

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

В. А. Плесков

1

В предыдущих работах, посвященных изучению электродных потенциалов в жидком аммиаке [1], гидразине [2] и безводной муравьиной кислоте [3], нами было показано, что нормальный электродный потенциал тесно связан со свойствами растворителя; величина его определяется, помимо свойств электрода, энергией сольватации потенциал-определяющего иона и может, поэтому, существенно меняться при переходе от одного растворителя к другому. Не касаясь здесь теоретической стороны вопроса, рассмотренной нами в другом месте [4], укажем лишь, что при настоящем уровне наших знаний о взаимодействии между ионом и молекулами растворителя мы лишены возможности точно вычислять энергии сольватации ионов и, следовательно, определять изменения электродных потенциалов. Поэтому особый интерес представляет их экспериментальное определение и притом в растворителях резко отличной природы, обладающих ясно выраженным специфическим стремлением к комплексообразованию, в которых можно ожидать значительных изменений в рядах напряжений.

С этой точки зрения нам представлялось интересным измерение электродных потенциалов в ацетонитриле, являющемся простейшим производным цианистого водорода. Бесспорно, что изучение электродных потенциалов в этом последнем было бы наиболее интересным, но, к сожалению, растворяющая способность жидкого HCN , особенно по отношению к солям тяжелых металлов, настолько мала, что измерения практически невозможны. С другой стороны, ацетонитрил является, как показал Науманн [5], хорошим растворителем ряда солей, причем во многих случаях имеет место ясно выраженное комплексообразование. Науманном, а также Меньшуткиным [6], Рабо [7], Камби [8], Герке [9] и другими было выделено большое число разнообразных кристаллосольватов, содержащих ацетонитрил, так что их образование надо считать характерным. С другой стороны, диэлектрическая постоянная ацетонитрила — 37,5 при 25° [10] относительно высока; как показали многочисленные измерения электропроводности, наиболее обстоятельные из которых принадлежат Вальдену [11] и Вальдену и Бирру [12], разбавленные растворы в CH_3CN достаточно хорошо ионизированы. Улих и Шпигель [13, 14] произвели потенциометрическое определение активности растворов хлористого лития и показали, что вплоть до $C=0,02\text{ N}$ она удовлетворительно подчиняется теории Дебая — Гюккеля-Бьеррума. Таким образом, для измерений электродных потенциалов ацетонитрил весьма подходящий объект. Следует указать, что за исключением измерений э.д.с. концентрационных цепей, проводившихся Каленбергом [15], Кохом [16], Мюллером, Кумпфмиллером, Пинтером и Зеебахом [17], и упомянутых уже работ Улиха и Шпигеля, потенциометрические исследования в ацетонитриле не проводились.

2. Экспериментальная часть

Растворитель. Ацетонитрил был получен путем дегидратации ацетамида фосфорным ангидридом. Этот метод был выбран нами потому, что получаемый при этом продукт свободен от метилизонитрила [18, 19]. Исходными веществами служили химически чистый ацетамид, перегонявшийся непосредственно перед употреблением, и

перегонный в токе кислорода фосфорный ангидрид. Продукт их взаимодействия отгонялся, длительное время взбалтывался с насыщенным раствором поташа и высушивался сперва твердым K_2CO_3 , а затем фосфорным ангидридом. Показателем чистоты могло служить отсутствие пожелтения осадка P_2O_5 , всегда наблюдающееся, если ацетонитрил недостаточно чист. После хранения над P_2O_5 , в течение 10—15 суток ацетонитрил подвергался тщательной фракционированной перегонке (в замкнутой аппаратуре, в условиях полного отсутствия доступа влаги), причем практически вся жидкость переходила при $81,59—81,60^\circ$ (при 760 мм). После перегонки ацетонитрил хранился в ампулах над небольшим количеством P_2O_5 ; непосредственно перед измерениями он подвергался двукратной дополнительной перегонке в вакууме. Удельная электропроводимость наших препаратов колебалась в пределах $(3—4) \cdot 10^{-8}$ ом $^{-1}$ (при 25°), что несколько ниже проводимости лучших образцов Улиха и Бирра.

Методика измерений. Для измерений были использованы та же аппаратура и методика, которые служили нам в случае гидразина и муравьиной кислоты. Единственное изменение состояло в том, что полуэлемент, в котором находились электроды, потенциал которых подлежал определению, был снабжен парой дополнительных платиновых электродов для измерения электропроводности. При их помощи контролировалась чистота растворителя, а также измерялась электропроводность растворов солей в тех случаях, когда данные о ней в литературе отсутствовали; эти измерения использовались в качестве критерия для приблизительной оценки коэффициентов активности.

Все основные измерения потенциалов проведены при $25 \pm 0,01^\circ$ С. Температурные коэффициенты э.д.с. исследуемых цепей измерялись в интервале $20—30^\circ$. Во избежание значительных ошибок, связанных с различиями коэффициентов активности, измерения проводились в $0,01$ *N* растворах, с соблюдением тех же мер предосторожности (в отношении возможного окисления электродов), как и в случае муравьиной кислоты. В большинстве случаев растворы для измерений готовились путем разведения навесок более концентрированных растворов, вводившихся в прибор в тонкостенных стеклянных ампулах, разбивавшихся после измерения собственной электропроводности растворителя. Обратимость измеряемых потенциалов всегда контролировалась при помощи кратковременной поляризации; в большинстве случаев исследовалась и концентрационная зависимость потенциалов. Как и при измерениях в $HCOOH$, нам пришлось пренебречь диффузионными потенциалами, однако характер подвижностей большинства ионов в CH_3CN таков, что связанная с этим ошибка не могла быть велика.

Определение растворимости солей. В ряде случаев данные Науманна и других исследователей были недостаточны для подбора солей, необходимых для измерений потенциалов. Поэтому нами была исследована растворимость некоторых соединений. Эти опыты не ставили своей целью получение точных количественных данных, а должны были лишь установить наличие растворимости, достаточной для измерений электродного потенциала. Они проводились путем взбалтывания небольшого количества ($0,01—0,02$ г) исследуемой соли с переменным количеством CH_3CN ; в случае необходимости насыщенный раствор отделялся от избытка соли, испарялся и остаток взвешивался. Во всех опытах обращалось особое внимание на полное исключение доступа влаги, поскольку присутствие последней могло сильно сказаться на растворимости. В табл. 1 приведены полученные нами результаты, которые можно рассматривать, как дополнение данных Науманна [5].

Таблица 1

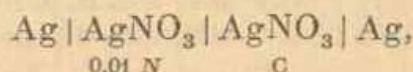
Растворимость солей в CH_3CN при 25°	
Нерастворимы:	KCl , KNO_3 , CH_3COOK , $RbSO_3NH_2$, $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $Pb(HCOO)_2$, $Pb(SO_3NH_2)_2$, $HgCl$
Мало растворимы:	$NaCl$ (следы), $NaBr$ (следы), PbJ_2 (следы), $Pb(CH_3COO)_2$ (следы), $CuCl_2$ (1 ‰), $LiCl$ (2 ‰), CsJ_2 (2 ‰)
Растворимы:	NaJ (3 ‰), Na — пикрат (10 ‰), KJ (5 ‰), PbJ (3 ‰), Rb — пикрат (8 ‰), Pb — пикрат (3 ‰), $Pb(ClO_4)_2$ (10 ‰), $CuCl$ (8 ‰), CCl_3COOH (12 ‰).

3. Результат измерений электродных потенциалов

1. Электрод сравнения. После ряда предварительных опытов, показавших устойчивость и воспроизводимость потенциала серебра в ацетонитриле, в качестве электрода сравнения был выбран $Ag/AgNO_3$ -электрод, состоявший из двух серебряных стерженьков (спектроскопически чистое серебро Хильгера) в $0,01$ *N* растворе нитрата серебра. Непосредственно перед измерениями электроды электролитически серебрились

(из раствора AgCN в KCN), хотя обычно потенциалы посеребренного и непокрывого электродов не отличались более чем на $0,2 \text{ mV}$. Нитрат серебра, употреблявшийся при опытах (препарат Кальбаума), перекристаллизовывался два раза из дважды перегнанной воды и сушился при 140° .

В табл. 2 приведены результаты измерений э.д.с. концентрационной цепи



причем в последней графе даны для сравнения, величины э.д.с., интерполированные по данным Коха [16] (следует оговориться, что результаты Коха не вполне сравнимы с нашими, поскольку он пользовался электродом сравнения с концентрацией $\text{AgNO}_3 = 0,00205 \text{ N}$). Для каждой концентрации AgNO_3 было поставлено три независимых опыта; расхождения между результатами не превышали $0,2 \text{ mV}$. В опытах Коха наблюдались гораздо большие колебания потенциала (до нескольких mV), однако измерения Коха выполнены при помощи весьма примитивной методики.

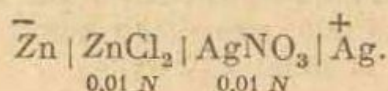
Таблица 2

С	E	E _{Кох}
0,1	-0,0425	-0,049
0,5	-0,0271	-0,030
0,005	0,0173	0,017
0,002	0,0288	0,035
0,001	0,0513	—
0,0001	0,1107	—

Изменение э.д.с. с концентрацией, даже при наибольших разбавлениях, меньше того, которое следует по уравнению Нернста (если принять во внимание, что для AgNO_3 в ацетонитриле множитель $\frac{2\sigma}{u+\sigma}$ равен 1,04).

Это свидетельствует о том, что коэффициенты активности отличны от 1, однако отступления не очень велики. Это согласуется с измерениями электропроводности, согласно которым AgNO_3 в ацетонитриле является сильным электролитом.

2. Ц и н к. Из солей цинка, могущих быть полученными в безводном состоянии, только ZnCl_2 хорошо растворим в ацетонитриле. Однако электропроводность образующихся растворов, как показали Вертиропорох и Адамс [20], относительно низка, что говорит о наличии значительной ассоциации, свойственной хлористому цинку и в других растворителях. Поэтому измерения электродного потенциала в этом случае могут рассматриваться лишь как ориентировочные. Они были проведены с цепью



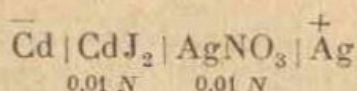
Был использован тот же препарат хлористого цинка, что и при измерениях в муравьиной кислоте; аналогичной была и подготовка цинковых электродов. Значения э.д.с. колебались в пределах $1,5 \text{ mV}$, в среднем было найдено

$$E = 0,975_4 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,0003 \text{ V}/^\circ\text{C}.$$

Для аналогичной цепи с $0,001 \text{ N}$ раствором ZnCl_2 было найдено $E = 0,989_1 \text{ V}$; изменение э.д.с. имеет, таким образом, правильный знак, но как

и следовало ожидать, оно значительно меньше, чем следует по уравнению Нернста. Несомненно, что активность хлористого цинка в ацетонитриле сильно понижена.

3. К а д м и й. Измерения были проведены с раствором CdJ_2 . Данные Коха[16] свидетельствуют о том, что, подобно хлористому цинку, иодистый кадмий является в ацетонитриле электролитом пониженной силы, так что и в этом случае значение активности несколько неопределенно. Для цепи



были получены следующие результаты:

$$E = 0,7031 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,0007 \text{ V/}^\circ\text{C}.$$

Потенциал кадмиевого электрода закономерно следует за изменением концентрации CdJ_2 , что видно из табл. 3, в которой сведены результаты измерений с различными растворами CdJ_2 .

Таблица 3

$C \text{ CdJ}_2$	E
0,01	0,7031
0,005	0,7099
0,001	0,7252
0,0005	0,7327

Иодистый кадмий, применявшийся при этих опытах, — препарат Кальбаума, высушенный в вакууме при 150° . Колебания потенциала при измерениях лежали в пределах $0,5 \text{ mV}$. Неопределенность активности CdJ_2 в ацетонитриле ограничивает, конечно, точность оценки нормального потенциала кадмия.

4. С в и н е ц. Подбор соли свинца, пригодной для измерений, доставил нам много затруднений. Первые опыты были проведены с пикратом хотя и мало, но растворимым в ацетонитриле, однако измерения давали сильно колеблющиеся результаты. После ряда опытов с другими солями мы остановились на перхлорате. Эта соль оказалась хорошо растворимой в ацетонитриле (см. табл. 1). Она была приготовлена растворением окиси свинца в избытке 20% раствора HClO_4 (оба — препараты Кальбаума); после кристаллизации перхлорат длительное время обезвоживался в высоком вакууме при $170\text{--}180^\circ$. В этих условиях не происходило заметного разложения соли (при условии применения чистых исходных продуктов), вода же удалялась полностью, что было доказано последующим анализом (определение свинца в виде PbSO_4):

найденно Pb 51,05%
следует для $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 51,02%.

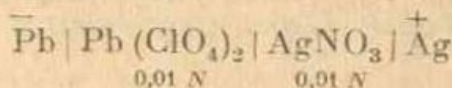
Обезвоженный перхлорат полностью растворялся в воде и раствор не содержал даже следов ионов Cl^- . Ввиду крайней гигроскопичности безводного $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ампулы с исходным раствором его готовились с соблюдением всех мер предосторожности против попадания влаги из воздуха. Измерения эквивалентной электропроводности $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ (при 25°) дали результаты, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

$C = 0,01$	0,005	0,002	0,001	0,0005 N
$\mu = 145,1$	150,4	158,6	161,7	166,1

Подвижность ClO_4^- в CH_3CN равна 104,5, подвижность Pb^{2+} — неизвестна, но ход изменения электропроводности с концентрацией доказывает, что перхлорат свинца в ацетонитриле является сильным электролитом.

При измерениях электродного потенциала применялся свинец Кальбаума, со свежей поверхностью разреза. Для цепи



в среднем было найдено:

$$E = 0,3544 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0011 \text{ V/}^\circ\text{C}.$$

Зависимость потенциала свинца от концентрации дана в табл. 5; она близка к теоретической, что свидетельствует о значительной силе $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле. Колебания потенциала не превышали 0,5 mV .

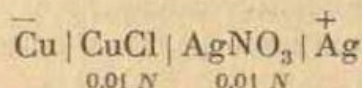
Таблица 5

C	E
0,1	0,3326
0,01	0,3544
0,005	0,3621
0,001	0,3807
0,0005	0,3898

Таблица 6

C	E
0,1	0,5392
0,01	0,6065
0,005	0,6251
0,001	0,6637
0,0001	0,7212

5. Медь. Из солей одновалентной меди в ацетонитриле хорошо растворима CuCl , с которой и были проведены измерения. При отсутствии доступа воздуха растворы были совершенно бесцветны; при попадании кислорода происходило быстрое окисление (появление зеленой окраски и выпадение осадка). Медные электроды непосредственно перед опытом покрывались слоем электролитической меди (из раствора CuSO_4), промывались водой и спиртом и сразу же переносились в прибор. Тем не менее колебания потенциала были относительно велики; для цепи



они доходили до 2 mV .

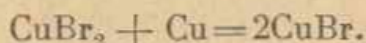
Хлористая медь была приготовлена восстановлением солянокислого раствора CuCl_2 металлической медью (все препараты Кальбаума), быстро промыта и высушена в вакууме. В среднем было найдено

$$E = 0,6065 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0004 \text{ V/}^\circ\text{C}.$$

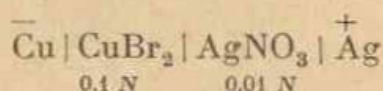
Зависимость потенциала от концентрации хлористой меди дана в табл. 6. Измерения электропроводности не были проведены, однако характер концентрационной зависимости потенциала свидетельствует о том, что CuCl в ацетонитриле является сильным электролитом.

Из солей двухвалентной меди CuCl_2 плохо растворима, но CuBr_2 растворима хорошо, она и была выбрана для измерений. Однако опыты при 25° дали весьма колеблющиеся результаты, причем было обнаружено,

что зеленовато-бурые растворы CuBr_2 при соприкосновении с медными электродами быстро светлеют и через 20—30 мин. полностью обесцвечиваются; одновременно наблюдается выпадение белого осадка. Проверка показала, что в ацетонитриле между CuBr_2 и металлической медью происходит реакция



При понижении температуры до -40° скорость восстановления CuBr_2 резко замедляется, и это дало возможность измерения потенциала меди по отношению к ионам Cu^{++} ; удовлетворительные результаты были получены, однако, лишь для более концентрированных растворов. Для цепи

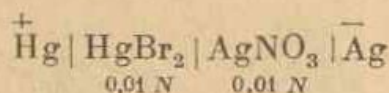


при $-40,0^\circ$ (в аммиачном криостате) найдено

$$E = 0,510 \text{ V}.$$

Температурный коэффициент э.д.с. в этом случае не мог быть определен.

6. Р т у т ь. Соли одновалентной ртути в ацетонитриле практически нерастворимы, поэтому потенциал Hg/Hg^+ не мог быть измерен. Из солей двухвалентной ртути наибольшей растворимостью обладает HgCl_2 , но ввиду обычно свойственной сулеме низкой степени диссоциации измерения были проведены с растворами HgBr_2 (препарат Кальбаума). Устройство ртутного электрода — то же, что и в предыдущих работах. Э.д.с. цепи



оказалась равной

$$E = 0,0231 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0005 \text{ V}/^\circ \text{C}.$$

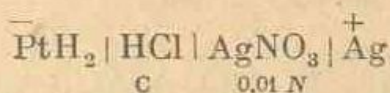
Колебания потенциала составляли около 5 mV.

Было замечено, что при длительных опытах поверхность ртути покрывается сероватой пленкой и э.д.с. начинает сильно колебаться в зависимости от скорости пропускания водорода, служившего для перемешивания раствора. Как показало исследование, это явление обязано медленно идущей реакции восстановления ионов двухвалентной ртути: при энергичном встряхивании металлической ртути с растворами HgBr или HgCl_2 в ацетонитриле образуются заметные количества HgBr или HgCl . По этой причине определения потенциала ртути в более разбавленных растворах не могли быть проведены.

7. В о д о р о д. Как и в случае других растворителей, определению потенциала водородного электрода было уделено особое внимание. Измерения были проведены в растворах HCl , причем оказалось, что обычным образом приготовленные платиновые платинированные электроды обладают очень легко устанавливающимся и воспроизводимым потенциалом; предварительная катодная поляризация, столь существенная в других растворителях, в ацетонитриле была излишней. Хлористый водород получался из химически чистых $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$, сушился концентрированной серной кислотой и перхлоратом магния, после чего поступал в заполненную сухой ртутью бюретку. Из последней отмеренное количество HCl вводилось в ацетонитрил, находившийся в водородном полуэлементе, в приборе для измерения э.д.с. Благодаря относительно большой растворимости хлористого водорода в ацетонитриле пропускание слабого тока водорода через раствор практически не изменяло концентрации HCl при $C > 0,1 \text{ N}$; при меньших концентрациях содержание HCl находилось

путем непосредственного анализа определенного объема раствора, извлеченного из прибора после опыта.

Воспроизводимость потенциала водородного электрода лежала в пределах 0,2—0,4 mV. Значения э.д.с. цепи



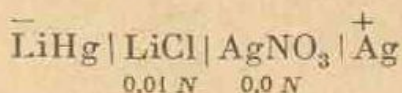
приведены в табл. 7, причем давление водорода во всех измерениях было равно 760 мм Hg.

Таблица 7

с_{HCl}	E	μ
0,5	0,1454	90,3
0,1	0,1823	110,1
0,05	0,2004	141,7
0,01	0,2324	156,5
0,005	0,2491	161,8
0,001	0,2881	178,3
0,0005	(0,3065)	182,5
0,0001	(0,3480)	190,1

В последней графе табл. 7 дана определенная нами эквивалентная электропроводность. Как видно, HCl в ацетонитриле является достаточно сильным электролитом. К сожалению, э.д.с. при $\text{с} < 0,001 \text{ N}$ не могла быть определена с достаточной степенью точности (из-за резкого возрастания сопротивления цепи), поэтому экстраполяцию для нахождения коэффициентов активности нельзя было провести, однако ход изменения потенциала с концентрацией свидетельствует о том, что в разбавленных растворах они недалеко от единицы; при $\text{с} = 0,01$ коэффициент активности может быть оценен около 0,65, что близко к величине, найденной Шпигелем и Улихом [14] для раствора LiCl той же концентрации.

8. Л и т и й. Определение потенциала лития, как и всех других щелочных металлов, было произведено при помощи амальгамного электрода, конструкция которого не отличалась от применявшегося при работе с гидразином и муравьиной кислотой. Первоначальные опыты были проведены с растворами пикратов, но было найдено, что все они реагируют с амальгамами щелочных металлов, действуя, как окислители. Поэтому измерения были проведены с растворами галогенидов. Применялись те же амальгамы, что и при измерениях в муравьиной кислоте. Как и следовало ожидать, потенциалы амальгамных электродов в CH_3CN оказались значительно более устойчивыми, чем в муравьиной кислоте, и измерения могли быть проведены в большинстве случаев с покоящейся амальгамой. Однако для лития было необходимо применение электрода переливающегося типа, со скоростью вытекания амальгамы порядка 3—5 капель в секунду, что соответствует данным Улиха и Шпигеля. Измерения были проведены с цепью

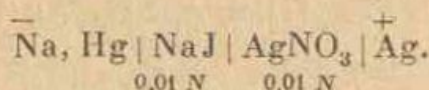


при содержании Li в амальгаме 0,035%. Воспроизводимость измерений лежала в пределах 3 mV; в среднем было найдено

$$E = 2,476 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,00075 \text{ V/}^\circ\text{C}.$$

Концентрационная зависимость потенциала не исследовалась, поскольку работа Шпигеля и Улиха доказала возможность применения Li-электрода для измерений активности в CH_3CN . Хлористый литий, применявшийся при измерениях, — препарат Де Гаена, высушенный в вакууме при 150° .

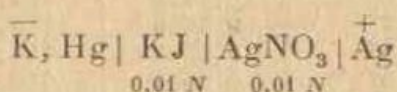
9. Натрий. Исследовалась цепь



Амальгама содержала 0,205% Na. Иодистый натрий — препарат Кальбаума, высушенный в вакууме при 150° . Значение э.д.с. колебались в пределах 0,4 mV; в среднем

$$E = 2,2592 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0007 \text{ V}/^\circ\text{C}.$$

10. Калий. Измерения э.д.с. были проведены с цепью

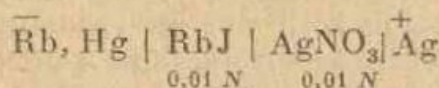


с амальгамой, содержащей 0,2216% калия. Иодистый калий — препарат Кальбаума, высушенный в вакууме над фосфорным ангидридом. Было найдено

$$E = 2,3443 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0003 \text{ V}/^\circ\text{C}.$$

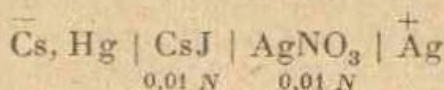
Воспроизводимость — как и в случае Na.

11. Рубидий. Амальгама содержала 0,230% Rb ($2,695 \cdot 10^{-5}$ г/экв. Rb на 1 г Hg). Иодистый рубидий, применявшийся при измерениях, — препарат Шухардта; высушенный в вакууме при 150° . Спектроскопическое исследование (любезно произведенное А. К. Русановым во Всесоюзном институте минерального сырья) показало отсутствие заметных количеств примесей других щелочных металлов. Э.д.с. цепи



была найдена равной $E = 2,3275 \text{ V}$; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0004 \text{ V}/^\circ\text{C}$. Воспроизводимость — в пределах 0,2 mV.

12. Цезий. Измерялась э.д.с. цепи



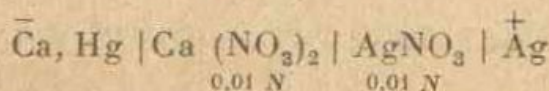
Амальгама содержала 0,2827 атомн. % цезия. Иодистый цезий — препарат Кальбаума, высушенный в вакууме при 150° . Воспроизводимость потенциала цезиевой амальгамы не уступала таковой для амальгамы рубидия.

Было найдено

$$E = 2,2723 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0003 \text{ V}/^\circ\text{C}.$$

13. Кальций. Амальгама содержала 0,0253% Ca.

Измерения проводились в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Кальбаум), высушенного в вакууме при 250° . Значения э.д.с. цепи



колебались, как и в случае Li, в пределах нескольких mV . В среднем

$$E = 2,140 \text{ V}; \quad \frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0006 \text{ V/}^\circ\text{C}.$$

4. Ряд напряжений в ацетонитриле

В табл. 8 дана сводка измеренных нами потенциалов в ацетонитриле, отнесенных к потенциалу рубидия, принятому за нуль. Как и в случае муравьиной кислоты и гидразина, нам пришлось пренебречь диффузионными потенциалами и различиями в коэффициентах активности. Первое из этих обстоятельств не могло повлечь за собой значительной ошибки, поскольку подвижности большинства ионов в CH_3CN довольно близки друг к другу. Неопределенность коэффициентов активности для таких солей, как ZnCl_2 , CdJ_2 и HgBr_2 , могла в большей степени отразиться на результатах вычисления нормальных потенциалов; мало вероятно, однако, чтобы даже в этих случаях коэффициенты активности отличались (при концентрации $0,01 \text{ N}$) более чем на один порядок, а это могло бы дать ошибку лишь на $0,02$ — $0,03 \text{ V}$.

Таблица 8

Нормальные потенциалы в ацетонитриле ($E_{\text{Rb}} = 0$)

Элемент	$E_{\text{CH}_3\text{CN}}$	$E_{\text{H}_2\text{O}}$	$E_{\text{CH}_3\text{CN}} - E_{\text{H}_2\text{O}}$
Li	-0,06	-0,09	0,03
Na	0,30	0,22	0,08
K	0,01	0,01	0
Rb	0	0	0
Cs	0,01	0	0,01
Ca	0,42	0,16	0,26
Zn	2,43	2,17	0,26
Cd	2,70	2,53	0,17
Cu/Cu ⁺	2,79	3,45	-0,66
Cu/Cu ²⁺	2,89	3,28	-0,39
Pb	3,05	2,80	0,25
H ₂	3,17	2,93	0,24
Hg/Hg ²⁺	3,42	3,79	-0,37
Ag	3,40	3,74	-0,34

Если сравнить между собой ряды напряжений в ацетонитриле и в воде, то нетрудно сделать следующие заключения:

1. Потенциалы всех щелочных металлов в обоих растворителях практически совпадают. Это совпадение, имеющее место, как мы видели, в самых разнообразных растворителях, лишний раз свидетельствует в пользу сделанного нами выбора рубидия как «нормального» элемента [4].

2. Очень характерен явственный положительный сдвиг потенциалов ряда элементов (кальция, свинца, водорода, цинка, кадмия). Если для двух последних картина несколько осложняется неопределенностью коэффициентов активности (мы уже говорили, однако, что связанные с этим ошибки едва ли могут быть очень велики), то для других элементов эти сдвиги бесспорно свидетельствуют об относительном понижении энергии сольватации их ионов в ацетонитриле. За исключением ZnCl_2 , для солей перечисленных здесь металлов не отмечено образование каких-либо кристаллосольватов с ацетонитрилом; характерна также плохая растворимость большинства их солей в CH_3CN при хорошей растворимости в воде. Что касается водорода, то ацетонитрил обладает лишь слабо выраженной

основностью и хотя и дает, как было показано Ганчем [21], солеобразные соединения с кислотами, прочность этих соединений невелика и образование их не сопровождается такими тепловыми эффектами, как, например, растворение галогидоводородов в воде. Поэтому вполне вероятно, что сродство молекулы CH_3CN к протону и энергия сольватации последнего в ацетонитриле несколько ниже, чем в воде. Оно больше, однако, у ацетонитрила, чем у муравьиной кислоты, и это естественно, если принять во внимание большую электроотрицательность азота CN -группы по сравнению с карбонильным кислородом. Вообще же по отношению ко многим ионам ацетонитрил является, судя по нашим данным, относительно плохим сольватирующим агентом.

3. Однако для ионов серебра, ртути и, особенно, меди в ацетонитриле имеет место бесспорное увеличение энергии сольватации. Характерно, что для всех них известны и весьма прочные комплексные соединения с HCN (в водных растворах). Образование весьма прочных кристалло-сольватов солей меди с CH_3CN отмечено Науманном [5], Рабо [7] и другими; взаимодействие сопровождается значительным разогреванием. Для ионов этих элементов вообще характерно образование прочных сольватов во многих растворителях, которое может быть объяснено лишь специфическим химическим взаимодействием.

Особенно велик отрицательный сдвиг потенциала Cu/Cu^+ . Как и в жидком аммиаке, он значительно больше сдвига потенциала Cu/Cu^{++} и это приводит к обратному порядку расположения их в ряду напряжений по сравнению с водой. Этим объясняется и установленный нами факт восстановления растворов солей двухвалентной меди металлической медью; различие потенциалов, однако, невелико и это делает возможным измерение потенциала Cu/Cu^{++} , правда, лишь при низкой температуре.

Наличие отрицательного сдвига потенциала меди и положительного — у потенциалов водорода и свинца приводит к тому, что в ряду напряжений в ацетонитриле медь оказывается стоящей значительно выше водорода и даже на 0,26 В отрицательнее свинца. Действительно, непосредственные опыты показали, что пластинка меди, погруженная в раствор хлористого водорода в CH_3CN , растворяется с выделением водорода; реакция облегчается при присоединении к меди полоски платины, снижающей перенапряжение водорода. С другой стороны, медная полоска, погруженная в раствор $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле, постепенно покрывается губчатым налетом кристаллов свинца. Вытеснение свинца медью было констатировано нами и в гидразине, однако в N_2H_4 потенциал водорода также сильно сдвинут в неблагоприятную сторону, вследствие чего медь не может вытеснить водород из растворов кислот в гидразине.

Мы видим, таким образом, что ряд напряжений в ацетонитриле существенно отличается не только от рядов в растворителях типа жидкого аммиака или гидразина, но и от рядов в воде и муравьиной кислоте, что лишь доказывает, насколько сильно сказываются свойства растворителя на относительной величине электродного потенциала.

Выводы

1. Ацетонитрил является растворителем с нерезко выраженным основным характером и склонностью к комплексообразованию с ионами тяжелых металлов (меди, серебра, ртути).

2. Электродные потенциалы всех щелочных металлов в ацетонитриле, как и во всех других исследованных нами растворителях, по сравнению с водой практически не изменяются.

3. У многих элементов (Ca , Zn , Cd , Pb) наблюдается сдвиг потенциала в положительную сторону, совпадающий, в общем, с понижением растворимости большинства солей этих металлов и свидетельствующий о некотором понижении энергии сольватации соответствующих ионов.

4. Положительный сдвиг потенциала водорода говорит о небольшом понижении основности ацетонитрила по сравнению с водой; величина сдвига, однако, меньше, чем в случае муравьиной кислоты, соответственно большей электроотрицательности азота CN-группы по сравнению с кислородом карбонильной кислоты.

5. Отрицательные сдвиги потенциалов серебра, ртути и меди свидетельствуют о заметном увеличении энергии сольватации их ионов в ацетонитриле, особенно значительном для ионов Cu^+ , что находится в соответствии с образованием прочных кристаллосольватов.

6. В ряду напряжений в ацетонитриле медь стоит выше водорода и свинца и способна, как показывают прямые опыты, вытеснять водород из растворов кислот и свинец из растворов его солей.

Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория неводных растворов
Москва

Поступила
23. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Плесков, Журн. физ. хим., 4, 696, 1933; 6, 1286, 1935; 9, 12, 1937; 14, 1626, 1940; 20, 163, 1946.
2. В. Плесков, Журн. физ. хим., 14, 1477, 1940.
3. В. Плесков, Журн. физ. хим., 20, 153, 1946.
4. В. Плесков, Успехи химии, 16, 254, 1947.
5. А. Науманн, Ber., 47, 247, 1914.
6. Б. Меншуткин, Изв. Петербургск. политехн. и-та, 5, 317, 1906.
7. C. Rabaut, Bull. Soc. Chim. France, 19, 786, 1898.
8. L. Cambi, Gazz. Chim. Ital., 39, 265.
9. R. Herke, Lieb. Ann., 106, 280.
10. H. Ulich, W. Nespital, Z. phys. Chem., B 16, 221, 1932.
11. P. Walden, Z. phys. Chem., 58, 505, 1906; 59, 205, 1907; Бюлл. Акад. Наук, 438, 1913.
12. P. Walden, E. Birr, Z. phys. Chem., A 144, 269, 1929.
13. H. Ulich u. G. Spiegel, Z. phys. Chem., A 177, 103, 1936.
14. G. Spiegel u. H. Ulich, Z. phys. Chem., A 178, 187, 1937.
15. L. Kahlenberg, J. Phys. Chem., 4, 709, 1900.
16. F. Koch, J. Chem. Soc., London, 647, 1927; 524, 1928.
17. R. Muller, H. Kumpfmiller, E. Pinter u. K. Pretz, Seebach, Monatsh. f. Chemie, 45, 525, 1925.
18. R. Merck, J. Verhulst, P. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belg., 42, 177, 1933.
19. A. Dansie A. Semproni, Gazz. Chim. Ital., 63, 560, 1933.
20. E. Wertyporoch u. B. Adams, Z. phys. Chem., A 168, 31, 1934.
21. A. Hantzsch, Ber., 64, 667, 1931.