и Каргина относительно пропаривания вполне подтвердилось и на наших электродах: после пропаривания показания электрода непрерывно менялись то в одну, то в другую сторону.

Асимметрия

Миссис Керидж [9] открыла явление асимметрии в стеклянном электроде, которое заключается в том, что электрод показывает некоторую разность потенциалов в том случае, когда по обе стороны стеклянной перепонки находятся одинаковые растворы, или в том, что при перемене мест наружного или внутреннего растворов стеклянный электрод дает несколько различные э.-д.с. «Хорошие» стекла обычно имеют малую величину потенциала асимметрии (не многие милльвольты). Эльдер (Elder) [10] пробовал подвергать электроды продолжительному нагреванию при 120°, причем наблюдалось некоторое уменьшение потенциала асимметрии (с 5 до 3,5 mV) для хорошего стекла и увеличение для других сортов стекла (напр., 64 mV до 155 mV).

Для наших электродов мы измеряли этот потенциал асимметрии, пользуясь такой цепью:

$$\underbrace{\mathrm{Hg} \,\big|\, \begin{matrix}0{,}1\ n\ \mathrm{HCl}\\ \mathrm{Hg_2Cl_2}\end{matrix}}_{\text{внутри электрода}} \quad \text{Стекло} \quad \underbrace{\big|\, \begin{matrix}0{,}1\ n\ \mathrm{HCl}\\ \mathrm{Hg_2Cl_2}\end{matrix} \,\big|\, \mathrm{Hg}}_{\text{наружный раствор}}$$

Обычно мы получали величины этих потенциалов для различных экземпляров электродов в пределах от 6 до 10 mV, причем потенциал раствора внутри электрода был всегда, положительнее, чем потенциал раствора в наружном сосуде. В противоположность указаниям МакИннеса и

Доля [5]) величина потенциала со временем не меняется (в пределах точности наших измерений), поэтому нормальный потенциал данного экземпляра стеклянного электрода также остается неизменным во времени. Изменение температуры измерения, повидимому, очень мало сказывается на потенциале асимметрии (при 20° — 7 mV; при 10° — 6 mV). Так же мало сказывается продолжительная обработка крепкими щелочами (до обработки — 7 *mV*, после стояния в течение суток в 2 *n* NaOH — 6 mV). От диаметра стеклянных перепонок (1—4 *мм*) асимметрия тоже заметно не зависит.

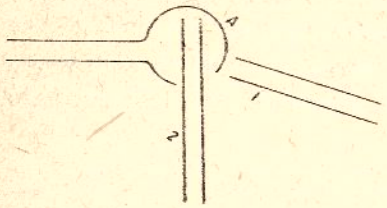


Рис. 3. Припаивание стеклянной пленки (*A*) к электроду внутренней (*2*) и наружной (*1*) стороной.

Мы сначала предполагали, что асимметрия получается благодаря разным условиям образования внутренней и наружной поверхностей при выдувании пленок. Однако электроды, приготовленные припаиванием к трубке стеклянной пленки как внутренней, так и наружной стороной (см. рис. 3), дали одинаковый и по величине и по направлению потенциал асимметрии. Потенциал асимметрии имеет одинаковую величину (и направление) также и в том случае, если при припаивании пленки к трубке создавать внутри последней ртом легкое разрежение воздуха. Поэтому следует думать, что асимметрия возникает после припаивании пленки к трубке. Это подтверждают также следующие опыты с прокаливанием электродов.

1. До прокаливания электрод дал потенциал асимметрии + 11,5 mV. После того как прогретый при 400° [1] электрод был вынут из печи и быстро охладился на холодном воздухе, он дал потенциал асимметрии + 31 mV. Очевидно, неодинаковые условия быстрого охлаждения пленки снаружи и внутри электрода (снаружи холодный воздух, внутри — горячий) вызвали разные изменения той и другой поверхностей ее. Такой же результат был получен и с другими электродами.

2. После продолжительного прогревания двух электродов и электрической муфельной печи при 370° и медленного охлаждения их внутри печи вместе с нею потенциалы асимметрии уменьшились (3 и 4 mV вместо 8 mV).

Воспроизводимость показаний электродов

Отдельные экземпляры электродов имеют разные нормальные потенциалы (вследствие разницы в асимметрии). Поэтому каждый электрод требует специальной калибровки, которая производится по буферам, проверенным по водородному электроду. Юз [3]) рекомендует при каждом измерении pH измерять также два буфера, один с несколько большим, а другой с несколько мень-

[1] Наше стекло размягчается приблизительно около 500°.

шим pH, чем pH измеряемого раствора, и находит [6] искомый pH путем интерполяции. Мак Иннес и Доль [5] показали, что при pH ниже 9,5 может применяться линейное уравнение $pH = \frac{\pi}{d} + A$. В присутствии значительных концентраций ионов натрия этот предел pH понижается.

Однако мы нашли, что для наших электродов при той точности, которой мы задавались (примерно 0,03—0,02 единицы pH), можно применять линейное уравнение приблизительно до pH = 11 в растворах, содержащих ион Na^+ в концентрации до 0,1 N. При этом температурный фактор $\frac{\Delta\pi}{\Delta pH}$ несколько отличается от теоретической величины $\frac{2{,}3RT}{F}$ и должен быть рассчитан по способу наименьших квадратов, или же величины pH должны находиться из графика $pH = f(\pi)$, полученного при калибровке электрода и представляющего собой прямую линию. Впрочем, величины температурного фактора $\left(\frac{\Delta\pi}{\Delta pH}\right)$ настолько мало отличаются от теоретического $\left(\frac{2{,}3RT}{F}\right)$ (обычно меньше 1,5%), что можно пользоваться последним и калибрировать электрод (находить его нормальный потенциал) по одному единственному буферу, лежащему в средине того интервала pH, в котором предполагаются измерения. Это несколько упрощает работу, но в то же время немного понижает точность некоторых измерений (до 0,5 pH).

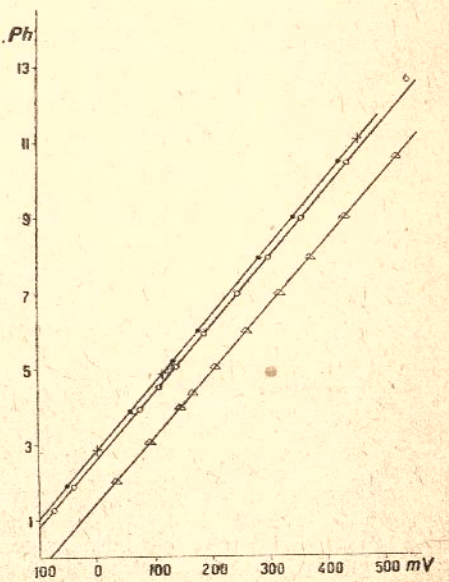


Рис. 4. Зависимость между потенциалом стеклянного электрода и величиной *Ph* раствора для трех различных электродов.

Результаты испытаний трех электродов изображены на рис. 4. По оси ординат отложен pH буферов по водородному электроду, а по оси абсцисс — потенциал цепи (порядок и устройство измеряемой цепи показаны в таблице I).

Все точки до pH = 11 включительно прекрасно ложатся на прямые. В табл. 1 сравнены для различных буферов величины pH, определенные с помощью водородного электрода ($pH_{(H_2)}$) и с помощью стеклянного электрода ($pH_{(g)}$). Под таблицами даны уравнения, рассчитанные из экспериментальных данных, по способу наименьших квадратов. Эти уравнения могут служить для вычисления pH по э.-д.с. стеклянного электрода $pH_{(g)}$. Расхождение между обоими рядами величин pH не превышают возможных ошибок измерений.

ТАБЛИЦА I

Сравнение показаний стеклянного и водородного электродов в буферных растворах

Hg	Hg_2Cl_2 KCl насыщ.	Измеряемый буфер	Стекло	HCl + KCl pH = 1,30	Hg_2Cl_2 KCl насыщ.	Hg [1]

π в mV	$pH_{(g)}$	$pH_{(H_2)}$	ΔpH	π в mV	$pH_{(g)}$	$pH_{(H_2)}$	ΔpH
34	2,04	2,01	0,03				
94	3,06	3,07	— 0,01	45	2,01	2,01	0,00
149	3,99	3 98	+ 0,01	105	3,05	3,07	+ 0,02
170	4,35	4,37	— 0,02	220	5,02	5,03	+ 0,01
210	5,03	5,03	0,00	275	5,97	5,97	0,00
263	5,94	5,97	— 0,03	333	6,97	6,98	+ 0,01
323	6,96	6,98	— 0,02	390	7,94	7,91	— 0,03
380	7,92	7,91	+ 0,01	450	8,98	8,96	— 0,02
440	8,94	8,96	— 0,02	538	10,49	10,49	0,00
533	10,52	10,49	+ 0 03	627	12,03	12,24	+ 0,21
627	12,14	12,34	+ 0,20				

(Нижняя прямая на рис. 4)
Измерено при 19°

$$pH_{(g)} = \frac{\pi}{58,8} + 1,46$$

Измерено при 18,5°

$$pH_{(g)} = \frac{\pi}{58,1} + 1,24$$

ТАБЛИЦА I (продолжение)

Hg	Hg_2Cl_2 KCl насыщ.	Измеряемый буфер	Стекло	Hg_2Cl_2 0,1 н. HCl	Hg

π в mV	$pH_{(g)}$	$pH_{(H_2)}$	ΔpH	π в mV	$pH_{(g)}$	$pH_{(H_2)}$	ΔpH
— 36	1,95	1,92	— 0,03	— 48	1,93	1,91	— 0,02
— 73	1,30	1,27	— 0,03	+ 63	3,89	3,92	+ 0,03
+ 78	3,95	3,96	+ 0,01	136	5,18	5,21	+ 0,03
111	4,53	4,56	+ 0 03	180	5,' 6	5,95	— 0,01
141	5,05	5,07	+ 0.02	291	7,92	7,91	— 0,01
192	5,94	5,95	+ 0.01	349	8,95	8,96	+ 0,01
251	6,97	6,98	+ 0,01	431	10,40	10,40	0,00
305	7,93	7,91	— 0,02				
365	8,98	8,96	— 0,02				
446	10,39	10,40	+ 0,01				

(Средняя прямая на рис. 4)
Измерено при 18,0°

$$pH = \frac{\pi}{57,1} + 2,58$$

(Верхняя прямая — на рис. 4)
Измерено при 18,0°

$$pH = \frac{\pi}{56,6} + 2,78$$

[1] Вначале мы пользовались не той схемой, которая описана выше (0,1 *н* HCl, насыщенный Hg_2Cl_2, внутри стеклянного электрода), а погружали носик второго насыщенного каломелевого электрода в жидкость, налитую внутрь стеклянного электрода.

Только для буфера с pH = 12,2 наблюдается отступление от прямой приблизительно на 7—10 mV.

Как было показано Юзом [3], для электродов типа Габера в более щелочных растворах ход кривой резко меняется: она загибается в сторону оси pH, образуя максимум электродвижущей силы.

Наши электроды (с более тонкой стеклянной перепонкой) дают приблизительно такую же картину (рис. 5).

Воспроизводимость показаний электрода великолепна и не зависит от того, в каких растворах применялся электрод до этого. В таблице 2

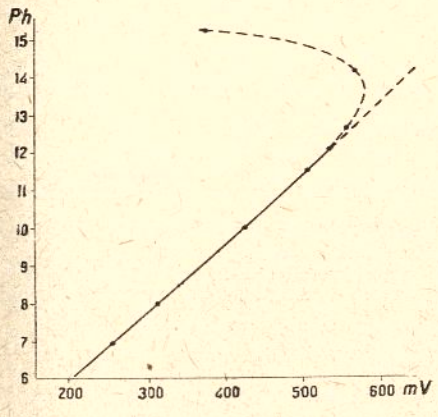


Рис. 5. Зависимость между потенциалом стеклянного электрода и величиной Ph раствора (определенной по водородному электроду) в сильно щелочной области (NaOH).

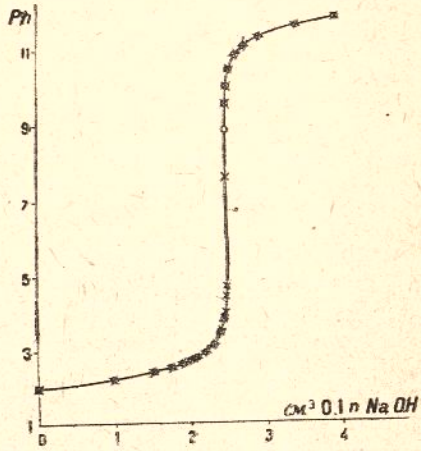


Рис. 6. Кривая титрования 25 *см*³ 0,1 *н* HCl (○ — титрование со стеклянным электродом, × — параллельное титрование с водородным электродом.

приведены результаты измерений серии буферов от pH = 2,01 до pH = = 12,34, а затем — в обратном порядке. Как видно, данные 1-го ряда совпадают с данными 2-го.

ТАБЛИЦА II

pH буфера	2,01	3,07	3,98	4,37	5,03	5,97	6,98	7,91	8,96	10,49	1234
Потенциал стеклянного электрода в *mV*	34 →	94 →	149 →	170 →	210 →	263 →	323 →	380 →	440 →	533 →	627
			149 ←				324 ←		440 ←		

$t = 19°$. Стрелки показывают последовательность измерений.

Электрод, который простоял ночь в буфере 12,2, сначала дал в буфере pH = 3,07 на несколько mV меньший потенциал, чем прежде, но после некоторого стояния в 0,1 н. HCl дал нормальное значение э.-д.с.

Даже электрод, продержанный в 10 н NaOH, возвращается к прежнему состоянию: 1) электрод в буфере 3,92 показал 72 mV; 2) то же после обработки 10 н NaOH в течение часа, потенциал установился через

2 часа — 72 mV; 3) то же, электрод простоял в 10 н NaOH 3 часа, затем в дестиллированной воде в течение ночи — 71 mV.

Этот результат является довольно неожиданным, так как следовало ожидать, что такая крепкая щелочь произведет в поверхностных слоях стекла весьма глубокие изменения, которые скажутся и на потенциале.

В заключение приведем кривую титрования HCl едким натром (рис. 6). Кружки относятся к титрованию со стеклянным электродом, а крестики — с водородным.

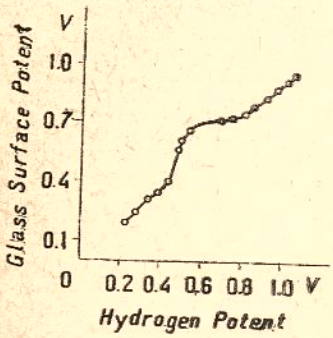


Рис. 7. Зависимость между потенциалами стеклянного и водородного электродов в небуферных растворах в присутствии KCl, полученная Юзом.

III

При исследовании стеклянного электрода мы между прочим имели в виду применение его к определению pH в почвах. Поэтому интересно было выяснить поведение стеклянного электрода при тех условиях, которые могут встречаться при изучении кислотности почв. Главные особенности, встречающиеся при этом, так же как, впрочем, и во многих других случаях следующие: 1) слабая буферность растворов, 2) возможность присутствия KCl в нормальных концентрациях, а также ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Ba^{\cdot\cdot}$, 3) присутствие золей и гелей (между прочим органических веществ, гидроокиси железа и алюминия, перекиси марганца) и некоторых ядов, отравляющих водородный электрод, 4) окислительно восстановительная среда, часто препятствующая измерению с водородным и хингидронным электродами, 5) гетерогенность растворов.

Небуферные растворы

Юз [2] в небуферных растворах в присутствии KCl получил сильные отклонения от прямолинейной зависимости между потенциалом стеклянного электрода и pH-раствора, при средних значениях pH. [1]

На рис. 7 изображена кривая, полученная Юзом при прибавлении HCl и KOH к раствору KCl.

В наших опытах мы такого отклонения не получили, как это видно из таблиц III и IV, ни в воде ни в 1н растворе KCl. Отклонения здесь не превышают ошибок измерений, которые в подобных слабобуферных растворах могут быть, конечно, гораздо больше, чем в буферах особенно для водородного электрода. В этих растворах и установка потенциала наступает медленнее: в небуферных растворах для этого требуется

[1] К сожалению, в статье Юза не имеется данных, по которым можно было бы судить, в каком именно интервале pH наступали эти отклонения. Можно полагать, что этот интервал заключается между pH 3, 5 и 9.

иногда около часа, тогда как в буферах обычно потенциал устанавливается в 5 минут.

ТАБЛИЦА III

Сравнение величин pH, определенных с водородным и со стеклянным электродами в воде, к которой прибавлено небольшое количество HCl или щелочи

Прибавлено к воде	HCl				NaOH					KOH	
pH по водородному электроду	5,72	3,84	3,71	3,35	8,13	10,60	10,78	11,95	12,95	8,85	13,00
pH по стеклянному электроду	5,80	3,87	3,71	3,33	8,17	10,60	10,77	11,80	12,44	8,82	12,82

ТАБЛИЦА IV

Сравнение pH, определенных с водородным и со стеклянным электродами в 1 n KCl к которому прибавлено небольшое количество HCl или NaOH

Прибавлено 1н KCl	HCl	Ничего	NaOH
pH по водородному электроду	3,01 3,95 6,20	6,98	7,67 8,11 9,76
pH по стеклянному электроду	2,98 3,92 6,22	6,95	7,72 8,17 9,77

Присутствие двухвалентных ионов (Ba^{++}, Ca^{++}) также не влияет на правильность показаний электрода. Так, например, при измерении одного буфера $Ba(CH_3COO)_2 - CH_3COOH$ по водородному электроду получено: pH = 4,58, а по стеклянному электроду pH = 4,56.

Растворы, содержащие золи, гидроокиси железа и органические вещества

Юз [2] нашел, что в однопроцентном растворе желатины, к которому прибавлена кислота или щелочь, получаются меньшие значения потенциалов стеклянного электрода (а следовательно и pH), чем это соответствует водородному электроду. Наши опыты не подтвердили этого наблюдения: при прибавлении HCl или NaOH к однопроцентному раствору желатины pH по стеклянному электроду получается такой же, как и по водородному электроду. На рис. 4 данные для этих растворов отмечены крестиками, которые точно ложатся на прямую, полученную при калибрировании электрода.

Можно было ожидать, что многовалентные катионы и особенно положительные золи, благодаря адсорбции их на отрицательно заряженной поверхности стекла, будут влиять на потенциал стеклянного электрода. Однако Юз (2) показал, что присутствие ионов Th^{++++} не оказывает влияния на показания стеклянного электрода.

Мы все же сочли нужным убедиться в том, что положительный золь гидроокиси железа тоже не влияет на показания электрода. Для этого мы произвели следующие опыты:

1. Был изготовлен золь гидроокиси железа, содержащий около 0,1 эквивалента железа в литре, вливанием крепкого раствора $FeCl_3$ в кипящую воду (от HCl золь не освобождался). Этот раствор по стеклян-

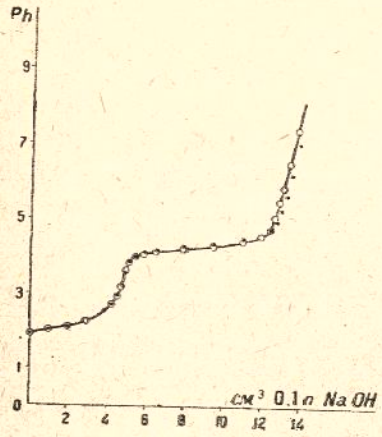


Рис. 8. Кривая титрования раствора $Al_2(SO_4)$. ○ — титрование с водородным электродом, ● — параллельное титрование со стеклянным электродом.

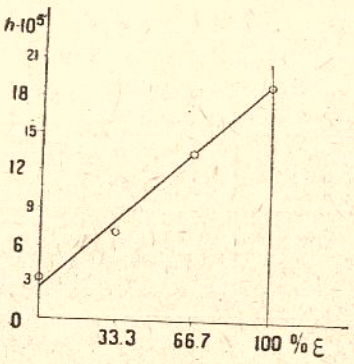


Рис. 9. Эффект Вигнера. h — активность водородных ионов в суспензии, измеренная по стеклянному электроду; ξ — относительная концентрация суспензий.

ному электроду показал pH = 1,36. Этот же раствор, разбавленный в 10 раз, показал pH = 2,32. Соответственно десятикратному разбавлению содержащейся в золе соляной кислоты величина pH изменилась почти точно на единицу.

2. Затем было взято 13,5 *см*³ буфера (ацетатного) pH = 3,96 и добавлено к нему 1,5 *см*³ железного золя, после чего стеклянный электрод дал pH = 3,72. При прибавлении к 13,5 *см*³ того же буфера 1,5 *см*³ 0,1н. HCl получилось pH = 3,70. Таким образом в буфере, содержащем золь железа, электрод дал, повидимому, правильную величину pH. Изменение pH буфера при прибавлении к нему золя, очевидно, вызвано присутствующей в золе HCl.

3. Новый стеклянный электрод при измерении в буфере показал pH = 3,96. Затем этот электрод употреблялся для измерения в первоначальном золе $Fe(OH)_3$ и в буфере, содержащем этот золь. После

этого электрод был сполоснут дестиллированной водой и при измерении в первом буфере показал ту же самую величину pH = 3,96. При таком же опыте с раствором HCl + KCl стекланный электрод дал вначале pH = 1,91 и в конце pH = 1,91.

Таким образом, несмотря на то, что на стеклянной поверхности образовалась адсорбционная пленка, показания электрода остались неизменными. Следовательно, изменения электрокинетического потенциала не сказываются на показаниях стеклянного электрода [Фройндлих и Рона].

Такой же результат получается и при измерении в растворах, содержащих $Al^{...}$. На рис. 8 приведена кривая электрометрического титрования раствора $Al_2(SO_4)_3$ 0,1н. NaOH со стеклянным электродом. Точками здесь обозначены результаты, полученные при таком же титровании с водородным электродом. Расхождения между тем и другим титрованиями не превышают расхождений между двумя паралелльными титрованиями с водородным электродом.

Гетерогенные растворы. В таких растворах (суспензии, эмульсии) при измерении pH приходится считаться с некоторыми явлениями, которые не встречаются в однородных растворах.

В замечательной работе Вигнер и Пальман доказали, что в суспензиях концентрация водородных ионов (определенная, напр., по хингидронному электроду) весьма сильно зависит от количества суспендированного вещества, и по мере оседания последнего pH остающегося раствора повышается или понижается в зависимости от природы этого вещества. При этом Вигнер показал, что активность одородных ионов h является линейной функцией от относительного содержания в жидкости суспендированного вещества ξ (в некоторых границах концентраций ξ):

$$h = k\xi + h_0$$

(h_0 — активность ионов водорода в дисперсионной среде, где $\xi = 0$).

Подобного рода зависимость была получена Вигнером и Пальманом как при измерении активности водородных ионов с помощью хингидронного и водородного электрода, так и при помощи инверзометрического метода (по скорости инверсии тростникового сахара).

Наш предварительный опыт со стеклянным электродом показал, что последний дает ту же картину в почвенных суспензиях. На рис. 9 по оси ординат отложена активность водородных ионов h, измеренная по стеклянному электроду в водной суспензии почвы (чернозем, поглощающий комплекс которого насыщен ионами водорода путем обработки его 0,5 н HCl и последующего промывания водой до удаления Cl'). По оси абсцисс отложена относительная концентрация суспензии ξ в процентах от наиболее концентрированной. Все четыре точки в преде-

лах ошибок измерения концентраций водородных ионов лежат на вигнеровской прямой.

$$h = k\xi + h_0.$$

IV

В заключение приведем несколько кривых титрования, которые могут быть точно получены только с помощью стеклянного электрода.

Бриттон ([11, 12]) получил кривые титрования солей некоторых тяжелых металлов с помощью кислородного электрода. Однако он сам указывает, что точность измерений pH с помощью кислородного электрода не превышает $\pm 0{,}5$ единиц pH. Кроме того, в отдельных случаях ошибки метода, повидимому, выходят даже далеко за этот предел.

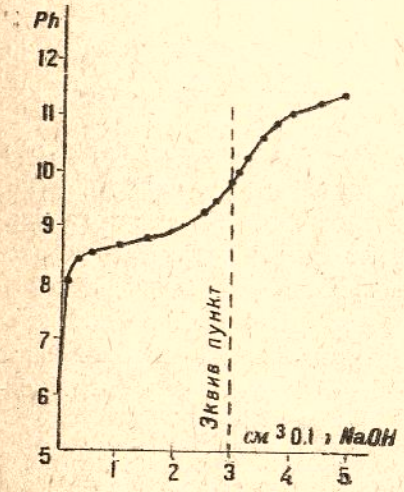


Рис. 10. Кривая титрования 100 *см*³ 0,003 *n* раствора $AgNO_3$ со стеклянным электродом.

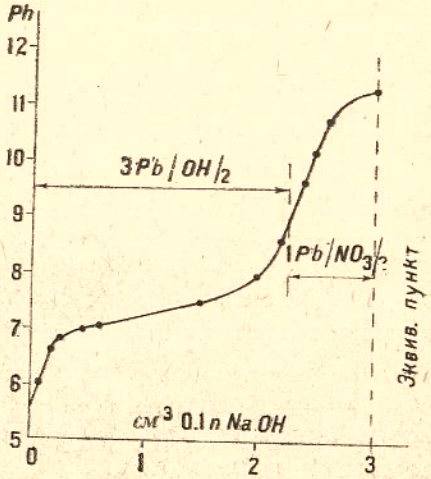


Рис. 11. Кривая титрования 50 *см*³ 0,006 *n* раствора $Pb(NO_3)_2$ со стеклянным электродом. Горизонтальные отрезки со стрелками показывают соотношение между количеством OH и NO_3 в осадке основной соли $Pb(NO^3)_2.3\,Pb(OH)_2$.

Так, при титровании раствора $AgNO_3$ едким натром он нашел, что окись серебра осаждается при pH около 6, тогда как по расчету из произведения растворимости осаждение должно происходить при pH около 9. Мы протитровали электрометрически раствор $AgNO_3$ (0,3 *мг*-эквивалента в 100 *см*³ воды) 0,1 *н.* едким натром, применив стеклянный электрод. Полученные результаты изображены на рис. 10. Осаждение окиси серебра начинается при pH около 8,5 и заканчивается около $pH = 10$. При этом перегиб кривой при 3 *см*³ совпадает с эквивалентной точкой титрования, т. е. осадок Ag_2O не содержит основной соли, как это указывает и Бриттон.

На рис. 11 и 12 представлены аналогичные кривые титрования $Pb(NO_3)_2$ и $PbCl_2$ (по 0,3 *мг*-эквивалента в 50 *см*³ воды) со стеклянным электродом. При титровании раствора $Pb(NO_3)_2$ с кислородным электродом Бриттон получил кривую, резко отличавшуюся от других крутым подъемом в области образования гидрата окиси свинца. Бриттон указывает, что при этом образуется коллоидный раствор гидроокиси свинца, но его коагуляция при дальнейшем титровании совершенно не сказалась на ходе кривой титрования.

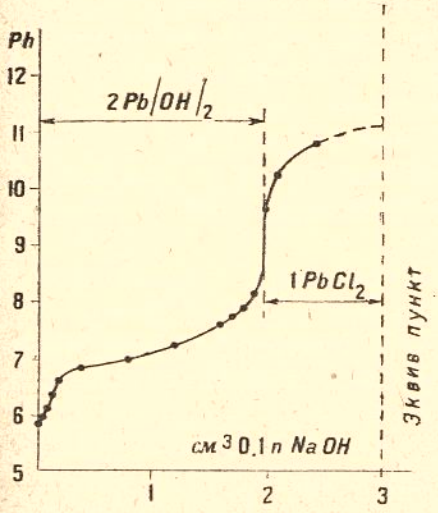


Рис. 12. Кривая титрования 50 *см*³ 0,006 *n* раствора $PbCl_2$ со стеклянным электродом. Горизонтальные отрезки со стрелками показывают соотношение между количеством OH и Cl в осадке основной соли $PbCl_2 \cdot 2\,Pb(OH)_2$.

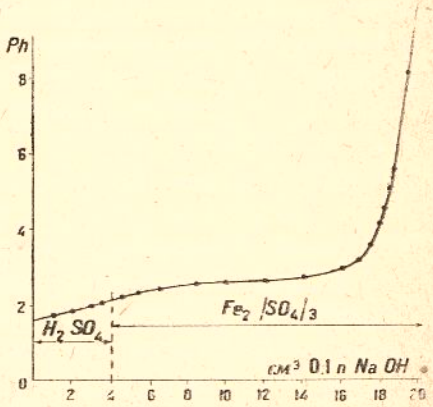


Рис. 13. Кривая титрования со стеклянным электродом 20 *см*³ раствора, содержащего 0,4 милли-эквивалента H_2SO_4 и 1,64 милли-эквивалента $Fe_2(SO_4)_3$.

Рис. 11 и 12 показывают, что ход кривых и в этом случае подобен ходу кривых титрования солей других металлов. Повидимому, кислородный электрод в опытах Бриттона исказил вид кривой.

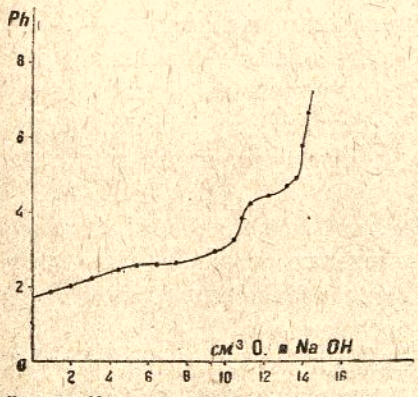


Рис 14. Кривая титрования со стеклянным электродом 20 *см*³ раствора, содержащего 0,4 милли-эквивалента H_2SO_4, 0,82 милли - эквивалента $Fe_2(SO_4)_3$ и 0,38 милли-эквивалента $Al_2(SO_4)_3$.

В согласии с Бриттоном, наши данные (рис. 11) указывают на состав осадка, близкий к $3\,Pb(OH)_2Pb(NO_3)_2$. Состав же осадка выпадающего при титровании раствора $PbCl_2$, можно выразить формулой, $2\,Pb(OH)_2 \cdot PbCl_2$. В этом случае после осаждения (при 2 *см*³) кривая поднимается значительно круче, чем при $Pb(NO_3)_2$,

что можно, вероятно, объяснить большей устойчивостью осадка хлористой основной соли свинца против действия щелочи.

Мы также изучили с помощью стеклянного электрода кривую титрования раствора $Fe_2(SO_4)_3$. Рис. 13 представляет кривую титрования 20 $см^3$ смеси H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, которая была 0,02 *н* по отношению к H_2SO_4 и 0,082 *н* по отношению к $Fe_2(SO_4)_3$. Обычного для таких смесей перегиба кривой в момент, когда оттитрована свободная кислота, здесь почти незаметно вследствие весьма сильного гидролиза сульфата железа. Это обстоятельство мешает воспользоваться (как мы сначала предполагали) методом электрометрического титрования щелочью для определения железа; можно определить лишь сумму свободной кислоты и железной соли. Впрочем, эту сумму можно определить (приблизительно) также в присутствии $Al_2(SO_4)_3$, как показывает рис. 14. Осадок гидроокиси алюминия выпадает при pH 4 — 4,5, а осадок гидроокиси железа около pH = 2,6. Последний осадок, согласно Бриттону, содержит лишь небольшое количество основной соли.

Выводы

1. Для электродов, изготовленных из специального стекла, которое рекомендует Юз (72% SiO_2, 8% CaO и 22% Na_2O), мы получили прямолинейную зависимость между показаниями водородного и стеклянного электрода до pH = 11,5 с точностью до ± 0,03 pH. В более щелочной области отступление от прямой наступает весьма резко и зависит от того, какой из щелочных ионов находится в растворе, в согласии с результатами работ Юза. Электроды, изготовленные нами методом Мак Иннесса и Доля, могли быть применяемы уже после 2 — 3-часовой обработки электрода в 0,1 *н* HCl, а часто и вовсе без всякой обработки. Постоянная э.-д.с. цепи в буферах устанавливалась в течение 5 — 15 минут. В небуферных растворах равновесие достигалось медленнее, но измерение pH по стеклянному электроду и здесь дает те же величины, что и по водородному.

2. Асимметрия стеклянного электрода, наблюдаемая нами, сохраняла постоянную величину во времени в пределах точности измерений (1 — 2 $_mV$). Асимметрия возникает при припаивании стеклянной пленки к электроду и уменьшается при отжиге последнего.

3. Воспроизводимость показаний стеклянного электрода оказалась совершенной: даже после трехчасовой обработки 30%-ым раствором NaOH электрод давал правильные показания.

4. Присутствие ионов щелочных металлов и двувалентных ионов ($Ca^{\cdot\cdot}$ и $Ba^{\cdot\cdot}$) как в буферных, так и внебуферных растворах не оказывает никакого влияния на правильность показаний стеклянного электрода.

В присутствии катионов многовалентных металлов ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$) и положительных золей (гидроокиси железа) электрод дает также правильные показания pH. 1%-ый раствор желатины в присутствии кислоты или щелочи дает одинаковый pH как по водородному, так и по стеклянному электроду.

Применение стеклянного электрода для электрометрического титрования растворов железных ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$), серебряных и свинцовых золей показывает, что кислородный электрод, применявшийся для этой цели Бриттоном, дает в этих случаях ложные показания и что единственным надежным методом здесь является стеклянный электрод.

Стеклянный электрод должен быть применяем преимущественно перед другими в гетерогенных растворах (напр., для изучения эфекта Вигнера, т. е. зависимости активности водородных ионов от количества суспендированного вещества), так как в этом случае другие методы определения активности водородных ионов обычно мало надежны.

Употребление стеклянного электрода можно рекомендовать не только в тех случаях, когда другие электроды не применимы или применимость их может вызвать сомнения, но и вообще в тех случаях, когда измеряемая величина pH не превышает: 1) 11, 5—12 в отсутствии очень больших концентраций ионов $Na^{\cdot}$ или $Li^{\cdot}$, или же 2) 9—11 при наличии значительных концентраций этих ионов.

В заключение приносим благодарность В. И. Парамоновой, которая провела электрометрическое титрование солей Ag и Pb со стеклянным электродом, а также Комитету по Химизации народного хозяйства СССР, который предоставил нам средства для выполнения этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haber und Z. Klemensiewicz. Uber electrische Phasengrenzkräfte. Z physikal. Ch, **67**, 385 (1909). 2. Hughes W. The Potential Difference Between Glass and Elecrolytes in Contact with the Glass. Journ. Amer. Chem. Soc, **44**, 2861 (1922). 3. Hughes W. On Haber's Glass Cell. Journ. Chem. Soc., London. 491 (1928). 4. Mac-Innes D. and M. Dole. Industr. and Engineer. Chem. Analyt. Ed. 1, 57 (1929). 5. Mac-Innes D. and M. Dole. The Behavior of Glass Electrodes of Different Compositions. Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 29 (1930). 6. Frazer, Patrick and Smith. Journ. Phys. Chemistry. 31, 897 (1927). 7. a. Horovitz. Zeitschr. für Physik. **15**, 369 (1923); b) Schiller. Ann. d. Physik. **74**, 105 (1924). 8. Рабинович А. и В. Каргин. О коагуляции коллоидов электролитами Ж. физ. химии, **1**, 65 (1930); Z. physikal. Ch. **A1. 43**, 21 (1929). 9. Kerridge Ph. Biochem. Journ. **19**, 611 (1905). 10. Elder L. J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3266 (1929). 11. Britton. J. Chem. Soc. (London), 2148 (1925). 12. Britton H. Hydrogen Jons. (London), 275 (1929). 13. Freundlich und Rona. Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin, 396 (1920). 14. Wiegner G. und H. Pallmann. Über Wasserstoff und Hydroxylschwarmionen um suspendierte Teilchen und dispergierte Ultranukronen. Verhandl. II. Kommissund Alkali-Subkomm. der Bodenkundl. Ges. Budapest., Teil B, 92 (1929). 15. Wiegner. Kolloid-Zeitschrift, **51**, 49 (1930). 16. Pallmann K. Kolloidchemische Beihefte. B XXX, 334 (1930).